

К. В. Татаренко¹, А. В. Суздальцев²,
А. П. Храмов^{1,2}, Ю. П. Зайков^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург; ул. Мира, 19.
E-mail: cyrilfex@yandex.ru

²Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20.
E-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

Анодный процесс на платине в расплаве на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ *

Методами потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии получены новые экспериментальные данные о механизме и кинетике анодных процессов на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С. Приведены термодинамические значения разности потенциалов вероятных суммарных реакций в диапазоне исследуемых температур. При помощи потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии получены новые экспериментальные данные относительно механизма и кинетики анодного процесса на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С. Проведены термодинамические оценки вероятности протекания суммарных реакций при электролизе расплава на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ с использованием неуглеродного анода. Показано, что при высоких плотностях тока анодный процесс протекает преимущественно в условиях замедленной диффузии электроактивных частиц к аноду, а при низких плотностях (до 10 мА/см²) их разряду до атомарного и молекулярного кислорода предшествует стадия, которая может быть связана с адсорбцией атомов кислорода или с образованием оксидной пленки на поверхности платины. Для установления природы этой стадии необходимы дальнейшие исследования.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №12-03-31774 мол-А).

© Татаренко К. В., Суздальцев А. В., Храмов А. П., Зайков Ю. П., 2014

Введение

В последнее время резко возрос интерес к получению металлов и сплавов из оксидов при электролизе

расплавов на основе CaCl_2 при температуре 550–900 °С [1, 2]. Показана принципиальная возможность полуоче-

ния целевого продукта, однако остаются вопросы, связанные с выбором конструкционных и электродных материалов, которые будут определять стабильность и экологическую безопасность процесса. В настоящее время для электролиза расплавов на основе CaCl_2 используются графитовые аноды [1], на которых выделяются CO и CO_2 . Известно [3], что эти газы растворяются в CaCl_2 с образованием ионов CO_3^{2-} , которые могут разряжаться на катоде, понижая катодный выход по току и нарушая процесс в целом. В качестве альтернативного анодного материала могут быть использованы смеси оксидов [4–6]. Особенности механизма и кинетики анодного выделения кислорода на таких анодах в стационарном

режиме были хорошо исследованы ранее [6]. Показано, что анодный процесс лимитируют реакции адсорбционно-десорбционного характера на поверхности анода. Но поскольку полупроводниковые свойства оксидных анодов могут оказывать определенный вклад в анодное перенапряжение, механизм исследуемого процесса требует уточнения. Для этого необходимы дополнительные исследования, в том числе при помощи нестационарных электрохимических методов анализа.

Целью данной работы было исследование анодного процесса на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С методами потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в кварцевой ячейке (рис. 1), через которую продували очищенный аргон. Расплав массой 300 г (масс. %: 80,9 CaCl_2 -19,1 KCl) предварительно сушили от влаги постепенным нагреванием в течение суток, затем плавил и подвергали гальваностатическому предэлектролизу. В полученный расплав добавляли CaO , очищенный от влаги и CO_2 вакуумированием при 900 °С. Анодом служила Pt проволока (\varnothing 1 мм, $S_a = 0,65 \text{ см}^2$), катодом – Mo стержень ($S_k = 3 \text{ см}^2$), размещенный за алундовой диафрагмой. В качестве электрода сравнения использовали Pt проволоку, погруженную в насыщенный по CaO расплав того же состава в кварцевом чехле с атмосферой кислорода. Изменение разности потенциалов между Pt электродами при нулевом токе в течение 4 часов не превышало

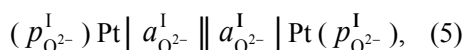
± 3 мВ. Температуру в печи задавали и поддерживали при помощи терморегулятора Варта ТП-703 и ХА термопар.

Потенциостатические поляризационные кривые и вольтамперограммы получали при помощи PGSTATAutoLAB 302N (EcoChemie, Netherlands) с учетом омического падения напряжения в измерительной цепи.

Для оценки вероятности протекания суммарных анодных реакций были произведены термодинамические расчеты, представленные в таблице. Исходя из полученных значений, напряжений разложения можно сделать предположение, что наиболее вероятными реакциями на Pt в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С будут выделение кислорода (1), окисление (4) и растворение Pt (3).

Результаты и обсуждение

В ходе измерений была проверена функция используемого электрода сравнения. Для этого измеряемые в течение 0,5–4 часов значения э. д. с. разомкнутой цепи при разных температурах сопоставляли с рассчитанными значениями э. д. с. гальванического элемента:



где $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$, $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ – парциальное давление кислорода в чехле электрода сравнения и в ячейке (атм), $a_{\text{O}_2}^{\text{I}}$, $a_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ –

активности кислород-содержащих частиц в расплаве электрода сравнения и ячейки (мол/см³). Значения разности потенциалов между Pt электродами были близки к значениям, рассчитанным по уравнению:

$$\Delta E^{I=0} = RT / 4F \ln((a_{\text{O}_2}^{\text{II}})^2 p_{\text{O}_2}^{\text{I}}) / ((a_{\text{O}_2}^{\text{I}})^2 p_{\text{O}_2}^{\text{II}}) \quad (6)$$

Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на Pt аноде в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ представлены на рис. 2. Предельная плотность тока на потенциостатических поляризационных кривых повышается с увеличением температуры, а также при повышении концентрации CaO в расплаве. Это указывает на диффузионный характер замедленной стадии исследуемого процесса при высоких плотностях тока.

Из особенностей поляризационных кривых можно отметить высокое перенапряжение (0,10–0,15 В) анодного процесса на Pt уже при низких плотностях тока (до 10 мА/см²). Это

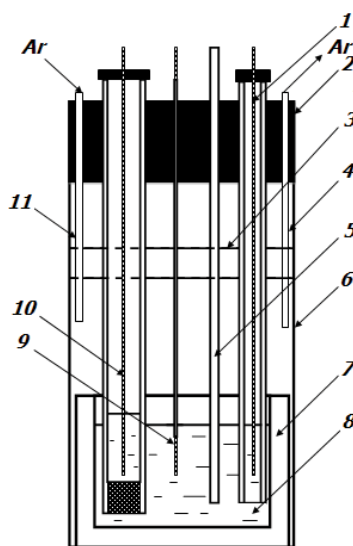


Рис. 1. Схема измерительной ячейки: 1 – молибденовый катод; 2 – пробка из вакуумной резины; 3 – защитные отражательные экраны из Ni; 4, 11 – газоходы; 5 – термопара в алундовом чехле; 6 – кварцевая ячейка; 7 – алундовый тигель; 8 – расплав; 9 – платиновый анод, экранированный алундовой трубкой; 10 – электрод сравнения

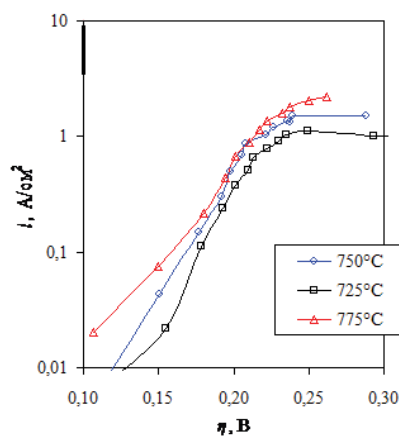


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на Pt аноде в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ -(1 масс. %) CaO

Таблица 1

Напряжения разложения (ΔE) возможных суммарных реакций при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$

Реакция	Число электронов	ΔE , В при T , °С [7, 8]			
		725	750	775	
$2\text{CaO} = 2\text{Ca} + \text{O}_2$	4	2,749	2,735	2,722	(1)
$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + \text{Cl}_2$	2	3,344	3,325	3,307	(2)
$\text{Pt} + \text{CaCl}_2 = \text{PtCl}_2 + \text{Ca}$	2	2,972	2,956	2,940	(3)
$2\text{Pt} + 3\text{CaCl}_2 = 2\text{PtCl}_3 + 3\text{Ca}$	6	3,137	3,125	3,114	
$\text{Pt} + 2\text{CaCl}_2 = \text{PtCl}_4 + 2\text{Ca}$	4	3,232	3,221	3,211	
$\text{Pt} + \text{CaO} = \text{PtO} + \text{Ca}$	2	2,812	2,809	2,805	(4)
$\text{Pt} + 2\text{CaO} = \text{PtO}_2 + 2\text{Ca}$	4	2,831	2,826	2,821	
$3\text{Pt} + 4\text{CaO} = \text{Pt}_3\text{O}_4 + 4\text{Ca}$	8	2,999	2,996	2,994	

может быть связано с адсорбцией атомов кислорода [9] или образованием оксидной пленки на поверхности платины [10, 11], обладающей полупроводниковыми свойствами. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$, представлены на рис. 3. Смещение пика анодного тока (i_p) на вольтампе-

рограммах в положительную сторону при увеличении скорости развертки потенциала (v) и меньшие значения токов катодных пиков указывают на необратимость процесса [12, 13].

Выводы

1. При помощи потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии получены новые экспериментальные данные относительно механизма и кинетики анодного процесса на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С.

2. Проведены термодинамические оценки вероятности протекания суммарных реакций при электролизе расплава на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ с использованием неуглеродного анода.

3. Показано, что при высоких плотностях тока анодный процесс протекает преимущественно в условиях замедленной диффузии электроактивных частиц к аноду, а при низких плотностях (до 10 mA/cm^2) их разряду до атомарного и молекулярного кислорода предшествует стадия, которая может быть связана с адсорбцией атомов ки-

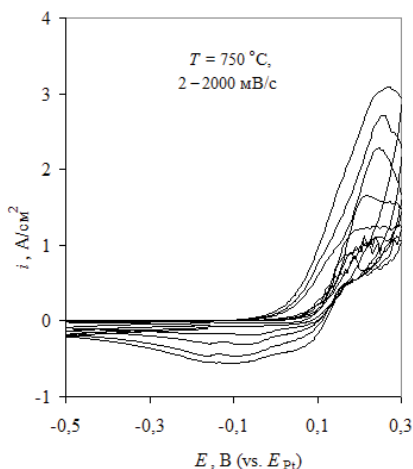


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-(1 масс. \%)\text{CaO}}$

слорода или с образованием оксидной пленки на поверхности платины. Для установления природы этой стадии необходимы дальнейшие исследования.

1. Chen G. Z., Fray D. J. *LightMetals*, 2004, 881.
2. Wang D., Jin X., Chen G. Z. *Annual Reports Section "C"*, 2008, 104, 189.
3. Kondo H., Asaki Z., Kondo Y. *Metallurg. and Mater. Trans. B*, 1978, 9, 477.
4. Yin H., Gao L., Zhu H. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 3296.
5. Jiao Sh., Fray D. J. *Metallurg. and Mater. Trans. B.*, 2010, 41, 74.
6. Dubtsev A. B., Zaikov Yu. P., Batukhtin V. P., Ivanovsky L. E. *Melts*, 1992, (1), 35.
7. *Thermodynamic constants of individual substances: a Handbook*. Vol. 1–4. Ed. by V. P. Glushko M: Nauka, 1978–1982. [Термодинамические константы индивидуальных веществ : справочник. Т. 1–4 / под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1978–1982].
8. Rusinov L. P., Gulyanitsky B. S. *Equilibrium transformations metallurgical reactions*. M: metallurgy, 1975, 416 p. [Рузинов Л.П., Гуляницкий Б. С. *Равновесные превращения металлургических реакций*. М.: Металлургия, 1975, 416 с.].
9. Vatolin N. A., Sotnikov A. I., Vatolina N. D. *Redox processes with participation of iron ions and oxygen on the boundary of metal-oxide melt*. Ekaterinburg.: UrO RAN, USTU-UPI, 2008, 232 p. [Ватолин Н. А., Сотников А. И., Ватолина Н. Д. *Окислительно-восстановительные процессы с участием ионов железа и кислорода на границе металла с оксидным расплавом*. Екатеринбург : ИМЕТУ-РОРАН, УГТУ-УПИ, 2008, 232 с.].
10. Dewing E. W., Vander-Kouwe E. Th. *J. Electrochem.Soc.*, 1977, 124, 58.
11. Seriani N., Pompe W., Ciacchi L. C. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 14860.
12. *Electroanalytical Methods, 2nd ed.* Ed. Scholz F., Berlin, Springer-Verlag, 2010, 359 p.
13. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed.* N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2001, 833 p.



**K. V. Tatarenko¹, A. V. Suzdaltsev²,
A. P. Kramov^{1,2}, Yu. P. Zaikov^{1,2}**

¹*Ural Federal University, 19, Mira street,
620002, Ekaterinburg.
E-mail: cyrilfex@yandex.ru*

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS,
20, Akademicheskaya street, 620990, Ekaterinburg.
E-mail: suzdaltsev_av@mail.ru*

Anode process on platinum in CaCl₂-CaO-based melt

Methods potentiostatic polarization and cyclic voltammetry obtained new data on the mechanism and kinetics of anodic processes on platinum in the molten CaCl₂-KCl-CaO when 725–775 °C. Given thermodynamic values of potential difference probable total reactions in the range of the studied temperature. Using potentiostatic polarization and cyclic voltammetry obtained new data on the mechanism and kinetics of anodic process on platinum in the molten CaCl₂-KCl-CaO when 725–775 °C thermodynamic assessment of the probability of occurrence total reactions during electrolysis melt on the basis of CaCl₂-CaO using non-carbon anode. It is shown that at high current densities anodic process takes place mainly in the conditions of slow diffusion of electrically active particles to the anode, and at low densities (up to 10 mA/cm²) to their discharge to the atomic and molecular oxygen is preceded by a stage, which can be associated with adsorption of atoms of oxygen or with the formation of an oxide film on the surface of platinum. To detect the nature of this stage, further research is needed.