

## ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АНОДА ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПОТОКА КИСЛОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

© В. А. Ковров, А. П. Храмов, Ю. П. Зайков, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, Россия, kovrov@ihte.uran.ru

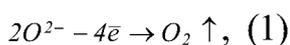
**Введение.** Электролиз алюминия во фторидно-оксидном глиноземсодержащем расплаве с металлическим анодом, на котором выделяется кислород, сопровождается интенсивным окислением подложки, поэтому пока не удастся заменить углеродный анод на инертный металлический. Замена традиционного тугоплавкого натриевого криолит-глиноземного расплава на легкоплавкий калийсодержащий электролит и снижение температуры процесса на  $150^\circ$  позволит увеличить ресурс таких анодов за счет снижения скоростей окисления и растворения [1]. Поэтому изучение процесса окисления металлического анода в ходе низкотемпературного электролиза алюминия представляет практический интерес. Известные методы исследования – определение убыли размеров или массы металлической (неокисленной) части анодов [1] и измерение тока окисления анода при потенциалах, предшествующих выделению кислорода (амплитуда первой волны  $E-i$  кривой), не позволяют получить зависимость скорости окисления,  $V_{ox}$  (см/год), от плотности тока (или потенциала анода), а также временную зависимость,  $V_{ox}-\tau$ , в ходе одного эксперимента. Эффективным дополнением или альтернативой могло бы стать измерение скорости потока кислорода, выделяющегося на аноде при электролизе, которое позволит рассчитать зависимость от потенциала и  $V_{ox}-\tau$ . Цель работы – осуществление такого исследования и сравнение результатов, полученных разными методами.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты проводили в открытой трехэлектродной ячейке в расплаве (мас.%): NaF(12)-KF-AlF<sub>3</sub>;  $O = [NaF+KF]/[AlF_3] = 1,5$  мол./мол. при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Контейнер для расплава состоял из двух коаксиальных тиглей. Внутренний, выполненный из алунда, пропитывался расплавом и выполнял роль диафрагмы между анодным расплавом и катодом – мелкодисперсным графитом, засыпанным между тиглями. Расплав готовили из индивидуальных солей NaF, AlF<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> технической чистоты. Исходный KF готовили из соли KF·HF путем термического разложения. Соли смешивали и плавил, после чего добавляли глинозем до насыщения (6,5 мас.%). Анод нагревали до рабочей температуры погруженным в расплав. Токоподводом к аноду служила Pt проволока. Потенциал анода измеряли относительно Al-электрода сравнения.

Кислород, выделяющийся на аноде при электролизе, собирали с помощью экрана – алундовой трубы. Скорость потока кислорода измеряли с помощью откалиброванного U-образного манометра. В ходе эксперимента при увеличении потока газа (плотности тока) подбирали соответствующий капилляр манометра, чтобы исключить вытеснение электролита из-под экрана.

Аноды исследовали методом стационарной поляризации в гальваностатическом режиме, а также проводили непродолжительный электролиз (2–3 ч) при постоянной плотности тока, в ходе которых измеряли поток кислорода. Потенциал анода в этих экспериментах измеряли с помощью импульсного гальваностата через 5 мкс после отключения тока для исключения IR-составляющей. Проводили потенциостатический электролиз при потенциалах, предшествующих выделению кислорода (без газовой выделению на аноде) с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302.

**Результаты и обсуждение.** При условии, что основной реакцией на аноде является разряд кислорода (1) и весь кислород покинул зону реакции можно записать выражение для тока,  $I_{O_2}$ :



$$I_{O_2} = I \cdot \beta_{(1)} = V_{O_2} / k, k = 9,695 \cdot T / p, i_{O_2} = I_{O_2} / S_a, (2)$$

где  $V_{O_2}$  – скорость потока кислорода, образующегося на аноде, мл/мин.;  $k$  – электрохимический эквивалент для  $O_2$ , выделяющегося по реакции (1), мл/А·мин.;  $T$  – температура, °К;  $p$  – мм рт. ст.;  $I$  – сила тока, А;  $\beta_{(1)}$  – выход по току реакции (1) на аноде, доля единицы,  $S_a$  – площадь анода, см<sup>2</sup>.

На рис. 1 дана поляризационная кривая для Pt-анода, полученная в гальваностатическом режиме, и кривая  $i_{O_2}$ , рассчитанная по экспериментальным данным  $V_{O_2}$  с помощью (2). Пунктирной линией отмечен момент, когда методика позволила измерить на выходе ячейки поток кислорода, возникающий в ходе электролиза. Расхождение между значениями текущей плотности тока,  $i$  и  $i_{O_2}$  не превышает 5 %. Понятно, что в случае платиновой подложки эти два тока должны быть равны, так как  $\beta_{(1)} = 1$ . Подобные исследования проводили и для анодов, которые окислялись в ходе электролиза. При этом  $\beta_{(1)} < 1$ . Скорость такого окисления в единицах плотности тока,  $i_{OX}$ , можно рассчитать:

$$i_{OX} = i - i_{O_2}, i = I / S_a. (3)$$

Величина  $i_{OX}$  является, по сути, суммарной скоростью окисления анода и включает в себя все скорости реакций с переносом заряда, а также учитывает окисление кислородом, который выделился по реакции (1), однако не покинул зону реакции и окислил подложку.

В ходе электролиза в области потенциалов выделения кислорода (для разложения глинозема,  $E_{300}^*$ : 2,31 В) наблюдается снижение скорости окисления исследованных анодов (рис. 2, Cu-Al(3)). Вероятно, реакции образования молекулярного кислорода предшествует стадия образования на подложке достаточно высокой концентрации атомарного хемо-сорбированного кислорода, и с этим связана заметная пассивация поверхности. Пример изменения  $i_{OX}$  от времени в ходе гальваностатического электролиза при потенциалах выделения кислорода (2,45–2,55 В) представлено на рис. 3, анод Cu-Al(3).

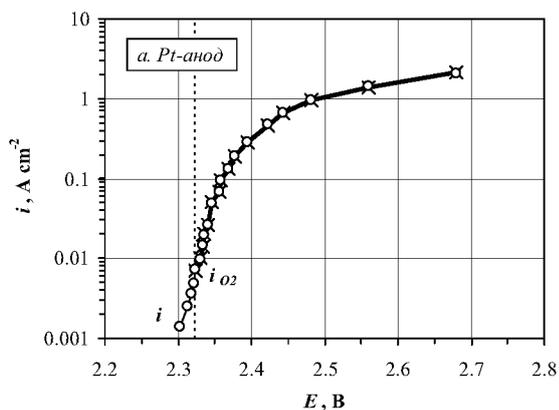


Рис. 1. Анодная поляризационная кривая (○). Ток реакции (1),  $i_{O_2}$  (×). Анод: Pt

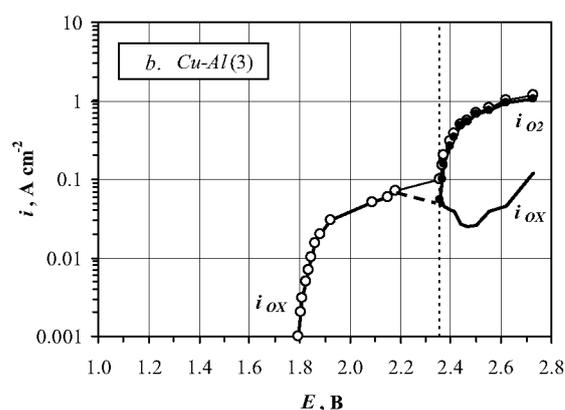


Рис. 2. Плотность тока,  $i$  (○), ток разряда кислорода,  $i_{O_2}$  (●). Анод: Cu-Al(3)

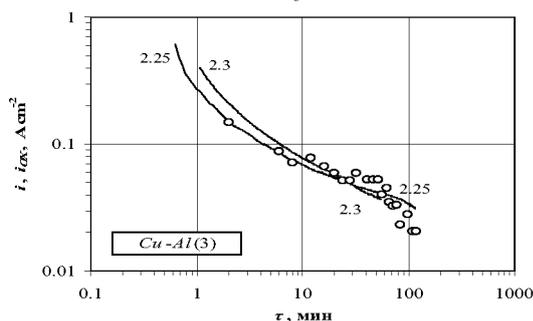


Рис. 3. Потенциостатическая кривая, анод Cu-Al(3). Точки –  $i_{OX}$ , расчет (3), гальваностатический режим ( $i = 0,4 \text{ A/cm}^2$ )

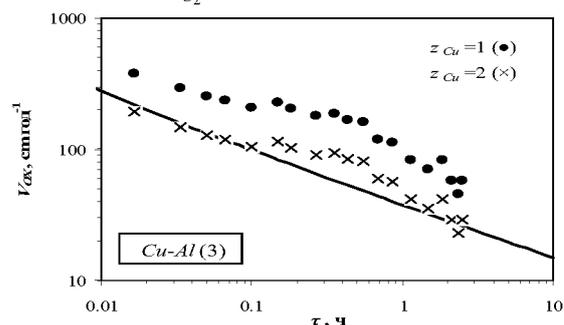


Рис. 4. Зависимость  $V_{OX} - \tau$  для анода, мас. %: Cu-Al(3), расчет по (10). Линия – данные [1]

Там же даны кривые изменения тока, полученные в потенциостатическом режиме при потенциалах, предшествующих выделению кислорода. Понятно, что во втором случае ток расходовался только на окисление подложки. Для сравнения значений  $i_{OX}$  ( $\text{A/cm}^2$ ) с данными  $V_{OX}$  ( $\text{см/год}$ ) [1] необходимо перейти от единиц плотности тока к единицам  $\text{см/год}$ :

$$V_{OX} = \left( \frac{A}{zF} \right)_{average} \cdot \frac{\tau}{\rho} \cdot i_{OX} = \frac{326,8}{\rho} \left( \frac{A}{z} \right)_{average} \cdot i_{OX}, \left( \frac{A}{z} \right)_{average} = \Sigma \left( \frac{c_i A_i}{z_i} \right) \cdot \frac{1}{100}, \quad (4)$$

где  $(A/zF)_{average}$  – электрохимический эквивалент окисляющегося сплава;  $A$  – г/моль;  $F$  –  $\text{A} \cdot \text{час/моль}$ ;  $\tau$  – кол-во часов в году;  $i_{OX}$  –  $\text{A/cm}^2$ ;  $\rho$  – плотность сплава,  $\text{г/см}^3$ ;  $c_i$  – концентрация компонента в массе окисляющегося вещества, ат. %;  $z_i$  – степень окисления. Для сплава Cu-Al(3) получилось сближение результатов в случае расчета точек при  $z_{Cu} = 2$  (рис. 4).

**Заключение.** Считаем, что исследования, включающие точные измерения потока анодного газа, представляют интерес с точки зрения корректного определения скорости окисления металлических анодов, а также выбора режима работы анода (плотность тока или потенциал) и оценки пассивационных свойств оксидного слоя (анализ зависимостей  $V_{OX} - \tau$  и  $i_{OX} - \tau$ ).

### Список литературы

1. Ковров В. А., Храмов А. П., Шуруп Н. И., Зайков Ю. П. // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 6. С. 707–713.