

А. В. Суздальцев¹, А. П. Храмов¹, Ю. П. Зайков^{1,2},
О. В. Лимановская^{1,2}, В. Н. Некрасов¹

¹Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,

620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

E-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

²Уральский федеральный университет,

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: limanovskaya@yandex.ru

Хронопотенциометрия на платине в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ *

Методом хронопотенциометрии были исследованы некоторые особенности механизма анодного процесса на платине в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при 750–780 °С в зависимости от анодной плотности тока (от 0,5 мА/см² до 2,0 А/см²) и длительности анодного импульса.

На кривых изменения потенциала платинового анода при включении тока фиксируется небольшой перегиб при плотностях тока 10–30 мА/см² и четкий перегиб при плотностях тока 0,5–2,0 А/см². Анализ зависимостей переходных времен от плотности тока указывает на то, что первый перегиб связан с образованием оксидного соединения на поверхности платины, а второй – с диффузионными затруднениями по доставке электроактивных частиц к ее поверхности.

Ключевые слова: Хронопотенциометрия, механизм анодного процесса, платиновый электрод, алюминий.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13–03–00829 А).

© Суздальцев А. В., Храмов А. П., Зайков Ю. П., Лимановская О. В., Некрасов В. Н., 2015

Введение

В настоящее время в мире ведутся исследования, направленные на разработку физико-химических основ технологии получения алюминия электролизом расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при 750–850 °С с использованием малорасходуемых анодов

[1–3]. Во избежание быстрой коррозии анодов необходимо подобрать как состав и способ их изготовления, так и оптимальные режимы электролиза. Последнее предполагает установление закономерностей кинетики выделения кислорода на аноде при помощи элект-

трохимических методов анализа. Экспериментальной моделью малорасходуемого анода может служить платина.

Ранее был проведен сравнительный анализ экспериментальных и модельных стационарных поляризационных кривых для платины в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 725–800 °С [4].

Было показано, что первичный перенос заряда с образованием адсорбированных частиц $\text{O}_{\text{адс}}$ на платине сопровождается их десорбцией по физическому или электрохимическо-

му механизму. Более полное описание особенностей механизма исследуемого процесса может быть достигнуто в результате применения комплекса электрохимических методов анализа, в том числе нестационарных.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию нестационарного анодного процесса на платине методом хронопотенциометрии в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750–780 °С.

Эксперимент

Эксперименты проводили в алундовом тигле [4], который размещали в кварцевой ячейке, продуваемой аргоном или кислородом. Вспомогательный электрод из нихрома был размещен в пористой алундовой трубке, выполняющей роль диафрагмы. В качестве рабочего электрода использовали платину чистотой 99,9926 % (ОАО «РЗ ОЦМ»). Электродом сравнения служил газовый углеродный электрод [5] в равновесной смеси CO и CO_2 . Измерения проводили в расплаве (мас. %):

39,6KF-7,1NaF-47,3AlF₃-6,0Al₂O₃ при температуре 750–780 °С.

Хронопотенциограммы получали при анодных плотностях тока от 0,05 мА/см² до 2,0 А/см² с частотой дискретизации до 750 кГц, используя PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.10 (Eco Chemie, The Netherlands). Для расчета анодного перенапряжения при помощи процедуры «I-Interrupt» определяли омическое сопротивление участка поляризующей цепи, входящего в измерительную цепь.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены типичные кривые изменения потенциала платинового анода при включении и отключении анодного тока, полученные на платине в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750–780 °С. При малых плотностях тока (до ≈30 мА/см²) на кривых включения наблюдается перегиб. Увеличение анодной плотности тока с 0,5 до 30 мА/см² приводит к смещению потенциала перегиба с ≈ 0,44 до 0,58 В относительно углеродного электрода и уменьшению переходного времени с 1,1

до 0,005 с. На наш взгляд, процессом на данном участке может выступать электрохимическое окисление платины, сопровождаемое заполнением ее поверхности продуктом окисления. Несмотря на нестабильность оксидов платины при температурах выше 560 °С [6], электрохимическое образование оксида платины было отмечено в криолит-глиноземном расплаве при 1000 °С [7]. Диффузионный характер зависимости переходного времени от плотности тока при этом может быть

вызван ограничением доставки кислорода к платине через окисленный слой (или скоростью роста оксидной пленки).

Увеличение длительности анодных импульсов тока величиной до $\approx 30 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 1, а) не приводит к появлению на кривой включения второго перегиба, связанного с диффузионными затруднениями по доставке электроактивного кислород-содержащего компонента Al-O-F из объема расплава в прианодный слой. Его проявление для исследуемой системы наблюдается при повышении величины анодной плотности тока от $0,5 \text{ A/cm}^2$ (рис. 1, б), при этом переходные времена составляют от 2 мс до 10–15 с.

Анализ кривых изменения потенциала платины при отключении тока указывает на длительную релаксацию потенциала платины как после импульса анодной плотности тока величиной 30 mA/cm^2 (до 30–35 с), так и после импульсов величиной $0,5\text{--}2,0 \text{ A/cm}^2$ (до 10–15 с).

Данные из кривых изменения потенциала платины для малых (1, 2) и высоких (3) значений анодной плотности тока были построены в координатах $it^{1/2}$ от i (рис. 2). Увеличение $it^{1/2}$ (1) при повышении i для малых значений анодных плотностей тока указывает на электродный процесс (окисление платины), сопровождаемый замедленной десорбцией продуктов [8], в то время как при высоких анодных плотностях наблюдается постоянство величины $it^{1/2}$ (3), которое указывает на замедленную диффузию электроактивных частиц к поверхности электрода. Оцененное из уравнения Санда [8] значе-

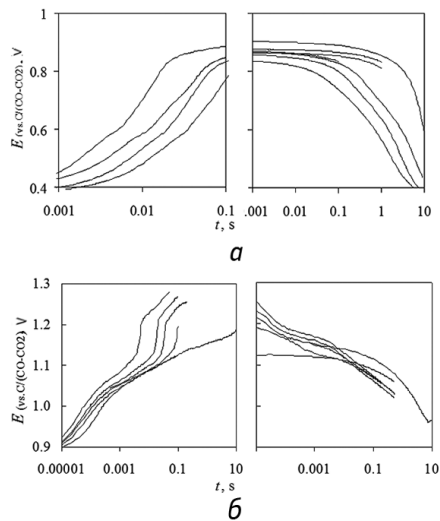


Рис. 1. Кривые включения и отключения тока на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 780°C и плотностях тока $0,5\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$ (а) и $0,5\text{--}2,0 \text{ A/cm}^2$ (б). Атмосфера – аргон, электрод сравнения – углеродный

ние коэффициента диффузии электроактивных частиц для высоких анодных плотностей тока при $750\text{--}780^\circ\text{C}$ составило $0,7\text{--}1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Наличие стадии электрохимического окисления платины подтверждается следующим:

- оцененное значение емкости двойного электрического слоя (C_d) на начальном участке кривых изменения потенциала платины (времена до $\approx 5 \times 10^{-4} \text{ s}$) при включении тока по выражению $C_d = i / (d\eta/dt)$ [1] составило $400\text{--}560 \text{ mF/cm}^2$, что характерно для образования нескольких слоев оксидного соединения;

- зависимость $it^{3/2}$ от i (рис. 2, 2) линейна при малых плотностях тока, что указывает на рост оксидной пленки в результате электрохимического процесса [7].

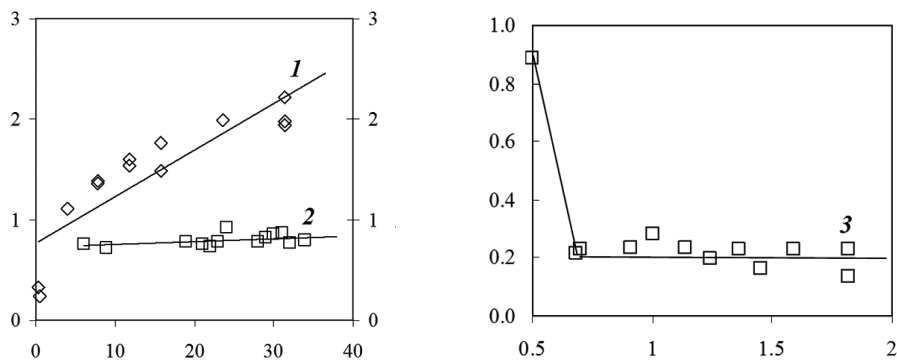


Рис. 2. Зависимости $it^{1/2}$ и $it^{3/2}$ от i , построенные из кривых включения на платине для малых (1, 2) и высоких (3) анодных плотностей тока

Заключение

Методами хронопотенциометрии исследован нестационарный анодный процесс на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $750\text{--}780\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от длительности и величины анодной плотности тока (от $0,5\text{ mA/cm}^2$ до $2,0\text{ A/cm}^2$).

Показано, что при анодных плотностях тока от $0,5\text{ A/cm}^2$ исследуемый процесс лимитируется диффузией электроактивных частиц к поверхности платинового анода, в то время как при низких плотностях тока фиксируется предшествующая стадия.

Анализ зависимостей $it^{1/2}$ от i из кривых изменения потенциала платины при включении анодного тока по уравнениям, описывающим замедленную диффузию электроактивных частиц и рост оксидной пленки на

поверхности электрода, указывает на электрохимическое окисление платины.

Для высоких плотностей тока оценены значения коэффициента диффузии электроактивных частиц к платиновому аноду и емкость двойного электрического слоя, которые составили, соответственно, $0,7\text{--}1,5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{c}$ и $400\text{--}560\text{ мкФ/cm}^2$.

Полученные новые данные могут быть использованы для уточнения схемы исследуемого процесса и создания теоретической модели, позволяющей оценивать влияние параметров анодного процесса на платине и других кислород-выделяющих электродах в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и других оксидно-фторидных расплавах в широком интервале температур.

1. Nekrasov V. N., Suzdaltsev A. V., Limanovskaya O. V., Khramov A. P., Zaikov Yu. P. *Electrochim. Acta*. 2012;75: 296.
2. Yang J., Hryn J. N., Davis B. R., Roy A., Krumdick G. K., Pomykala Jr. J. A. *Light Metals*. 2004, 321.
3. Helle S., Pedron M., Assouli B., Davis B., Guay D., Roue L. *Corrosion Science*, 2010, 52, 3348.

4. Nekrasov V. N., Limanovskaya O. V., Suzdaltsev A. V., Khramov A. P., Zaikov Yu. P. *Rus Metallurgy*. 2014;8: 664.
5. Suzdaltsev A. V., Khramov A. P., Zaikov Yu. P. *Rus J Electrochemistry*, 2012, 48, 1141.
6. Livingstone S. *Rhenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum*. Pergamon, Oxford, 1975.
7. Dewing E. W., Van der Kouwe E. Th. *J. Electrochem. Soc.* 1977;124: 58.
8. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2001. 833 p.