

A. V. Suzdaltsev, A. P. Khramov, Yu. P. Zaikov,
O. V. Limanovskaya, V. N. Nekrasov

*Institute of High-Temperature Electrochemistry
UB RAS, 20 Akademicheskaya street,
620990, Ekaterinburg.
E-mail: suzdaltsev_av@mail.ru*

Chronopotentiometry at platinum electrode in KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt*

Some features of the mechanism of the anode process on platinum in KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt at 750–780 °C depending on the of anodic current density (0.5 mA/cm² to 2.0 A/cm²) and anodic pulse duration have been studied using chronopotentiometry method.

In curves of change in the platinum anode potential a small peak at current densities of 10–30 mA/cm² and a clear peak at current densities of 0.5–2.0 A/cm² are recorded when the current is cut on. Analysis of dependencies of the transition time on the current density indicates that the first peak in curve is associated with the formation of an oxide compound on the platinum surface, and the second one is related to hindering the diffusion for delivery of electroactive particles to its surface.

Key words: Chronopotentiometry, mechanism of the anode process, platinum anode, aluminium

* The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 13–03–00829 A).

© Suzdaltsev A. V., Khramov A. P., Zaikov Yu. P., Limanovskaya O. V., Nekrasov V. N., 2015

Introduction

At the present time research is directed to the development of physicochemical bases of technology for production of aluminum by electrolysis of KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt at 750–850 °C using non-consumable anodes conducting in the world [1–3]. In order to avoid a rapid corrosion of the anodes it is necessary to select both its formulation and a method of manufacturing, and optimal electrolysis modes. The latter implies the establishment of regularities of kinetics of

oxygen release at the anode using electrochemical methods of analysis. Platinum can serve as an experimental model of a non-consumable anode.

Earlier [4] a comparative analysis of experimental and modeling stationary polarization curves for platinum in KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt at 725–800 °C has been conducted.

It has been shown that the primary charge transfer to form O_{ads} particles adsorbed on platinum is accompanied by

their desorption by physical or electrochemical mechanism. A more complete description of the mechanism features of the process under study can be achieved as the result of using the complex of electrochemical analysis methods, including non-stationary ones.

Experiment

Experiments were performed in alundum crucible [4], which was placed in a quartz cell purged with argon or oxygen. The auxiliary nichrome electrode was placed in a porous alundum tube that serves as a diaphragm. As the working electrode platinum purity of 99.9926 % (JSC "Revda Non-Ferrous Metals Processing Works") was used. As the reference electrode a gas carbon electrode [5] in the equilibrium mixture of CO and CO₂ served. Measurements were carried out in the melt (wt. %):

Results and discussion

Figure 1 shows typical curves of change in the potential of the platinum anode obtained on platinum in KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt at 750–780 °C when cutting on and cutting off the anode current. A peak in cut on curve is observed at low current densities (up to ≈30 mA/cm²). Increasing the anode current density from 0.5 to 30 mA/cm² results in shifting of a peak potential from ≈ 0.44 to 0.58 V in respect of the carbon electrode and reducing the transition time from 1.1 to 0.005 s. In our view, electrochemical platinum oxidation accompanied by filling its surface by oxidation product can act as the process in said section. Despite the instability of platinum oxide at temperatures above 560 °C [6] electrochemical formation of platinum oxide was observed in

The present work is devoted to the experimental study of non-stationary anode process on platinum by chronopotentiometry in KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt at 750–780 °C.

39.6KF-7.1NaF-47.3AlF₃-6.0Al₂O₃ at temperature 750–780 °C.

Chronopotentiograms were obtained at anodic current densities from 0.05 mA/cm² to 2.0 A/cm² with a sampling frequency up to 750 kHz using PG-STAT AutoLab 320N and software NOVA 1.10 (Eco Chemie, the Netherlands). To calculate the anode overvoltage using the procedure «I-Interrupt» ohmic resistance in the section of polarizing circuit included in the measuring circuit were determined.

a cryolite-alumina melt at 1000 °C [7]. The diffusive character of the dependence of the transition time on the current density at that may be caused by limiting oxygen delivery to the platinum through the oxidized layer (or the growth rate of the oxide film).

Increasing the length of the anode current pulses of value up to ≈30 mA/cm² (Fig. 1a), does not give rise to the second peak in the cut on curve associated with hindering the diffusion for delivery of electroactive oxygen-containing Al-O-F component from the melt content to the layer near the anode. Its expression is observed for the system under study with an increase in the magnitude of anode current density from 0.5 A/cm² (Fig. 1b), at that the transition times are from 2 ms to 10–15 s.

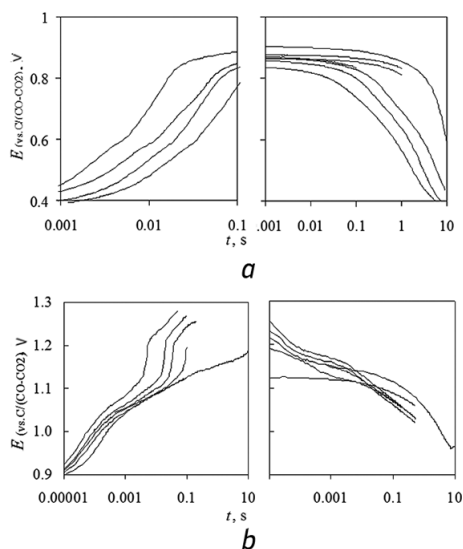


Fig. 1. Cut on and cut off curves of current on platinum in KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt at 780 °C and current densities of 0.5–30 mA/cm² (a) and 0.5–2.0 A/cm² (b). Atmosphere is argon, the reference electrode is a carbon electrode

Analysis of curves of change in the platinum potential under current interruption points indicates a long period of term relaxation of the platinum potential as after the anode current density pulse of value of 30 mA/cm² (30–35 s), so after pulses of value of 0.5–2.0 A/cm² (10–15 s).

Data from curves of change in the platinum potential for small (1, 2) and high

Conclusion

Nonstationary anodic process on platinum in KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ melt at 750–780 °C depending on the duration and magnitude of anode current density (from 0.5 mA/cm² to 2.0 A/cm²) have been studied using chronopotentiometry method.

It is shown that when the anodic current densities are from 0.5 A/cm² the process under study is limited by diffusion of the electroactive particles to the

(3) anodic current density values were built in the coordinates $it^{1/2}$ to i (Fig. 2). Enhancement of $it^{1/2}$ (1) with increasing i for small values of anode current densities indicates the electrode process (platinum oxidation) followed by slow desorption of products [8], whereas at high anodic current densities constancy of $it^{1/2}$ value (3) is observed, which points at slow diffusion of electroactive particles to the electrode surface. The value of the diffusion coefficient of the electroactive particles for high anode current densities at 750–780 °C estimated from the Sanda equation [8] amounted to $0.7\text{--}1.5 \times 10^{-5}$ cm²/s.

The presence of the electrochemical oxidation of platinum is supported by the following:

- the estimated value of the electric double layer capacity (C_d) in the initial section of curves of change in the platinum potential (times to $\approx 5 \times 10^{-4}$ s) when the current is cut on according to expression $C_d = i / (d\eta/dt)$ [1] was 400–560 uF/cm², which is characteristic of the formation of several oxide compound layers;
- dependence of $it^{3/2}$ on i (Fig. 2, 2) is linear at low current densities, that points at the growth of the oxide film resulting from the electrochemical process [7].

surface of the platinum anode, while at low current densities preceding stage is recorded.

Analysis of dependencies of $it^{1/2}$ on i from curves of changes of the potential platinum when anode current is cut on according to equations describing the slow diffusion of electroactive particles and the growth of the oxide film on the electrode surface indicates the electrochemical oxidation of platinum.

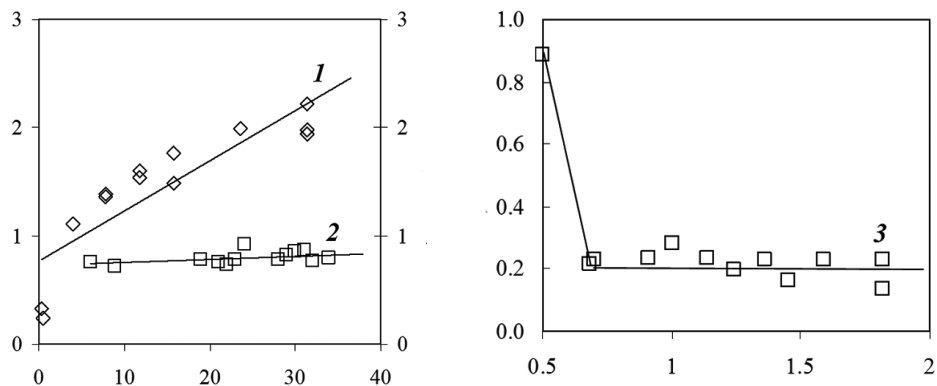


Fig. 2. Dependencies of $it^{1/2}$ and $it^{3/2}$ on i , built up from cut on curves on platinum for small (1, 2) and high (3) anode current densities

For high current densities values of the diffusion coefficient of electroactive particles to the platinum anode and the capacity of the electrical double layer were estimated, which amounted to, respectively, $0.7\text{--}1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $400\text{--}560 \text{ uF}/\text{cm}^2$.

The new obtained data can be used to specify the scheme of the process un-

der study and create a theoretical model enabling estimation of the effect of the parameters of the anodic process on platinum and other oxygen-releasing electrodes in $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt and other oxide-fluoride melts in a wide temperature range.

1. Nekrasov V. N., Suzdaltsev A. V., Limanovskaya O. V., Khramov A. P., Zaikov Yu. P. Theoretical and experimental study of anode process at the carbon in $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts. *Electrochim. Acta.* 2012;75: 296.
2. Yang J., Hryn J. N., Davis B. R., Roy A., Krumdick G. K., Pomykala Jr. J. A. New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system. *Light Metals.* 2004;321.
3. Helle S., Pedron M., Assouli B., Davis B., Guay D., Roue L. Structure and high-temperature oxidation behaviour of Cu-Ni-Fe alloys prepared by high-energy ball milling for application as inert anodes in aluminium electrolysis. *Corrosion Science.* 2010;52: 3348. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.06.011.
4. Nekrasov V. N., Limanovskaya O. V., Suzdaltsev A. V., Khramov A. P., Zaikov Yu. P. Stationary anodic process at platinum in $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts. *Rus. Metallurgy.* 2014;8: 664. DOI: 10.1134/S0036029514080084.
5. Suzdaltsev A. V., Khramov A. P., Zaikov Yu. P. Carbon electrode for electrochemical studies in electrolyte-alumina melts at $700\text{--}960 \text{ }^\circ\text{C}$. *Rus J Electrochemistry.* 2012;48: 1141. DOI: 10.1134/S1023193512120117.
6. Livingstone S. *Rhenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum.* Pergamon, Oxford, 1975.

7. Dewing E. W., Van der Kouwe E. Anodic phenomena in cryolite-alumina melts. *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.

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

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

Методом хронопотенциметрии 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/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: Хронопотенциметрия, 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 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-

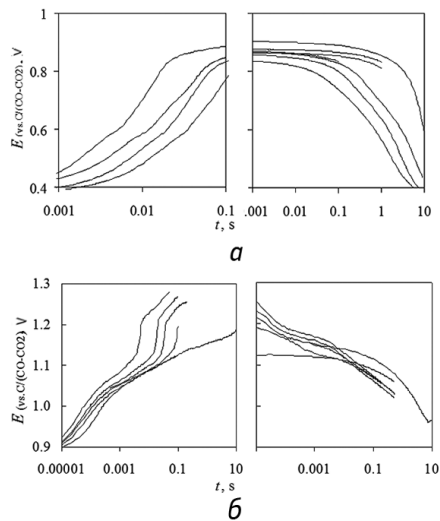


Рис. 1. Кривые включения и отключения тока на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 780°C и плотностях тока $0,5\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$ (а) и $0,5\text{--}2,0 \text{ A/cm}^2$ (б). Атмосфера – аргон, электрод сравнения – углеродный

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].

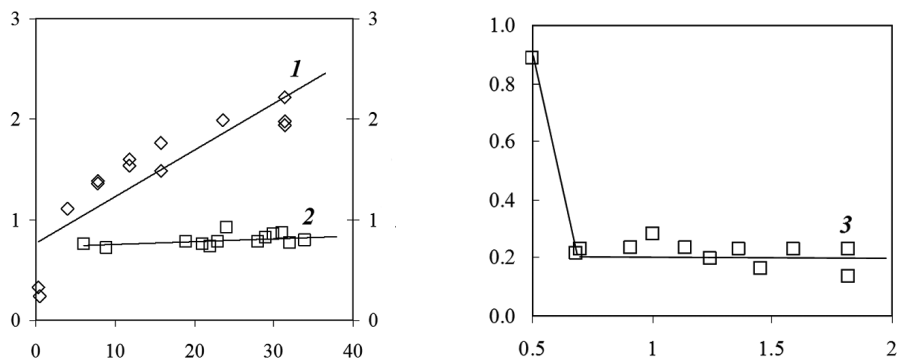


Рис. 2. Зависимости $it^{1/2}$ и $it^{3/2}$ от i , построенные из кривых включения на платине для малых (1, 2) и высоких (3) анодных плотностей тока

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.