

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО АЛЮМИНИРОВАНИЯ В КСИЛОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

О.В. Сидоренко, В.И. Ларин, Н.С. Опалева
(Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина)

Методом динамической вольтамперометрии исследовано влияние материала катода, подкисления ксилольных растворов и режима проработки их током на кинетические параметры стадийных процессов. Установлены условия электроосаждения Al-покрытий с заданными свойствами.

ксилольные растворы, электролитическое алюминирование, кинетика, стадийные процессы, механизм, технологические условия

Постановка проблемы вызвана необходимостью разработки способа электролитического алюминирования Nb и Ge в связи с нашими предложениями об использовании электролитических методов в технологии формирования полислоистых структур для получения (методом термического отжига этих структур) стабильных сверхпроводящих (при температурах жидкого гелия и водорода) слоев фазы интерметаллида типа $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ [1]. Постановка этой проблемы является актуальной в связи с невозможностью электролитического выделения алюминия из водных растворов и необходимостью проведения процесса из неводных сред. Особенностью исследований из неводных растворов является высокий уровень сложности выявления химической природы разряжающихся Al(III)-содержащих частиц, индивидуального поведения молекул неводного растворителя в растворе без тока и при электролизе. Поэтому постановка данного исследования напрямую связана с проблемами установления физико-химических свойств неводных электролитных растворов в условиях термодинамического равновесия и в условиях существенного смещения от равновесного состояния (при значительной катодной поляризации $-\Delta E_k$), что реализовано методом динамической вольтамперометрии (ДВАМ) и расчетов (по данным ДВАМ) кинетических параметров катодных реакций, на основе которых возможно сформулировать представления о природе разряжающихся частиц и механизме электродного процесса.

Анализ последних исследований и публикаций. В последние десятилетия достигнуты существенные успехи в области оптимизации состава неводных растворов электролитов алюминирования с целью нанесения Al-покрытий с заданными свойствами. Разработаны составы: эфирно-гидридных [2, 3], ком-

плексных алюминий-органических [4, 5], алкилбензолных – на основе ароматических углеводов [6, 7]. Необходимо особо отметить, что только в случае использования растворов электролитов на основе производных бензола удается реализовать технологический процесс в условиях контакта растворов с атмосферой. Наиболее изученными из группы алкилбензолных растворов алюминирования являются ксилольные растворы [8 – 10]. О межмолекулярных химических превращениях в алкилбензолных (в частности, ксилольных) электролитах алюминирования и установлении природы электроактивных частиц, участвующих в разряде на катоде, совершенно уникальная информация получена Халдеевым Г.В. и Шавкуновым С.П. с сотрудниками [11 – 13]. Авторами [11] установлены значения предельно допустимых концентраций воды ($C(H_2O) \leq 1,35$ М) в ксилольном растворе, из которого осаждается алюминий. Указывается, что процесс растворения $AlBr_3$ в $C_6H_4(CH_3)_2$ сопровождается значительными качественными изменениями состава раствора (образуется до 12 различных соединений), а при электролизе их число возрастает до 20 [14]. В процессе электролиза в результате реакции переалкилирования из $C_6H_4(CH_3)_2$ образуются толуол, псевдокумол, дурол, пренитол, бромистый метил, козаны, пентаметилбензол, 3-бром-1,2,4,5-тетраметилбензол и др. Авторы [11 – 14] предполагают, что химические превращения ароматических соединений в присутствии $AlBr_3$ приводят к образованию сесквилбромидов алюминия – CH_3AlBr_2 , $(CH_3)_2AlBr$, $(CH_3)_3Al$, которые разряжаются на катоде с более высокими значениями выхода по току. Между тем остаются неисследованными: вопросы кинетики (кинетических параметров) и представлений о механизме разряда $Al(III)$ -содержащих комплексов на Ge- и Nb-катадах; представлений о природе электроактивных частиц на различных стадиях электродного процесса, электрохимической стойкости ксилолов, о влиянии подкисления и предварительной проработки ксилольных растворов на характер изменения кинетических параметров стадийных катодных процессов.

Целью работы является установление (с помощью метода ДВАМ) влияния природы растворителя (изомеры ксилола), материала катода, подкисления ксилольных растворов и степени их предварительной проработки током (Q) на кинетические параметры стадийных катодных процессов (ток обмена- i_i^0 и коэффициент переноса- α_i), поляризацию разряда $Al(III)$ -содержащих электроактивных частиц (ΔE_k), предельные токи стадий ($i_{пред.}^I$, $i_{пред.}^{II}$), выход по току алюминия (BT_{Al}) и обобщение представлений о механизме процесса электролитического алюминирования.

Обсуждение экспериментальных данных. Метод ДВАМ реализован для снятия потенциодинамических катодных поляризационных кривых ($i_k - \Delta E_k$ – кривые) на Nb в ксилольных растворах с помощью потенциостатического комплекса П-5827. Измерения проведены в герметичной термостатиро-

ванной стеклянной цилиндрической ячейке. Все растворы электролитов алюминирования готовили из реактивов «ч.д.а.». Воспроизводимость результатов поляризационных измерений подтверждена хорошей сходимостью зависимостей $i_k - \Delta E_k$ в 5-6-ти параллельных опытах. Относительная погрешность при записи поляризационных кривых составляет 0,4%.

Количественное описание электродного процесса проводили с помощью кинетических параметров – тока обмена i^0 и коэффициента переноса α . Расчет i^0 и α производили методом графической обработки полулогарифмических зависимостей $I g i_k - \Delta E_k$ [15], поскольку изученные электродные системы характеризуются значительным отклонением от состояния равновесия ($\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta E \gg R \cdot T$). Экстраполяцией линейного участка (при $\Delta E_k = 0$) находили значение величины i^0 , а по тангенсу угла наклона (b) линейного участка определяли значение α ($\alpha = 0,059/z \cdot b$, z-заряд разряжающегося катиона).

Результаты катодной вольтамперометрии в подкисленных и неподкисленных растворах, преобразованные в полулогарифмических координатах, свидетельствуют о наличии на полулогарифмических зависимостях двух прямолинейных участков (I, II), природа которых, по нашим представлениям, связана с восстановлением молекул HBr (или протонированных молекул ксилола) (I) и разрядом Al(III)-содержащих ксилольных комплексов (II). Как видно из табл. 1, предварительное подкисление раствора и проведение процесса на инертном (Pt) электроде для растворов всех изомеров ксилолов приводит к уменьшению на I стадии i^0 до $(0,3 \div 0,5) \cdot 10^{-6}$ А/см².

Таблица 1

Значения токов обмена (i^0_k , А/см²) стадий разряда растворителя (I) и Al(III)-содержащих комплексов (II) на различных катодах из ксилольных растворов различного состава, без и с предварительной электролитической проработкой раствора током (Q)

Состав раствора (моль/л)	Катод (анод)	№ участка	Изомеры C ₈ H ₁₀			Смесь изомеров ксилола (% мас): М-65; О-30; П-5
			Орто- (О)	Мета- (М)	Пара- (П)	
2 AlBr ₃ + 0,53 HBr + 4,13 C ₈ H ₁₀ . Q = 0	Pt (Al)	I	$(0,4 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(0,3 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(0,5 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	—
		II	$(0,5 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(0,8 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(0,2 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	—
2 AlBr ₃ + 0,53 HBr + 4,13 C ₈ H ₁₀ . Q = 0	Al (Al)	I	$(0,3 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,4 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,5 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	—
		II	$(0,6 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(0,7 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(0,5 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	—
2 AlBr ₃ + C ₈ H ₁₀ . Q = 0	Al (Al)	I	$(0,25 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,25 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,35 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,28 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$
		II	$(0,3 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(0,45 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(0,35 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(0,5 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$

2 AlBr ₃ + C ₈ H ₁₀ . Q = 18·10 ³ Кл/л	Al (Al)	I	(0,3±0,02)·10 ⁻³	(0,4±0,02)·10 ⁻³	(0,3±0,02)·10 ⁻³	(0,5±0,02)·10 ⁻³
		II	(0,5±0,01)·10 ⁻²	(0,5±0,01)·10 ⁻²	(0,5±0,01)·10 ⁻²	(0,5±0,01)·10 ⁻²
2 AlBr ₃ + C ₈ H ₁₀ . Q = 36·10 ³ Кл/л	Al (Al)	I	(0,3±0,02)·10 ⁻³	(0,3±0,02)·10 ⁻³	(0,3±0,02)·10 ⁻³	(0,3±0,02)·10 ⁻³
		II	(0,4±0,01)·10 ⁻²	(0,4±0,01)·10 ⁻²	(0,4±0,01)·10 ⁻²	(0,4±0,01)·10 ⁻²

На Al-катоде величины i^0 I и II процессов увеличиваются на 3 порядка, что, по-видимому, связано с увеличением скорости достижения равновесия на Al.

На Al-катоде в неподкисленных растворах при $Q = 0$ установление равновесия (по I и II стадиям) происходит с большей скоростью ($I - i^0 = (0,15 \div 0,20) \cdot 10^{-3}$; $II - i^0 = (0,20 \div 0,30) \cdot 10^{-2}$), чем на Pt. Подобный характер изменения i^0 для I и II участков имеет место и при электролизе смеси изомеров ксилола, что свидетельствует о практическом отсутствии влияния изомерии ксиолов на прочность Al(III)-содержащих комплексов, а, следовательно, и на скорость их разряда.

На основе анализа результатов предшествующих исследований [9, 10] и наших экспериментальных данных (ДВАМ-измерений) сделан вывод, что подкисление ксилольных растворов алюминирования приводит к преимущественному выделению на катоде газообразного H₂ как вследствие разряда HBr, так и протонированных HBr молекул ксиолов. Поэтому изучение влияния предварительной электрохимической проработки растворов алюминирования с целью образования электрохимически активных комплексов, которые разряжаются при существенно меньших значениях ΔE_k , мы проводили только в неподкисленных растворах.

Результаты экспериментов показали (табл. 1), что предварительная проработка о-, м- и п- ксилольных электролитов алюминирования на Al-катоде ($Q_1=18 \cdot 10^3$ Кл/л, $Q_2=36 \cdot 10^3$ Кл/л) практически не влияет на токи обмена (i^0) I и II участков (один и тот же порядок значений), что может быть связано как с высокой коррозионной активностью продуктов электрохимического восстановления ксиолов, так и с малым торможением реакции установления стационарного электродного равновесия в прикатодном слое (для всех изомеров и их смеси).

В связи с установлением 2^x-стадийного катодного процесса исследована электрохимическая прочность $[H^+ - o-C_6H_4(CH_3)_2]$ – электрохимически активных частиц (разряд на I стадии), а также $[Al(III) - и о - C_6H_4(CH_3)_2]$ – частиц (разряд на II стадии), определяемая интервалами величин поляризации ΔE_k . Поскольку H⁺-содержащие частицы менее прочные и более подвижны, то они разряжаются в малом интервале $\Delta E_{k(I)} \approx (0,5-1,00$ В). Разряд Al(III)-содержащих ксилольных комплексов происходит при $\Delta E_k \gg \Delta E_{k(I)}$.

Представления о последовательном восстановлении на катоде частиц различной природы (I и II стадии) находят подтверждение и при снятии ДВАМ – зависимостей в непроработанных растворах электролита алюминирования на различных диапазонах тока (ДТ), но при постоянной скоро-

сти развертки $\Delta E_k / \Delta t$ (4 В/мин). Результаты обработки этих зависимостей в координатах $\lg i_k - \Delta E_k$ представлены в табл. 2 (интервалы поляризации – ΔE_k I и II стадийных процессов, $i_{\text{пред.}}^1$ – предельный ток I стадии, кинетические параметры – i°_I , i°_{II} , α_I , α_{II} стадий). Видно, что значения i°_I увеличиваются практически пропорционально кратности ДТ, а величины ΔE_k^I – возрастают с 0,5 В (ДТ=1) до 1,65 В (ДТ=40). При этом величины $i_{\text{пред.}}^1$ практически постоянны, что подтверждает наши представления о том, что с увеличением ДТ скорость процессов, формирующих ток обмена I стадии (i°_I), несколько возрастает, хотя $i_{\text{пред.}}^1 \approx \text{Const}$.

Таблица 2

Кинетические параметры стадийных катодных процессов на Al в непроработанных о-ксилольных растворах алюминирования для различных ДТ
Состав (моль/л): 2 AlBr₃ + о-C₆H₄(CH₃)₂. T(K) = 293

Кинетические характеристики	ДТ, МА			
	1	10	20	40
$i^{\circ}_I, \text{A/cm}^2$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$12,6 \cdot 10^{-5}$	$21,9 \cdot 10^{-5}$
$i^{\circ}_{II}, \text{A/cm}^2$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
α_I	0,14	0,10	0,05	0,03
α_{II}	0,02	0,004	0,002	0,002
$\Delta E_k^I, \text{В}$	0,50	0,80	1,12	1,65
$\Delta E_k^{II}, \text{В}$	>0,50	>0,80	>1,12	>1,65
$i_{\text{пред.}}^I, \text{A/cm}^2$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$
$i_{\text{пред.}}^{II}, \text{A/cm}^2$	$>5,0 \cdot 10^{-3}$	$>2,5 \cdot 10^{-2}$	$>5,0 \cdot 10^{-2}$	$>2,0 \cdot 10^{-1}$

Практическое постоянство величин i°_{II} (i°_{II} на два порядка больше значений i°_I) в области $\Delta E_k^{II} > \Delta E_k^I$ (табл. 2), а также очень малые величины α_{II} (α_{II} в среднем, меньше α_I в 10-25 раз) свидетельствуют о реализации на II стадии процесса разряда более прочных комплексов. По-видимому, это AlBr₃- и о-C₆H₄(CH₃)₂ – содержащие электрохимически активные частицы, которые еще не подверглись электрохимическим превращениям путем электролиза.

Для выяснения природы стадийных процессов в ксилольных растворах алюминирования и стабильности растворов во времени (электрохимической прочности электроактивных частиц) в работе использовали три фактора воздействия на структуру электроактивных частиц: 1) электролиз о-ксилолов (снятие ДВАМ-зависимостей в чистом растворителе и с добавкой электролита (0,05 моль/л KBr или 2 моль/л AlBr₃)); 2) предварительную электролитическую проработку растворов алюминирования; 3) снятие ДВАМ-зависимостей в растворах через определенное время при Q = Const ("старение" растворов оценивали по изменению величин ΔE_k (при $i_k = \text{Const}$) во времени).

Влияние этих факторов воздействия на процесс формирования электроактивных частиц с меньшей ΔE_k (по результатам ДВАМ-измерений) представлено на рис. 1. Прежде всего установлено, что о-ксилол даже на

ДТ=0,01 мА не восстанавливается на АI-катоде в диапазоне ΔE_k до 6 В (зависимость 1), ток электровосстановления о-С₆Н₄(СН₃)₂ равен нулю – наблюдается эффект идеальной поляризации АI-электрода. При введении симметричного 1-1-электролита – КВг на уровне максимальной растворимости (кр.2) наблюдается та же картина ($i_k=0$); концентрация электролита оказывается недостаточной для реализации процесса сольватации и механизма электропереноса сольватированных молекулами о-ксилола ионов электролита к катоду и последующего электрохимического превращения молекул неводного растворителя.

При введении в о-ксилол несимметричного 3-1-электролита (АIВг₃) в количестве 2 моль/л характер поляризационных кривых на АI-катоде коренным образом изменяется: на ДТ=10 мА регистрируются ($i_k - \Delta E_k$)-зависимости (кр. 3, рис. 1). Измерения с выдержкой растворов в течение нескольких суток в условиях контакта с атмосферой показали, что кривые сохраняют подобие: разряд АI (III)-содержащих электроактивных частиц с выделением АI из раствора без предварительной электрохимической проработки осуществляется при значительных ΔE_k ($\geq 2-3$ В).

В случае использования предварительного электролиза (Q) для генерации АI(III)-содержащих комплексов, которые разряжаются до АI при существенно меньших значениях ΔE_k , характер поляризационных кривых меняется, они становятся более крутыми: с увеличением Q параметр $i_k/\Delta E_k$ возрастает (рис. 1, кр.4-7). Другими словами, с увеличением Q существенно увеличивается (при $\Delta E_k = \text{Const}$) скорость электродного процесса.

Разряд на катоде с образованием АI происходит при существенно малых величинах ΔE_k , при этом повышается ВТ_(АI) и качество АI-покрытий.

Проработку растворов ограничили величиной $Q_{\text{max}}=38,52 \cdot 10^3$ Кл/л, а затем при Q_{max} наблюдали по ходу ($i_k - \Delta E_k$)-зависимостей изменения в растворе от времени хранения растворов и установили, что через 5-6 суток после

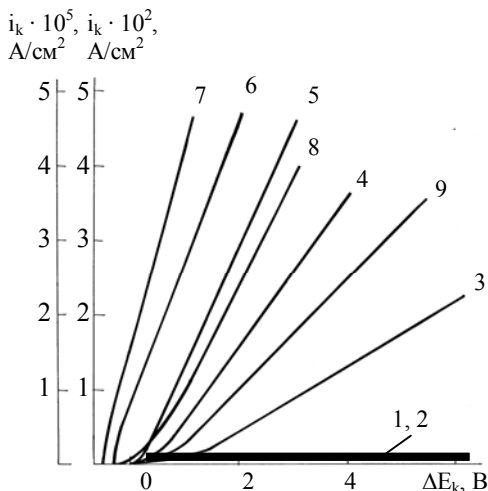


Рис. 1. ($i_k - \Delta E_k$)-зависимости АI-катада в растворах о-ксилола (добавки: КВг (моль/л): 1 – 0; 2 – 0,05; АIВг₃ (моль/л): (3 ÷ 9) – 2,0; Q (Кл/л): 1, 2, 3 – 0; 4 – $(9 \cdot 10^3)$; 5 – $(18 \cdot 10^3)$; 6, 7, 8, 9 – $38,52 \cdot 10^3$; ДТ (мА): 1, 2 – 0,01; (3 ÷ 9) – 10; анод – АI; электрод сравнения – АI; T(K) = 293; S_k = 0,2 см²

достижения Q_{\max} неожиданно начинается обратный процесс – поляризационные кривые теряют крутизну (рис. 1, кр.8-9) становятся пологими (снижается параметр $i_k/\Delta E_k$), через 10-15 суток растворы начинают расслаиваться. Мы полагаем, что с усилением обратных тенденций, сопровождающихся увеличением катодной поляризации (ΔE_k), возобладают процессы восстановления первоначальной структуры электроактивных комплексов, которые преобладают в отсутствие предварительной проработки растворов ($Q=0$).

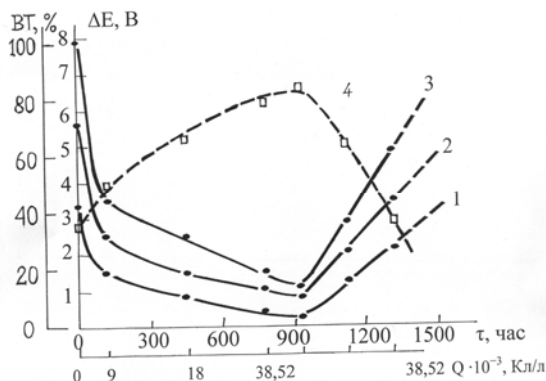


Рис. 2. Катодная поляризация (ΔE_k , В) и выход по току (ВТ, %) от количества пропущенного электричества (Q) при предварительной проработке и времени "старения" о-ксилольных растворов алюминирования (τ); плотность тока $i_k \cdot 10^2$ (А/см²): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – ВТ(%); катод, анод – Аl; $T(K)=293$; электрод сравнения – Аl

Установленные особенности в поведении растворов на Аl-катоде наиболее информативно представлены на рис. 2, из которого видно, что при $Q=38,52 \cdot 10^3$ Кл/л электроактивные Аl(III)-содержащие комплексы разряжаются при ΔE_k до

1,0 В, т.е. это комплексы с малой энергией активации (E_a), наличие которых в растворе приводит в процессе хранения (без последующей электрохимической проработки) к переходу их в формы, которые разряжаются при высоких значениях ΔE_k , и к нарастающему расслаиванию растворов. Антибатно характеру изменения ΔE_k от Q меняется величина ВТ осаждаемого металла. В области минимальных значений ΔE_k ВТ достигает максимума, а затем, по мере "старения" растворов без предварительной проработки резко снижается.

Экспериментально с помощью ДВАМ-исследований установлено, что добавки парафина действительно увеличивают ΔE_k разряда Аl(III)-содержащих электроактивных комплексов, следовательно, они адсорбируются на катоде и преобразуют микроструктуру Аl-осадка, делают ее более мелкокристаллической.

Из полулогарифмических кривых зависимостей кинетических исследований рассчитаны параметры i^0_I , i^0_{II} , α_I , α_{II} , $i^1_{\text{пред}}$ стадийных процессов разряда для различных Q , τ , [ПАВ] для ДТ: 10 и 100 мА. Результаты приведены в табл. 3 и 4.

Результаты расчетов (табл. 3) токов обмена I и II стадий в зависимости от Q и τ имеют антибатный характер изменению катодной поляризации ΔE_k

(рис. 2) – с уменьшением ΔE_k (в результате увеличения Q) токи обмена сначала растут, а с ростом времени "старения", т.е. контакта растворов с атмосферой (без дополнительной проработки) – снижаются до величин, характерных для свежеприготовленных растворов. Практически такая же тенденция изменения в зависимости от Q и τ должна быть и у $i_{\text{пред.}}^1$, что также подтверждается данными табл. 3. Характер изменения величин α_I и α_{II} свидетельствует о том, что симметрия I стадийного катодного процесса улучшается с увеличением Q (α_I растет с 0,03 до 0,17), при "старении" растворов ($Q = \text{Const}$) α_I снова снижается до 0,05; симметрия II стадийного процесса – практически не изменяется (0,003-0,005), что свидетельствует о фактической неизменности природы стадийных реакций (I и II), которая в решающей мере определяется природой электроактивных частиц; количество же их с увеличением Q должно расти, что и видно как по увеличению i_I^0 и i_{II}^0 , так и $i_{\text{пред.}}^1$.

Таблица 3

Кинетические параметры стадийных катодных процессов на Al в о-ксилольных растворах алюминирования, не содержащих ПАВ. ДТ(мА)-10

Q, Кл/л	0	9·10 ³	18·10 ³	38,52·10 ³	38,52·10 ³	38,52·10 ³	38,52·10 ³
τ , час	0	120	456	792	936	1128	1320
i_I^0 , А/см ²	0,7·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴	0,6·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴
i_{II}^0 , А/см ²	0,3·10 ⁻²	0,63·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	1,26·10 ⁻²	1,26·10 ⁻²	0,6·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²
α_I	0,03	0,06	0,10	0,17	0,16	0,08	0,05
α_{II}	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,005	0,005
$i_{\text{пред.}}^1$, А/см ²	0,63·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²

Влияние добавок ПАВ (парафина) на i_I^0 и i_{II}^0 процесса на ДТ=10 мА (при условии $Q=\text{Const}$ и $\tau=\text{Const}$) выражается неоднозначно (табл. 4), скорее – практически не проявляется, и только на ДТ=100 мА можно говорить о некотором торможении процесса разряда одностадийного процесса, поскольку разделение поляризационной кривой на I и II стадии на высокотоковом диапазоне(100 мА) произвести невозможно.

Таблица 4

Влияние ПАВ на кинетические параметры стадийных катодных процессов на Al в о-ксилольных растворах алюминирования. [Парафин] - 5 г/л

ДТ, мА	10	10	10	10	100	100
[ПАВ], г/л	0	5	0	5	0	5
Q, Кл/л	38,52·10 ³	38,52·10 ³	38,52·10 ³	38,52·10 ³	38,52·10 ³	38,52·10 ³
τ , час	1128	1128	1320	1320	1128	1128
i_I^0 , А/см ²	0,6·10 ⁻⁴	0,6·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴	-	-
i_{II}^0 , А/см ²	0,6·10 ⁻²	0,7·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²	0,7·10 ⁻²	3,0·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²
α_I	0,08	0,07	0,15	0,06	-	-
α_{II}	0,005	0,008	0,065	0,005	0,002	0,003
$i_{\text{пред.}}^1$, А/см ²	1,0·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	1,4·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²

Из этих результатов также можно сделать единственный важный вывод, что добавки парафина в предварительно проработанный раствор электролита алюминирования тормозят разряд Al(III)-содержащих комплексов, поэтому могут улучшить структуру, а следовательно и качество электролитических слоев Al.

Результаты выполненных экспериментов убедительно показывают, что решающее влияние на структуру разряжающихся Al(III)-содержащих электроактивных частиц в ксилольных растворах оказывает предварительная электрохимическая проработка. В результате проведения предварительного электролиза (в ячейке с Al-электродами) на ниобиевом катоде разряжаются менее энергоемкие частицы (ΔE_k снижается). В дальнейшем эти частицы в отсутствие электрохимической проработки преобразуются (судя по увеличению ΔE_k) в структуры, близкие к таковым в исходном растворе, о чем свидетельствуют как специфика изменения характера поляризационных кривых, так и адекватное им изменение кинетических параметров стадийных процессов. Анализ результатов предшествующих исследований показал, что природа электроактивных частиц, разряжающихся на катоде из $AlBr_3$ -содержащих ксилольных растворов, является до сих пор дискуссионной, хотя и есть достаточные экспериментальные данные, дающие основание говорить о комплексообразовании типа $[AlBr_2 \cdot nC_6H_4(CH_3)_2]^+$, $Al_2Br_6 \cdot C_8H_{10}$, $[AlBr_4OH \cdot C_6H_4(CH_3)_2]^+$ или $C_6H_4(CH_3)_2 \cdot AlBr_3$, кинетика которого в значительной мере определяется природой изомера ксилола. При подкислении растворов HBr возможно протонирование молекул ксилола с образованием частиц $[C_8H_{10}H]^+$. Между тем, в периодической и справочной литературе мы не нашли сведений о константах комплексообразования в системах: $C_8H_{10} - AlBr_3$, $C_8H_{10} - HBr - AlBr_3$ или $C_8H_{10} - HBr - H_2O - AlBr_3$.

Рассматривая различные представления о характере комплексообразования в системе $C_8H_{10} - AlBr_3$, мы имеем ввиду прежде всего то, что при введении $AlBr_3$ в ксилол фактически формируется структура частиц с переносом заряда (которая является промежуточным продуктом реакции Фриделя-Крафтца при алкилировании ароматических соединений в отсутствие растворителя [16, 17]), показанная на рис. 3.

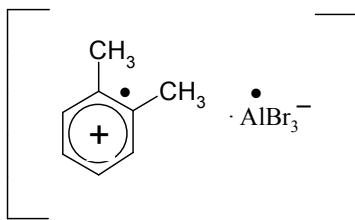
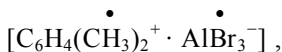


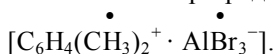
Рис. 3. Формируемая структура

При высокой концентрации катализатора ($AlBr_3$) к массе ксилола (в нашем случае это отношение: 2моль $AlBr_3$ / 10моль C_8H_{10}) в растворе при электролитической обработке возможно как накопление частиц типа

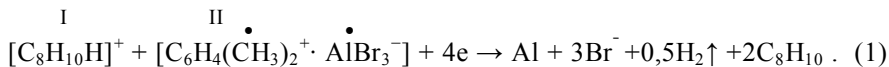


так и преобразование их в сесквилбромиды алюминия.

С учетом традиционных представлений о комплексообразовании как в подкисленных, так и в неподкисленных растворах I участок ($I_{gi} - \Delta E$) – зависимости предположительно характеризует разряд протонированных молекул ксилола $[C_8H_{10}H]^+$, а II – описывает разряд комплексов типа



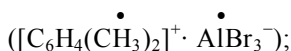
Общее уравнение катодного восстановления имеет вид:



Образование указанных в уравнении (1) продуктов при электролизе растворов алюминирования, не подвергнутых предварительной проработке, подтверждается результатами микроскопических наблюдений за поверхностью катода в процессе электролиза.

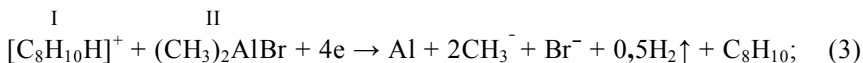
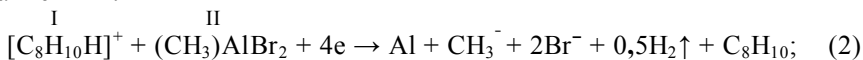
Вместе с тем, природа 2-х площадок тока на $I_{gi} - \Delta E_k$ – кривых может иметь несколько другое объяснение, если принять во внимание результаты как наших исследований, так и исследований авторов [12, 14]. В наших исследованиях установлено, что в случае дополнительной электролитической проработки выделение алюминия сопровождается резким снижением ΔE_k . И это при условии, что количество химических соединений при растворении $AlBr_3$ в этой смеси растворителей увеличивается до 20 [12]. Авторы [12, 14] утверждают, что электрохимическое осаждение Al в неводных средах (на основе ароматических растворителей) становится возможным в присутствии соединений, которые способны участвовать в реакциях с образованием сесквилбромидов алюминия CH_3AlBr_2 , $(CH_3)_2AlBr$, $(CH_3)_3Al$. В связи с этим можно предположить, что эти простейшие комплексы и восстанавливаются до Al на II участке тока при малых ΔE_k . Электрохимическая природа I-го участка остается прежней (электрохимическое восстановление $[C_8H_{10}H]^+$ или других органических продуктов, образующихся при растворении $AlBr_3$ в C_8H_{10}).

Из наших исследований следует, что сесквилбромидам Al должна быть свойственна также большая лабильность вплоть до образования исходной формы комплекса



в разрушении их (сесквилбромидов) в отсутствие предварительной проработки, по-видимому, также участвуют и те многочисленные химические соединения, которые образуются при растворении $AlBr_3$ в $C_6H_4(\overset{\bullet}{C}H_3)_2$. Поэтому и нужна электрохимическая проработка ксилольных растворов алюминирования (для продления срока работы раствора с высоким ВТ).

С учетом возможной генерации (в процессе предварительной электролитической проработки растворов) сесквилбромидов алюминия, последние разряжаются на II участке поляризационной кривой согласно уравнениям:



Выводы. Впервые экспериментально установлено, что в ксилольных растворах алюминирования катодный процесс осуществляется в две стадии. На I стадии восстанавливаются протонированные молекулы ксилола – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$, на II – комплексы $[\text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]$ с переносом заряда, которые при предварительной электролитической проработке преобразуются в сесквилбромиды Al, разряжающиеся также на II стадии при существенно меньших величинах $\Delta E_{\text{к}}$. Высказано представление о явлении конверсии комплексов – сесквилбромидов алюминия в отсутствие предварительного электролиза растворов и последующего "старения" – в исходные координационные соединения, при этом ВТ Al снижается до значений, которые соответствуют выходам по току в исходных растворах, без предварительной проработки. С использованием результатов исследований механизма электродного процесса в растворах, подвергнутых предварительному электролизу, получены качественные образцы Al-покрытий на Nb и Ge, которые являются эффективными стабилизаторами СП-фазы интерметаллида $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$.

Результаты расчетов кинетических параметров процесса алюминирования убедительно подкрепляют наши представления о сложности механизма рассматриваемого процесса и являются основой дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Некоторые итоги исследований в области электролитических процессов формирования тонкослойных сверхпроводящих материалов на основе интерметаллидов со структурой A-15 / В.Д. Калугин, Н.С. Опалева, Е.Б.Переверзева, О.В. Сидоренко // Тез. докл. XVI Менделеевск. съезда по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 2. – М. – 1998. – С. 84-85.*
2. *Левинская А.Л., Ясайтис Д.Ю. Гальванотехника эфирногидридного электролита // Укр. хим. журн. – 1992. – Т.58, №7. – С. 551-555.*

3. Мазин В.А. О природе электроактивных комплексов в эфирно-гидридных электролитах алюминирования // *Электрохимия*. – 1992. – Т. 28, вып. 3. – С.428-434.
4. Казаков В.А., Титова В.Н., Смирнова С.А. Электроосаждение алюминия из растворов на основе триэтилалюминия // *Электрохимия*. – 1989. – Т. 25, вып. 7. – С. 1006-1009.
5. *Aluminiumorganische Elektrolyte und Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung mit Aluminium oder Aluminium-Magnesium Legierungen: Заявка 1985566 Германия, МПК⁷ С 25 D 3/56, С 25 D 3/44 / Lenmkuhl Herbert, Mehler Klaus-Dieter, Reinhold Bertram. – Заявл. 01.12.1998.; Оубл. 08.06.2000.*
6. Симанавичюс Л.Э., Матуленис Э.Л. Вольтамперометрическое исследование электроосаждения кобальта и алюминия из толуольных растворов // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 235-238.
7. Петрова Н.В., Титова В.Н., Казаков В.А., Бялзор С. Катодные процессы при электроосаждении алюминия из этилбензолных электролитов // *Электрохимия*. – 1987. – Т. 23, вып. 1. – С. 56-61.
8. Симанавичюс Л., Бялзор С., Лисовска-Олексяк А., Стакенас А. Электроосаждение алюминия из ксилольного и толуольного электролитов импульсным током // *Защита металлов*. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 516-519.
9. Агафонова Н.И., Гиринович Т.Ю., Тихонов К.И., Ротинян А.Л. К вопросу об электроосаждении алюминия из ксилольных растворов бромида алюминия // *Журн. прикл. химии*. – 1981. – 54, № 4. – С. 834-837.
10. Спиридонов Б.А., Фаличева А.И. Электрохимические и фотохимические процессы, происходящие при электроосаждении алюминия из о-, м-, п- ксилольных растворов $AlBr_3$ // *Электрохимия*. – 1987. – 23, вып.5. – С. 714-717.
11. Корзанов В.С., Халдеев Г.В., Шавкунов С.П. Исследование электрической проводимости и импедансных характеристик эфирно-гидридного и ксилольного электролитов алюминирования // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 190-194.
12. Халдеев Г.В., Шавкунов С.П., Щуров Ю.А., Василюк А.А., Корзанов В.С. Исследование химических превращений в алкилбензолных электролитах алюминирования // *Защита металлов*. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 300-303.
13. Шавкунов С.П., Стругова Т.Л. Электродные процессы при электроосаждении алюминия в ароматических растворителях // *Электрохимия*. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 714-721.
14. Шавкунов С.П., Щуров Ю.А., Стругова Т.Л. Хромато-масс-спектрокопия ксилольного электролита алюминирования // *Защита металлов*. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 359-365.
15. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
16. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 751 с.
17. Химическая энциклопедия: В 5-ти т.; т.5: Триптофан-Ятро-Химия / Редкол: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с. (С. 367).

Поступила 26.01.2006

Рецензент: доктор технических наук, профессор В.И. Карпенко,
Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба.