

УДК 541.135.6.68

## АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА АЛЮМІНІЇ В АПРОТОННИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ НА ОСНОВІ СОЛІ ТЕТРАФТОРОБОРАТУ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЮ В АЦЕТОНІТРИЛІ

Д. Г. ГРОМАДСЬКИЙ, Ю. Ф. ФАТЄЄВ, Н. Г. СТРИЖАКОВА,  
Ю. А. МАЛЄТІН

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"*

Вивчено анодні процеси на алюмінії, який застосовують як колектор струму в конденсаторах подвійного електричного шару в 0,1 М розчині тетрафтороборату тетраетиламонію в ацетонітрилі для виявлення його корозійної тривкості. Показано, що алюміній може анодно розчинятися в апротонному електроліті суперконденсатора з утворенням на його поверхні струмопровідних плівок.

**Ключові слова:** суперконденсатор, апротонний електроліт, анодне розчинення алюмінію, активація поверхні, оксидна плівка, антикорозійні покриття.

Останнім часом зацікавилися системами, що здатні накопичувати й видавати енергію впродовж короткого проміжку часу. Зокрема, електрохімічними конденсаторами подвійного електричного шару (суперконденсатори або іоністори). Суперконденсатор – це принципово новий тип електрохімічного конденсатора великої питомої ємності, що може досягати десяти й більше  $F/cm^3$ . Хоча за накопиченою енергією ці пристрої все ж поступаються сучасним акумуляторам, але за питомою потужністю переважають їх як мінімум на порядок. І це при ККД 95%! Ще одна суттєва їх перевага – велика кількість циклів заряд/розряд, що досягає сотень тисяч. Тому зараз ці системи все частіше застосовують в імпульсних джерелах живлення різного призначення, побутовій техніці, гібридних автомобілях, мікросупутниках тощо.

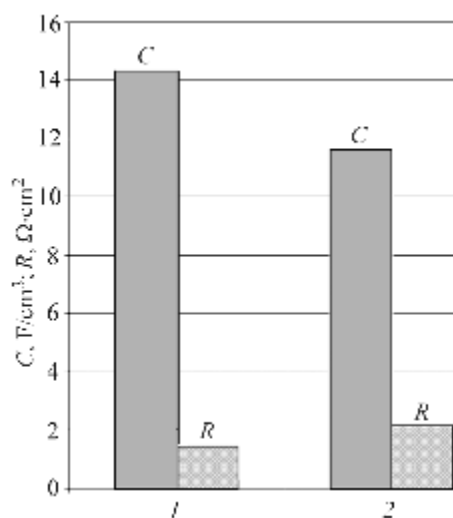
Використання апротонних електролітів для електрохімічних конденсаторів подвійного шару має низку переваг, насамперед, через збільшення робочої напруги, обумовлене розширенням діапазону їх електрохімічної стабільності. А оскільки накопичена енергія збільшується пропорційно квадрату напруги та ємності, це є суттєвою перевагою порівняно з водними системами. Найдоцільнішими іоногенними складниками в електролітах є тетраалкіламонійні солі, яким властиві добра розчинність у неводних розчинниках і досить висока електропровідність (близько 0,055 S/cm при 25°C для розчинів в ацетонітрилі) [1]. Як електроди в суперконденсаторах застосовують нанопоруваті вугільні матеріали як природного, так і штучного походження, що нанесені на алюмінієву підложку.

**Постава задачі та метод досліджень.** Однією з умов вдалого застосування суперконденсатора є стабільність його параметрів у часі та з кількістю циклів заряд/розряд. Іноді за тривалого циклування можлива значна деградація параметрів (рис. 1), й навіть розгерметизація корпусу в зоні анодного струмовиводу, причому суттєво ці процеси пришвидшуються за циклування або потенціостатування іоністора при підвищених температурах (+40...+70°C).

*Контактна особа:* Д. Г. ГРОМАДСЬКИЙ, e-mail: [d.gromadskyi@gmail.com](mailto:d.gromadskyi@gmail.com)

Рис. 1. Деградація основних параметрів макета суперконденсатора під час розряду з 2,7 до 1,35 V сталим струмом 1 А до (1) і після (2) “термотренування” (витримування за потенціалу 2,7 V та при 60°C, 8 h).

Fig. 1. Degradation of performance parameters of supercapacitor under discharge from 2.7 to 1.35 V by a constant current of 1 A before (1) and after (2) “thermo-training” (holding at of 2.7 V and at 60°C, 8 h).



Якщо електрохімічну систему поляризований електрод–електроліт дослідники вивчають досить прискіпливо, то про стабільність колектора струму в апротонному електроліті інформації недостатньо. Встановлено [2, 3], що алюміній може кородувати анодно в деяких іонних рідинах, а також у розчинах з роданід-іонами [2, 3]. Усвідомлення механізму таких процесів необхідно для оптимізації параметрів суперконденсатора та поліпшення його питомих характеристик.

Анодні процеси на алюмінієвому електроді вивчали методом циклічної вольтамперометрії. Випробовували в атмосфері аргону в триелектродній комірці, з'єднаній з потенціостатом ПІ-50.1 та персональним комп'ютером. За електроліт брали 0,1 М розчин тетрафтороборату тетраетиламонію в ацетонітрилі з вмістом води не більше 0,004%, оскільки саме так вдається досягти значень “електрохімічного вікна” (діапазон електрохімічної стабільності) порядку 3,0 V (рис. 2). Під час з'ясування розміру електрохімічного вікна електроліту робочим електродом був полірований скловугільний стрижень площею 0,314 cm<sup>2</sup>, а для вивчення анодних процесів на алюмінії – алюмінієва фольга площею 1 cm<sup>2</sup> і товщиною 20 μm (99,7% Al). Протиелектродом була активована вуглетканина, закріплена на платиновому дроті, причому площа протиелектрода набагато перевищувала площу робочого. Електродом порівняння слугував хлоросрібляний електрод, з'єднаний з робочим електролітом через сільовий місток у розчині ацетонітрилу. Потенціал електрода порівняння коректували відносно пари Fc<sup>+</sup>/Fc [4].

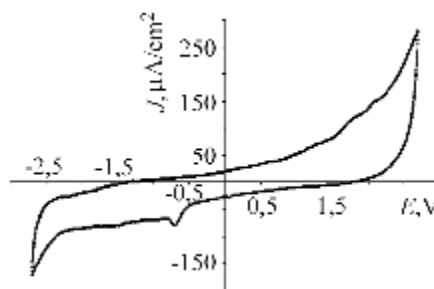


Рис. 2. Циклічна вольтамперограма 0,1 М розчину Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонітрилі на скловугільному електроді зі швидкістю розгорнення потенціалу 10 mV/s.

Fig. 2. Cyclic voltammetry of 0.1 M solution based on Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> salt in acetonitrile on GC electrode with scanning rate 10 mV/s.

Потрібно зауважити, що потенціал розімкнутого ланцюга ( $E_{OC}$ ) алюмінію в розчинах дуже нестабільний і може змінюватися в діапазоні  $-2,55 \dots -1,35$  V відносно пари Ag<sup>+</sup>/Ag. Аналогічні дані наведено в праці [5], де вказані зміни  $E_{OC}$  алюмінієвого електрода в межах  $+0,5 \dots +2,5$  V відносно пари Li<sup>+</sup>/Li (або  $-2,42 \dots -0,42$  V відносно пари Ag<sup>+</sup>/Ag). Величина  $E_{OC}$  суттєво залежить від стану поверхні алюмінію та її забрудненості. Тому під час експерименту ви-

бирали початковий потенціал, за якого в системі практично не протікає струм або його значення мінімальне.

**Результати та їх обговорення.** Виявлено (рис. 3), що за прямого ходу за потенціалу більшого за +1,5 V (перший і другий цикли) і +0,6 V (третій і четвертий) внаслідок розкладу електроліту починає стрімко зростати анодний струм. Це підтверджує циклічна вольтамперограма, знята на інертному скло-вугільному електроді, де зафіксовано активний розклад електроліту вже за потенціалу +1,8 V (рис. 2). Під час зворотного ходу на циклічних вольтамперограмах з'являється анодний струм, значення якого зростає зі збільшенням номера циклу. На поляризаційних кривих є дві області його зростання, пікам яких відповідають потенціали +0,3 та +0,7 V (для четвертого циклу). Такий характер зміни струму дає можливість припустити, що під час анодної поляризації на поверхні алюмінію утворюються продукти його розчинення, що мають електропровідні властивості, і які з часом накопичуються на поверхні металу. Для алюмінію швидкість його анодного розчинення є швидкістю корозії.

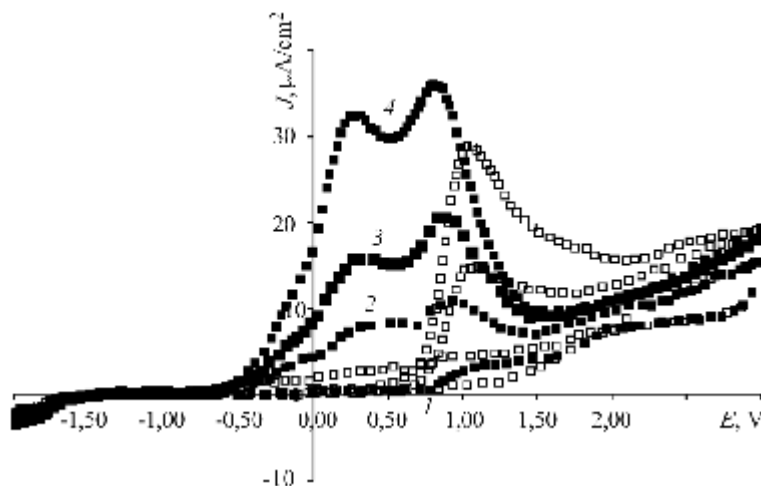


Рис. 3. Циклічна вольтамперограма 0,1 М розчину  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі на Al електроді зі швидкістю розгорнення потенціалу 10 мВ/с: 1–4 – номер циклу; £ – прямий хід, С – зворотний.

Fig. 3. Cyclic voltammetry of 0.1 M solution based on  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  salt in acetonitrile on Al electrode with scanning rate 10 mV/s: 1–4 – cycle number; £ – forward scan, С – back.

Також зняли циклічні вольтамперограми на трьохалюмінієвих електродах, поступово збільшуючи область анодної поляризації (рис. 4). Під час циклування в діапазоні потенціалів  $-1,0 \dots +1,0$  V за зворотного ходу анодного струму нема, а з розширенням області потенціалів до +1,5 V він з'являється. Тобто для формування плівки необхідна активація поверхні алюмінію. Згідно з експериментальними даними [6], активації Al можна досягти його взаємодією з іонами фтору, а об'ємний катіон у молекулі фториду тетраетиламонію сприяє утворенню комплексного аніона  $\text{AlF}_4^-$ . Для виявлення природи продуктів корозії зняли циклічні вольтамперограми за різної швидкості розгорнення потенціалу (рис. 5). З'ясувалось, що на них кількість піків анодного струму збільшується за зворотного ходу (для 5 мВ/с – 4 піки, для 50 мВ/с – 2 піки). Основні області зростання анодного струму під час катодної поляризації такі: I – діапазон потенціалів +0,3...+0,8 V; II – +1,2...+1,6 V.

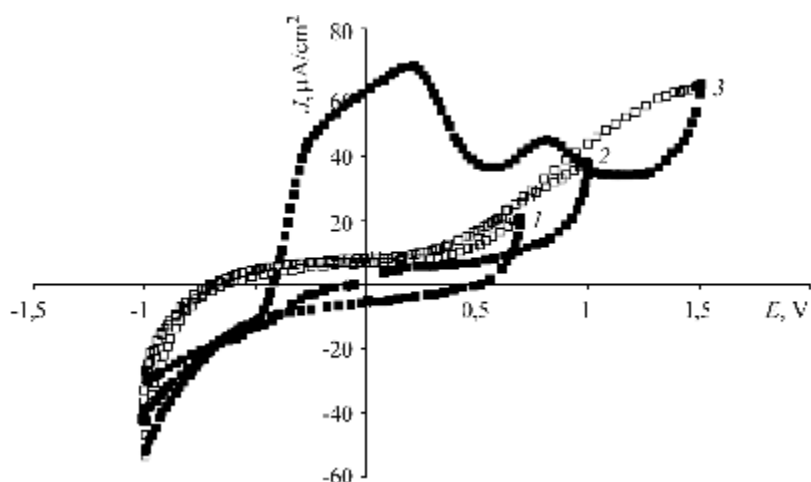


Рис. 4. Циклічна вольтамперограма 0,1 М розчину  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі на Al електродах зі швидкістю розгорнення потенціалу 10 мВ/с за поступового збільшення області анодної поляризації: 1 – діапазон потенціалів  $-1,0 \dots +0,7$  В; 2 –  $-1,0 \dots +1,0$  В; 3 –  $-1,0 \dots +1,5$  В; ♠ – прямий хід, ◻ – зворотний.

Fig. 4. Cyclic voltammetry of 0.1 M solution based on  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  salt in acetonitrile on Al electrodes with scan rate 10 mV/s at gradual increase of anodic polarization region: 1 – potential region  $-1.0 \dots +0.7$  V; 2 –  $-1.0 \dots +1.0$  V; 3 –  $-1.0 \dots +1.5$  V; ♠ – forward scan, ◻ – back.

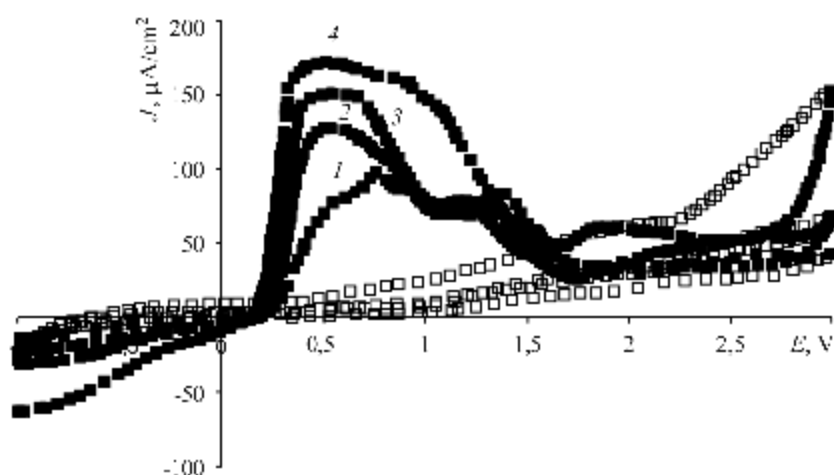


Рис. 5. Циклічна вольтамперограма 0,1 М розчину  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі на Al електродах з різною швидкістю розгорнення потенціалу: 1 – 5 мВ/с; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; ♠ – прямий хід, ◻ – зворотний.

Fig. 5. Cyclic voltammetry of 0.1 M solution based on  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  salt in acetonitrile on Al electrodes with different scanning rate: 1 – 5 mV/s; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; ♠ – forward scan, ◻ – back.

Із залежності анодного струму розчинення алюмінію від кореня квадратного швидкості розгорнення потенціалу (рис. 6) випливає, що для області I анодний струм розчинення алюмінію практично не залежить від швидкості розгорнення потенціалу, а для області II – лінійно зростає з її збільшенням. Можливо, під час формування плівки спочатку з'являються іони алюмінію  $\text{Al}^{3+}$ , які далі взаємодіють із компонентами електроліту та оксидною плівкою з поверхні. Тобто на поверхні алюмінієвого електрода формуються різні за складом плівки, швидкість утворення яких теж різна. Цей процес лімітують

розряд взаємодіючих іонів з утворенням нових сполук (для області I), а потім дифузія утворених сполук (для області II) до поверхні електрода і далі вглиб плівки. Можливий такий спрощений механізм утворення оксифторидної плівки на поверхні алюмінію:  $Al^{3+} + Al^0 + 2Al_2O_3 + 6BF_4^- \rightarrow 6AlOF + 6BF_3 + 3e$ .

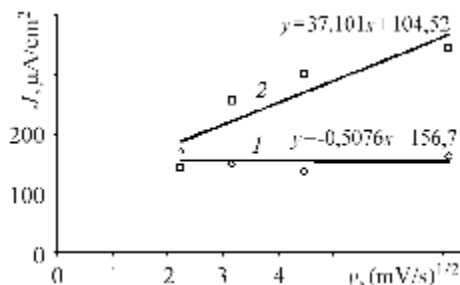
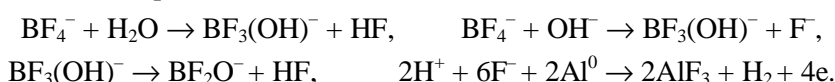


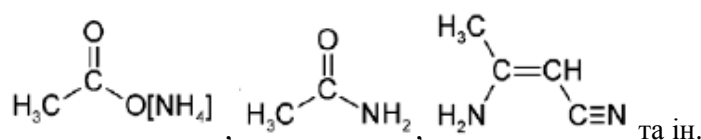
Рис. 6. Залежність анодного струму швидкості розчинення Al від кореня квадратного швидкості розгорнення потенціалу  $v$ : I – область I (+1,2...+1,6) V; 2 – область II (+0,3...+0,8) V; значки – експериментальні дані; прямі лінії – лінійна апроксимація.

Fig. 6. Dependence of the value of anodic current of Al dissolution vs. square root of scanning rate  $v$ : I – region I (+1.2...+1.6) V; 2 – region II (+0.3...+0.8) V; marks – experimental data; dotted lines – linear approximation.

Можливо, що паралельно з розчиненням алюмінію протікає гідроліз іона тетрафтороборату  $BF_4^-$  з утворенням  $HF$  і  $BFO_2^-$ , що пов'язане, напевне, з наявністю в електроліті невеликої кількості води [7]:



Наведені [8] результати вивчення продуктів реакцій, які можуть утворюватися під час експлуатації суперконденсатора при підвищених температурах. Спираючись на дані термогравіметричного, хроматомаспектроскопічного, інфрачервоного та інших методів дослідження, припускали [8] протікання реакцій гідролізу, гідрогалогенізації, димеризації, ізомеризації, електрогідроізомеризації ацетонітрилу та іоногенного складника електроліту з утворенням продуктів



Нещодавно [9] за допомогою методу імпедансної спектроскопії встановили склад продуктів корозії алюмінію в ацетонітрильному розчині тетрафтороборату тетраетиламонію:  $AlF_4$ ,  $AlF_4AlF_3(AlOF)_n^-$  та  $AlF_2O(AlOF)_n^-$ . Варто зазначити, що поверхня всіх досліджуваних зразків алюмінієвої фольги перед початком експериментів відносно гладка й без видимих дефектів. Після дослідів на ній з'явилися плями, ямки та інші ознаки пітингової корозії, які чітко фіксує мікроскоп. Причому білі плями малорозчинні в ацетонітрилі, а також погано знімаються механічним зусиллям.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що алюміній в ацетонітрильному розчині тетрафтороборату тетраетиламонію не інертний, а розчиняється анодно (кородує) з накопиченням продуктів корозії на його поверхні. Електропровідні плівки, що осаджуються під час анодної поляризації на алюмінієвому електроді, різняться як за складом, так і за швидкістю утворення, причому для протікання процесу необхідна попередня активація поверхні електрода. Наведено можливий ме-

ханізм цього процесу, а також з'ясована його лімітуюча стадія. Дані експерименту збігаються з результатами інших дослідників. Отже, для використання алюмінію в суперконденсаторах його необхідно спочатку захистити від впливу електроліту, щоб поверхня в місці контакту з ацетонітрильним розчином тетрафтороборату тетраетиламонію залишалась інертною. Потрібно підібрати антикорозійні покриття, які будуть хімічно та електрохімічно тривкі в досить агресивному апротонному електроліті суперконденсатора і при цьому матимуть гарну адгезію до алюмінію. Причому для струмовиводів такі покриття можуть бути діелектриками, а для колекторів струму необхідно, щоб вони мали добрі електропровідні властивості.

*РЕЗЮМЕ.* Изучены анодные процессы на алюминии, который применяется как коллектор тока в конденсаторах двойного электрического слоя в 0,1 М растворе тетрафторобората тетраэтиламмония в ацетонитриле для определения коррозионной устойчивости этого металла. Показано, что он может растворяться анодно в апротонном электролите суперконденсатора с образованием на его поверхности токопроводящих плёнок.

*SUMMARY.* The anodic processes on aluminium, which is used as a current collector in double layer capacitors, in 0.1 M solution of tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile for determination of corrosion stability of this metal, are investigated. It has been found that aluminium can dissolve anodically in the aprotone electrolyte of supercapacitor with formation of current-conductive films on its surface.

1. Conway B. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Kluwer Academic / Plenum New York. – 1999. – 698 p.
2. Anodic behavior of Al current collector in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)] sulfonyl] amide ionic liquid electrolytes / Chengxin Peng, Li yang, Zhengxi Zang, Kazuhiro Tachibana, Yong Yang // J. Power Sources. – 2007. – **173**. – P. 510–517.
3. Pitting corrosion studies on Al and Al–Zn alloys in SCN<sup>-</sup> solutions / Mohammed A. Amin, Sayed S. Abd El-Rehim, Essam E.F. El-Sherbini, et al. // Electrochimica Acta. – 2009. – **54**. – P. 4288–4296.
4. Скопенко В. В., Зуб В. Я. Координаційна хімія. Практикум. – К.: Київський ун-т, 2002. – С. 286–293.
5. Zhang S. S. and Jow T. R. Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery // J. Power Sources. – 2002. – **109**. – P. 458–464.
6. Исследование поверхностных характеристик при растворении алюминия во фторидсодержащих средах / Н. М. Гонтмахер, В. И. Наумов, Л. М. Астахова и др. // Электрохимия. – 1993. – **29**, № 6. – С. 791–793.
7. Toshikiko F. Reliability, performance and safety // Proc. of the 2<sup>nd</sup> Int. Symposium on Large Ultracapacitors (EDLC) Technology and Application. – May, 16–17, 2006. – P. 12–16.
8. Kurzweil P. and Chwistek M. Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products // J. Power Sources. – 2008. – **176**. – P. 555–567.
9. Kurzweil P., Chwistek M., and Gallay R. Capacitance determination and abusive aging studies of supercapacitors based on acetonitrile and ionic liquids // Proc. of the 16<sup>th</sup> Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – 2006. – P. 78–92.

Одержано 25.11.2009