

УДК 544.653.3

А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. Наук
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ БОРА В РАСПЛАВЕ KF- AlF₃-Al₂O₃-B₂O₃

Электроосаждение бора из оксидно-фторидных расплавов с добавками B₂O₃ представляет интерес с точки зрения разработки как новых способов получения лигатур алюминия с бором [1], так и способов электрохимического формирования защитного, смачиваемого алюминием, покрытия на катодные графитовые подины электролизера для производства алюминия [2]. Обе задачи представляются актуальными, поскольку лигатуры Al-B в настоящее время производят алюминотермическим восстановлением относительно дорогих солей с образованием не востребуемых отходов, в то время как реализованные способы нанесения смачиваемых покрытий на катодные подины электролизеров для получения алюминия отсутствуют.

В данной работе изучена кинетика электроосаждения бора из расплава KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавкой B₂O₃ при температуре 750°C.

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродной ячейке. Электролит и электроды размещали в графитовом тигле в защитном корундовом контейнере. Графитовый тигель с расплавленным электролитом также выполнял функцию противоиэлектрода. При измерениях в качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама экранированные корундом. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO₂ электрода [3]. Измерения проводили методом вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах ±2°C при помощи термодпары S-типа и терморегулятора “Варта ТП-703”.

Для установления влияния добавки B₂O₃ на кинетику катодного процесса были получены вольтамперограммы в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-AlF₃-Al₂O₃-B₂O₃ при прочих равных условиях. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF₃ с 1.0 мас.% Al₂O₃ при температуре 750°C и разных скоростях развертки потенциала, приведены на Рисунке 1.

Электровосстановление алюминия протекает при потенциале отрицательнее -1.3 В относительно потенциала электрода сравнения, при этом в зависимости от скорости развертки в области потенциалов от -1.7 до -2.1 формируется пик электровосстановления алюминия **Al**. В анодной области вольтамперограмм наблюдается пик окисления алюминия **Al'**. При повышении скорости развертки потенциала выше 0.5 В/с на вольтамперограммах в области потенциалов от -0.5 до -1.0 В начинает проявляться катодный пик **Al-W**, связанный с разрядом примесных ионов или разрядом ионов алюминия с образованием интерметаллидных соединений Al-W.

При добавлении в расплав 0.5 мас.% B_2O_3 на хроновольтамперограммах в области положительных потенциалов выделения алюминия появляются дополнительные пики, связанные с электровыделением бора (рисунок 2).

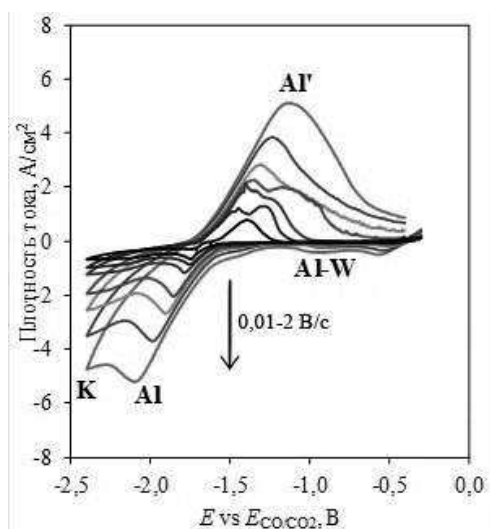


Рисунок 1 –

Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3$ с 1.0 мас.% Al_2O_3 при температуре $750^\circ C$ и скоростях развертки потенциала $0.01-2$ В/с

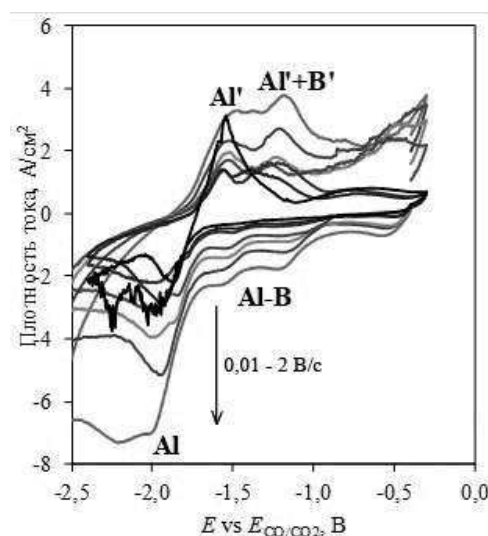


Рисунок 2 –

Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3$ с 1.0 мас.% Al_2O_3 и 0.5 мас.% B_2O_3 при температуре $750^\circ C$ и скоростях развертки потенциала $0.01-2$ В/с

Влияние добавки B_2O_3 можно детальнее проследить из вольтамперограмм, полученных при скорости развертки потенциала $0,1$ В/с (рисунок 3). Электровосстановление бора фиксируется при потенциале отрицательнее -0.8 В относительно потенциала электрода сравнения, при этом в области потенциалов около -1.1 В формируется пик индивидуального осаждения бора, а

при -1.5 В – пик совместного осаждения бора с алюминием. При повышении скорости развертки потенциала токи данных пиков увеличиваются, при этом потенциалы практически не меняются (рисунок 2), что характерно для электрохимически обратимого процесса, протекающего в условиях диффузионных затруднений.

Полученные результаты необходимы для разработки способов получения лигатур алюминия с бором и нанесения смачиваемого алюминием покрытия на катоды электролизера для получения алюминия.

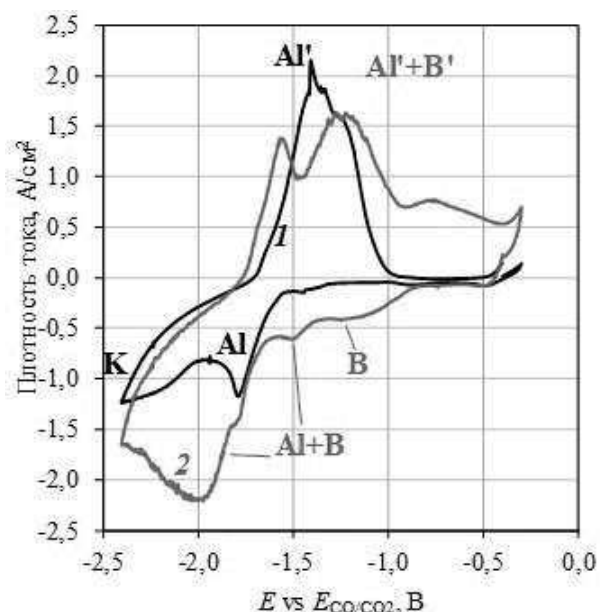


Рисунок 3 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 -1 мас.% Al_2O_3 (1), и в этом же расплаве с добавкой 0.5 мас.% B_2O_3 (2). Температура 750°C , скорость развертки потенциала 0.1 В/с

ЛИТЕРАТУРА

1 Suzdaltsev, A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide- fluoride melts: A review / A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167(10). – № 102503.

2 Pawlek, R.P. Wettable cathodes: An update / R.P. Pawlek // Light Metals. – 2010. – P. 377.

3 Суздальцев, А.В. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при $700 - 960^\circ\text{C}$ / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 12. – С. 1251.