

А. В. Суздальцев<sup>1</sup>, А. П. Храмов<sup>1</sup>, Ю. П. Зайков<sup>1,2</sup>,  
О. В. Лимановская<sup>1,2</sup>, В. Н. Некрасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

E-mail: suzdaltsev\_av@mail.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: limanovskaya@yandex.ru

## Хронопотенциометрия на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ \*

Методом хронопотенциометрии были исследованы некоторые особенности механизма анодного процесса на платине в расплаве  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 750–780 °С в зависимости от анодной плотности тока (от 0,5 мА/см<sup>2</sup> до 2,0 А/см<sup>2</sup>) и длительности анодного импульса.

На кривых изменения потенциала платинового анода при включении тока фиксируется небольшой перегиб при плотностях тока 10–30 мА/см<sup>2</sup> и четкий перегиб при плотностях тока 0,5–2,0 А/см<sup>2</sup>. 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  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Измерения проводили в расплаве (мас. %):

39,6KF-7,1NaF-47,3AlF<sub>3</sub>-6,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 750–780 °С.

Хронопотенциограммы получали при анодных плотностях тока от 0,05 мА/см<sup>2</sup> до 2,0 А/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup>) на кривых включения наблюдается перегиб. Увеличение анодной плотности тока с 0,5 до 30 мА/см<sup>2</sup> 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  $\text{Al-O-F}$  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  $30 \text{ mA/cm}^2$  (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-

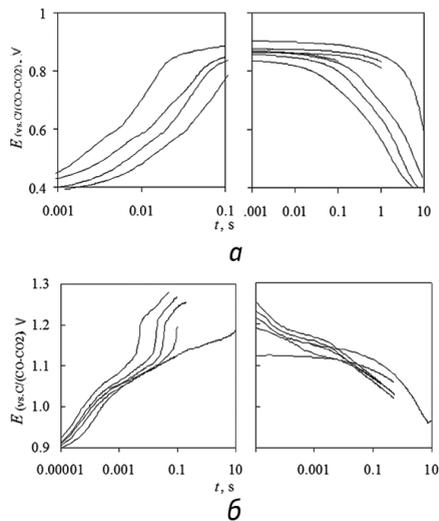


Рис. 1. Кривые включения и отключения тока на платине в расплаве  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $780^\circ\text{C}$  и плотностях тока  $0,5\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$  (а) и  $0,5\text{--}2,0 \text{ A/cm}^2$  (б). Атмосфера – аргон, электрод сравнения – углеродный

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].

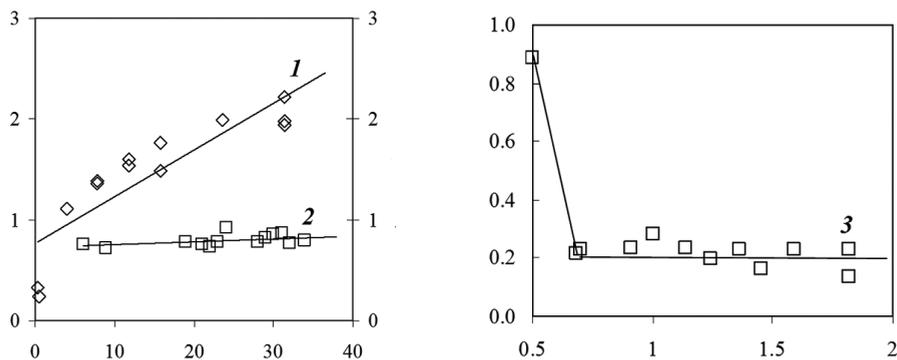


Рис. 2. Зависимости  $it^{1/2}$  и  $it^{3/2}$  от  $i$ , построенные из кривых включения на платине для малых (1, 2) и высоких (3) анодных плотностей тока

### 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*. 2<sup>nd</sup> ed. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2001. 833 p.