

УДК 620.193.3

Е.П. Гришина, д-р техн. наук,
Н.О. Кудрякова, канд. техн. наук,
Л.М. Раменская, канд. хим. наук,
А.В. Агафонов, д-р хим. наук
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

КОРРОЗИОННАЯ СИСТЕМА АЛЮМИНИЙ - ИОНОГЕЛЬ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ионные жидкости или расплавленные при обычных температурах соли (ИЖ), благодаря своим уникальным свойствам - высокой электропроводности, широкому температурному диапазону жидкого состояния, термической устойчивости и низкой летучести, рассматриваются как перспективные электролиты инновационных электролитных систем для устройств хранения и преобразования электрической энергии – электрохимических и окисно-электролитических конденсаторов, фотогальванических и топливных ячеек, вторичных источников тока. Однако текучее состояние, в котором находятся ионные жидкости, для некоторых практических применений является нежелательным, поэтому рассматривается возможность получения и применения загущенных ионных жидкостей (ионогелей), которые сохраняли бы свойства, присущие данным материалам, и одним из направлений реализации данной задачи является включение ИЖ в неорганические пористые матрицы, в частности, в матрицу слоистых алюмосиликатов [1-4].

Помимо основных функций, возлагаемых на электролиты в перечисленных устройствах, важное практическое значение имеет коррозионная стойкость токового коллектора (обычно изготовленного из алюминия) в ионных жидкостях и композитных материалов на их основе, от которой зависит надежность и долговечность устройств. В данной работе с применением метода электрохимической импедансной спектроскопии изучено коррозионное поведение алюминия марки А99 с естественной оксидной пленкой в ионной жидкости бис(трифторметилсульфонил)имиде-1-бутил-3-метилимидазолия (BImTFSI, Aldrich, >98%, содержание примеси воды 0.035 мас. %; рис.1), а также в ионогелях на ее основе. В качестве загустителей были использованы природные слоистые алюмосиликаты – галлуазит (Halloysite nanoclay, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$,

Sigma-Aldrich) и монтмориллонит K10 (Montmorillonite K10, Acros organics, MMT K10). Значения удельной электропроводности исследуемых систем при 20 °С составляет, Ом м⁻¹: 0.335, 0.216 и 0.202 соответственно для BMImTFSI и насыщенных по ионной жидкости, седиментационно устойчивых ионогелей с галлуазитом (55 масс. % ИЖ) и MMT K10 (60 масс. % ИЖ).

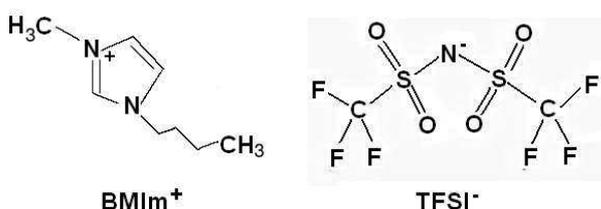


Рисунок 1 – Структурные формулы катиона и аниона ионной жидкости бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3- метилимидазолия

Измерения проводили при температуре окружающей среды (23 ± 1 °С) в коррозионной ячейке с двумя идентичными плоскими электродами с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A Impedance/Gain-Phase analyzer (Solartron analytical, Великобритания) при напряжении на электродах 10 мВ. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программного обеспечения ZPlot и ZView2. Длительность коррозионных испытаний 5 недель. Электрохимический импеданс ячейки моделировали с помощью эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ) алюминиевого оксидно-электролитического конденсатора (рис. 2 [2]), где $R_{мэп}$ – сопротивление межэлектродного промежутка (электролита), $R_{ут}$ – сопротивление утечки и $CPE_{пл}$ – элемент постоянной фазы, отражающий неидеальность емкости оксидной пленки. $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n}$, где Z_{CPE} – импеданс элемента CPE, Q – константа элемента CPE, $\omega = 2\pi f$ и f – частота переменного тока, $j^2 = -1$, n – показатель степени, при $1 \geq n \geq 0.9$ значение Q может быть приравнено к емкости C . Для исследуемых систем рассчитанные нами значения $n=0.9 \pm 0.01$, поэтому принимали $Q=C$.

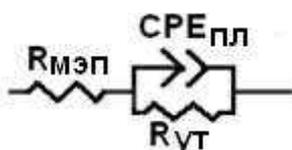


Рисунок 2 – Эквивалентная электрическая цепь коррозионной ячейки с идентичными алюминиевыми электродами с естественной оксидной пленкой

На рис.3 показаны диаграммы Найквиста для ИЖ и ионогелей с галлузитовым и монтмориллонитовым наполнителями. Очевидно, что монтмориллонит K10, в отличие от галлуазита, существенно изменяет свойства электролита, что находит отражение в форме годографа импеданса и значениях параметров эквивалентной

электрической цепи. Рассчитанные значения ЭЭЦ для начального и конечного состояния коррозионной системы приведены в таблице.

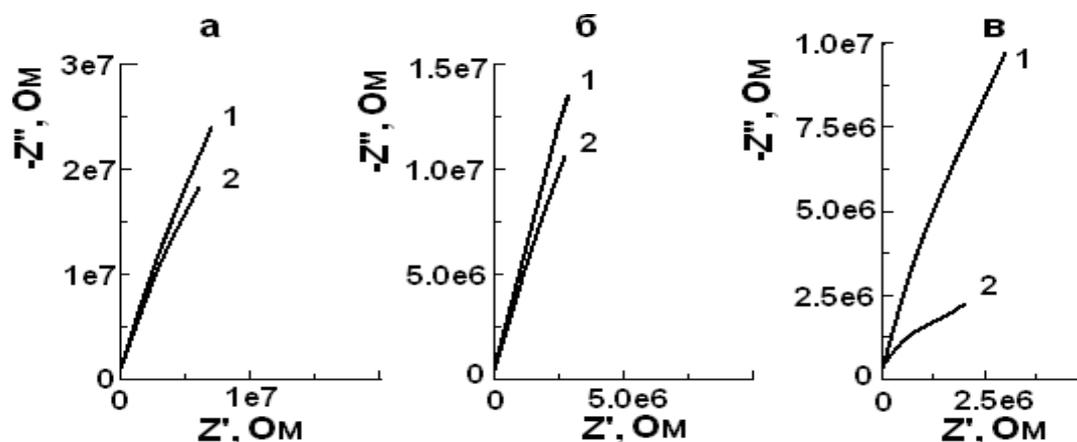


Рисунок 3 – Диаграммы Найквиста ячейки с двумя параллельными Al электродами с естественной оксидной пленкой. Электролит: BMImTFSI (а), BMImTFSI – галлуазит (б) и BMImTFSI- MMT K10 (в), время коррозионного контакта 1 сутки (1) и 35 суток (2)

Таблица 1 – Значения параметров эквивалентной электрической цепи макета конденсатора с идентичными Al электродами (в процессе хранения)

Время, дни	$R_{мэп}$, Ом см ²	$CPE-T$, мкФ см ⁻² с ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾	$CPE-P$	$R_{ут}$, МОм см ²
BMImTFSI				
1	132,5	0.66	0.90	107
35	136	0.83	0.89	84
BMImTFSI – галлуазит				
1	282	0.86	0,90	231
35	326	1,07	0.89	145
BMImTFSI – монтмориллонит K10				
1	290	1.34	0.89	342
35	283	2.99	0.89	5

Данные, приведенные в таблице, показывают, что во всех исследованных системах происходит изменение параметров металл-оксидных электродов: увеличение емкости ($CPE-T$) и снижение $R_{ут}$, что связано с процессом коррозионного взаимодействия Al электродов с электролитом. При этом ячейка с ионогелем BMImTFSI - MMT K10 показывает в 3-5 раз более интенсивное изменение этих параметров по сравнению с BMImTFSI и ионогелем BMImTFSI –

галлуазит. Установлена причина такого агрессивного коррозионного воздействия ММТ К10 на естественную оксидную пленку на алюминии, которая обусловлена особенностями взаимодействия ИЖ с бис(трифторсульфонил)имид-анионом и этого алюмосиликата.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12012_мк

ЛИТЕРАТУРА

1. Agafonov, A.V. Nanocomposites of Inorganic Oxides with Ionic Liquids. Synthesis, Properties, Application (Review) / A.V. Agafonov, E.P. Grishina // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V.64. p. 1641–1648. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130023>
2. Grishina, E.P. Composite nanomaterials based on 1-butyl-3-methylimidazolium dicianamide and clays / E.P. Grishina, L.M. Ramenskaya, N.O. Kudryakova, K.V. Vagin, A.S. Kraev, A.V. Agafonov // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. No. 5. p.p. 4387- 4398. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.050
3. Agafonov, A.V. The confinement and anion type effect on the physicochemical properties of ionic liquid/halloysite nanoclay ionogels / A.V. Agafonov, N.O. Kudryakova, L.M. Ramenskaya, E.P. Grishina // Arab. J. Chem. 2020. V.13. No. 12. p.p. 9090-9104. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.10.033
4. General Descriptions of Aluminum Electrolytic Capacitors. 1-6 Characteristics. Technical notes CAT.8101C. Nichicon Corporation.