

УДК 546.62:546.831.4:546.05

А.Ю. Николаев,
М.М. Неупокоева,
Ю.П. Зайков
ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ NaF НА КАТОДНЫЙ ПРОЦЕСС В РАСПЛАВАХ KF-AlF₃-Al₂O₃ (Sc₂O₃)

В данной работе изучены кинетические закономерности электровыделения алюминия и скандия из оксидно-фторидных расплавов при температуре 800 °С.

Эксперимент. Эксперименты проводили в трех-электродной ячейке из графита МПГ-8 при 800 °С. Расплав KF-AlF₃ для исследований готовили по ранее описанной методике [1]. Затем в приготовленные расплав добавляли добавки Al₂O₃ или Sc₂O₃ до насыщения, а так же 10 мас.% NaF. Мольное отношение [KF+NaF]/[AlF₃] всех расплавов было равно 1.5. В качестве рабочих электродов использовали стержни из вольфрама, электродом сравнения служил алюминиевый электрод, за корундовой диафрагмой, противо-электродом был графитовый стакан. Вольтамперограммы получали при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру «I-Interrupt». Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh с помощью модуля USB-TC01 (National Instruments, США) и поддерживали постоянной (± 2 °С).

Результаты и обсуждение. На Рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах 1,5KF-AlF₃-Al₂O₃ нас. и 1,5[KF-(10 мас. %)NaF]-AlF₃-Al₂O₃ нас. при скорости развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с. В расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ нас. Электровосстановление алюминия из оксифторидных комплексных ионов наблюдается в области потенциалов отрицательнее -0.15 В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения, пик электровосстановления алюминия (Al₁) формируется при -0.44 – -0.5 В. За пиком разряда оксифторидных комплексов алюминия (Al₁) следует волна разряда фторидных комплексных ионов алюминия (Al₂). Отрицательнее -0,95 В начинается разряд калия, волна (K).

Формирование пика электровосстановления алюминия может быть обусловлено диффузионными ограничениями, либо частичной блокировкой поверхности электрода. На большую вероятность блокировки поверхности электрода указывает то, что при 800°C в расплаве $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{нас.})$ содержится $5,76$ мол. % Al_2O_3 , а при добавлении 10 мас. % NaF - $4,47$ мол. % ($8,35$ и $6,75$ мас. %, соответственно). При этом концентрация AlF_3 в этих расплавах составляет 40 мол. %. В результате же протекания реакций (1) и (2) в прикатодном слое концентрация тугоплавких соединений Al_2O_3 и $\text{K}(\text{Na})_3\text{AlF}_6$ возрастает, а концентрация легкоплавкого соединения KAlF_4 снижается. В результате на поверхности электрода образуется плохо проводящая солевая корка и происходит частичная блокировка поверхности электрода. Это подтверждают электролизные испытания в исследуемых расплавах [2].

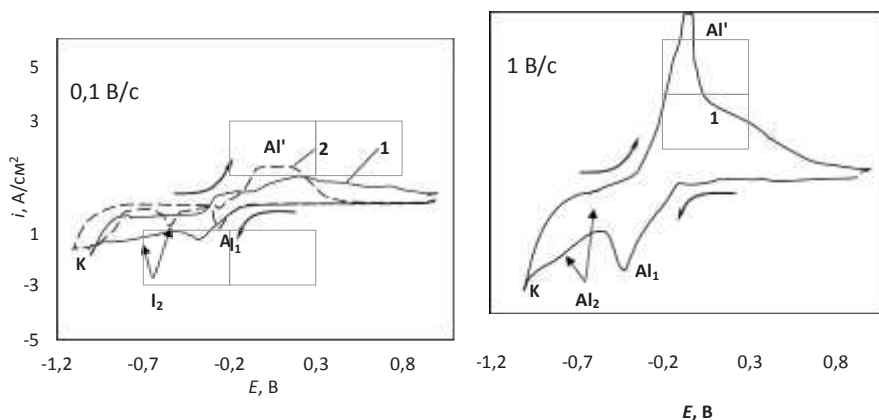


Рисунок 1 – Хроновольтамперограммы на вольфраме в расплавах с мольным отношением $[\text{KF}+\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ моль/моль, насыщенных по Al_2O_3 при 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 и 1 В/с:

1 – $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

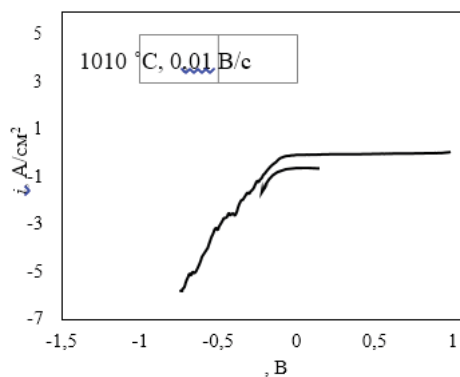
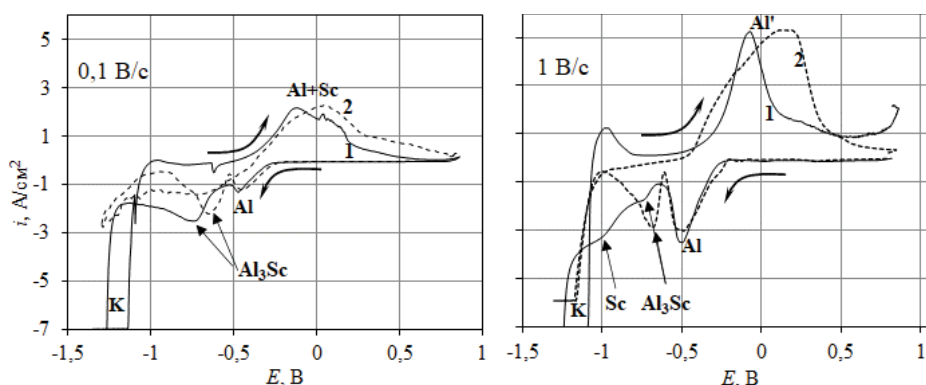


Рисунок 2 – Линейная вольтамперная зависимость на вольфраме в расплаве $1,5[\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}]-\text{AlF}_3-(6.75 \text{ мас. \%})\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1010°C и $0,01$ В/с

На рисунке 2 представлена линейная вольтамперная зависимость, полученная на вольфраме при 1010 °С. Видно, что выше температуры ликвидуса самых тугоплавких компонентов расплава в системе KF- NaF-AlF₃ формирование пика не наблюдается, и полученная зависимость описывается уравнениями замедленного разряда.

Потенциал электровосстановления натрия при 800 °С во фторидных расплавах отрицательнее потенциала восстановления калия на 0,042 В. Добавка фторида натрия в расплав уменьшает величину пиков Al₁ и Al₂, что связано с изменением температуры ликвидуса расплава и пассивационными явлениями на катоде. Температура ликвидуса расплава 1,5KF-AlF₃ составляет 725 °С, а 1,5[KF-(10 мас. %)NaF]-AlF₃ – 794 °С.

На Рис. 3 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах 1.5KF-AlF₃-Sc₂O₃ нас. и 1.5[KF-(10 мас. %)NaF]-AlF₃-Sc₂O₃ нас. при скорости развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с. При потенциале отрицательнее -0,6 В формируются пики совместного электровосстановления алюминия и скандия (Al₃Sc) и (Sc). По термодинамическим расчетам электровосстановление скандия и образование интерметаллидного соединения Al₃Sc протекает при потенциалах на 0.44 и 0.31 В отрицательнее электровыделения алюминия, что согласуется с экспериментальными данными. Добавка 10 мас.% NaF в расплав несколько меняет величины пиков, но в целом картина не меняется.



**Рисунок 3 – Хроновольтамперограммы на вольфраме в расплавах с мольным отношением $[KF+NaF]/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль, насыщенных по Sc₂O₃ при 800 °С и скорости развертки потенциала 0,1 и 1 В/с:
1 – KF-AlF₃-Sc₂O₃; 2 – KF-(10 мас. %)NaF-AlF₃-Sc₂O₃.**

На рисунке 4А приведены стационарные поляризационные кривые в расплавах, насыщенных Al₂O₃. От 0 до -0,6 В наблюдается электровосстановление алюминия, отрицательнее -0,6 В начинается

совместное электровосстановление алюминия и щелочных металлов.

Добавка 10 мас.% NaF приводит уменьшению поляризации катода и увеличивает ток электровосстановления алюминия с 0,6 до 0,7 А/см².

На рисунке 4Б приведены поляризационные кривые в расплавах, насыщенных Sc₂O₃. До -0,2 В наблюдается электровосстановление алюминия, от -0,2 до -0,6 В совместное электровосстановление алюминия и скандия, а отрицательнее – 0,6 В начинается электровосстановление щелочных металлов совместно с алюминием и скандием. Добавка 10 мас.% NaF приводит уменьшению поляризации катода и увеличивает ток электровосстановления Al и Sc с 1,23 до 1,65 А/см². Наклон и форма поляризационных кривых указывают на протекание исследуемого процесса в условиях смешанной кинетики.

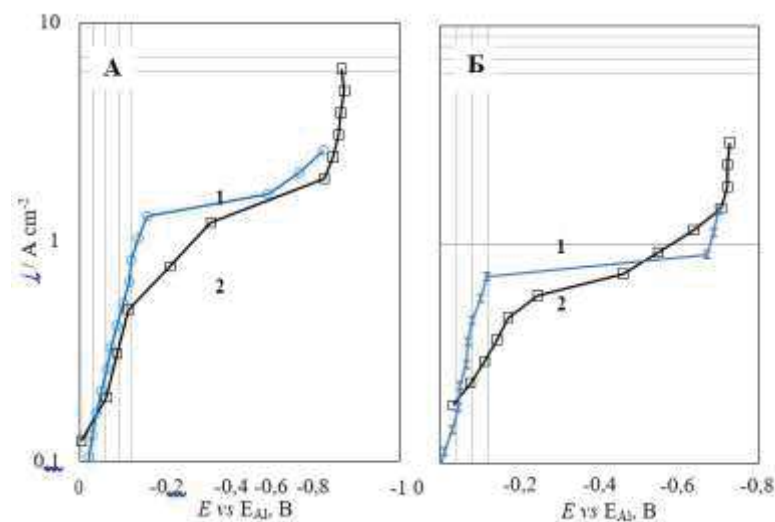


Рисунок 4 – Стационарные поляризационные кривые в расплаве KF-10 мас.%NaF-AlF₃ (1) и KF-AlF₃ (2) при температуре 800°C:
А - [KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, насыщен по Sc₂O₃;
Б - [KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, насыщен по Al₂O₃

В результате электролизных испытаний на вольфрамовом катоде в расплаве 1.5KF-AlF₃-Sc₂O₃ при 800 °С и плотности тока 0,55 А/см² был получен твердый катодный осадок который представлял собой интерметаллид Al₃Sc в смеси с Al и электролитом [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2020. – №2. – С. 155-165.
2. Nikolaev, A.Yu. Cathode process in the KF-AlF₃-Al₂O₃ melts / A.Yu.
3. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – Vol.166(15). – P. D784-D791.