

УДК 541.135.3

**ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ВОССТАНОВЛЕНИЯ $AlCl_3$ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ
ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ**

Ю. К. Делимарский, В. Ф. Макогон, О. П. Гриценко

Наименьшее количество работ по электрохимии высокотемпературных хлоралюминатных расплавов (выше температуры плавления металлического алюминия) посвящено кинетике электродных процессов. Это можно объяснить сложностью эксперимента и неоднозначностью получаемых результатов. Последнее связано с активным взаимодействием $AlCl_3$ с расплавами хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, что приводит к значительному уменьшению коэффициентов активности $AlCl_3$ и их зависимости от его концентрации [1]. Образование комплексного соединения типа $MeAlCl_4$ приводит к своеобразию таких физико-химических свойств как электропроводность и вязкость, величины которых падают с увеличением концентрации $AlCl_3$ [2, 3].

Если учесть и роль межвалентного взаимодействия, определяющегося в основном равновесием



с величиной константы равновесия от 3,6 до 16,6 (по данным разных авторов) [4], то из сказанного следует, что большое значение при снятии электрохимической характеристики катодного процесса должна иметь устойчивость концентрации $AlCl_3$.

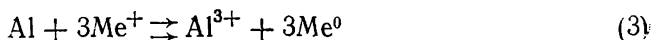
При проведении экспериментов используется обычно введение $AlCl_3$ в расплав через твердую или газообразную фазу, либо образование его при анодном растворении металлического алюминия. Анализ вольт-амперных зависимостей, полученных нами при катодном восстановлении $AlCl_3$, концентрация которого была задана указанными способами, показал, что электродный процесс при этом имеет различный характер.

На рис. 1 представлены вольт-амперные зависимости восстановления $AlCl_3$ на графитовых электродах в расплаве $2NaCl-KCl$ при температуре 730° , снятые в потенциодинамическом режиме со скоростью поляризации 240 мВ/мин. Здесь и в остальных случаях значения потенциалов приводятся относительно свинцового электрода сравнения. Как видно из сопоставления кривых, полученных для близких концентраций $AlCl_3$, электродные процессы имеют различный характер. Для случая восстановления $AlCl_3$ из расплава, полученного сплавлением $AlCl_3$ с хлоридами натрия и калия (рис. 1, кривая 1), вольт-амперная зависимость имеет S-образный вид, характерный для разряда с деполяризацией, анализ ее наклона дает 3-электронный обратимый перенос (предлогарифмический коэффициент равен 0,072 при теоретическом значении 0,066) [5]. Восстановление алюминия идет при потенциале $-0,7$ В, то есть близком к стандартному значению $E_{Al^{3+}/Al}$ [6]. В случае насыщения расплава ионами алюминия анодным растворением жидкого алюминия (плотность тока $0,005-0,05$ А/см²) восстановление последнего начинается практически с нуля (кривая 2); наклон кривой имеет значение 0,28 (теоретическое значение для $n=1$ равно 0,198). Потенциал восстановления согласуется с $E_{Al^+/Al}$ [7], то есть можно предположить, что расплав обогащается ионами низших валентностей. Аналогичный

вид имеет кривая δ (см. рис. 1), полученная в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}$ при выдержке в нем металлического алюминия, в котором, как известно [8], кроме растворения алюминия с образованием субсоединений (1) возможно и растворение атомарного алюминия:



и восстановление алюминием щелочного металла:



или



Для уточнения природы ионов алюминия, полученных анодным растворением жидкого алюминия, были сняты анодные вольт-амперные кривые (рис. 2).

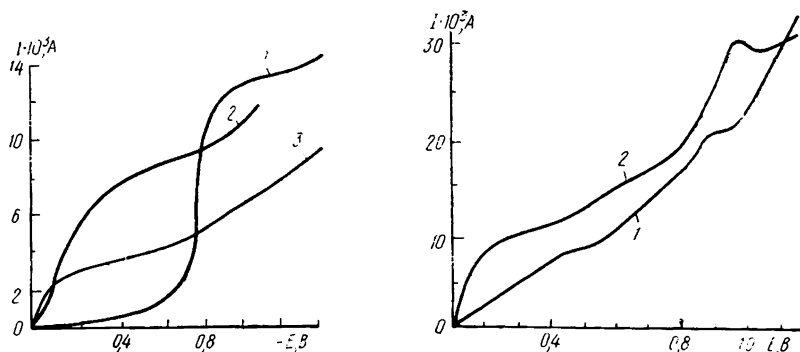


Рис. 1. Вольт-амперные зависимости катодного восстановления AlCl_3 , введенного в расплав $2\text{NaCl}-\text{KCl}$ сплавлением (1—1,4%), анодным растворением (2—1,7%) и путем выдержки металлического алюминия в расплаве (3).

Рис. 2. Кривые анодного растворения алюминия в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1) и $\text{NaCl} + \text{KCl} + 3\% \text{AlCl}_3$ (2).

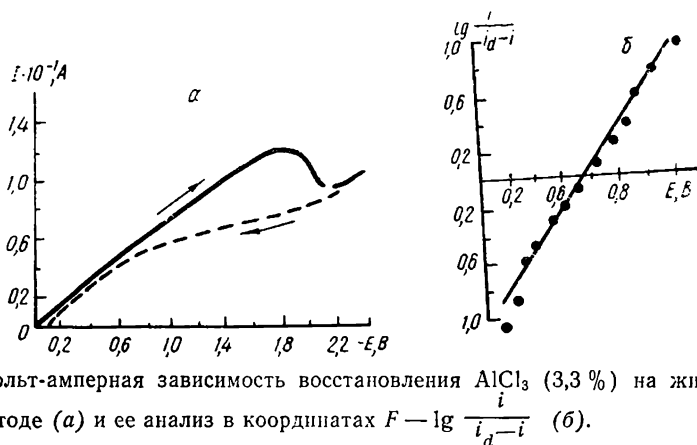


Рис. 3. Вольт-амперная зависимость восстановления AlCl_3 (3,3%) на жидком алюминиевом катоде (а) и ее анализ в координатах $F - \lg \frac{i}{i_d - i}$ (б).

Исходя из представления о межвалентном взаимодействии, определяющемся равновесием (1), [7] и на основании расчетов потенциалов возможных электродных реакций для алюминия [8], можно предположить, что форма ионов алюминия, переходящих в расплав, будет определяться их состоянием в расплаве.

Как видно из рис. 2, в отсутствие в расплаве ионов алюминия (кривая 1) имеют место две волны с E , равным 0,33 и 0,72 В. Их наклоны равны 0,21 и 0,12, что соответствует одно- и двухэлектронному переносу (теоретические значения 0,198 и 0,099). Величины потенциалов и наклонов позволяют предположить протекание следующих электродных ре-

акций: $Al \rightarrow Al^+$; $Al^+ - 2e \rightarrow Al^{3+}$, то есть на первом участке растворение идет с образованием одновалентных ионов, на втором — трехвалентных.

Анодное растворение алюминия в расплаве, содержащем хлорид алюминия (кривая 2), имеет тот же характер, но с более отчетливо выраженными процессами.

Еще один вид зависимости имеет место при катодной поляризации одноименного электрода. На рис. 3 приведена катодная вольт-амперная зависимость, снятая на жидком алюминиевом катоде в расплаве $2NaCl - KCl + 3,0 \text{ мас. \% } AlCl_3$ и ее анализ в координатах $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$.

Растянутость волны и величину ее наклона 0,7 можно было бы отнести к необратимости процесса. Но величина потенциала полуволны (0,8) близка к $E_{Al^{3+}/Al}$, а наклон кривой при пересечении ею оси нулевого тока при обратной съемке соответствует наклону при прямой поляризации. Очевидно, здесь можно предположить совместный разряд ионов, природа которых определяется взаимодействием материала катода (алюминия) с ионами расплава (Al^{3+}).

Таким образом, рассматривая вольт-амперную зависимость восстановления $AlCl_3$ на фоне $NaCl - KCl$, мы имеем несколько видов кривых с различными параметрами электродного процесса, зависящими от способа введения хлорида алюминия и от природы материала катода.

О возможности сплавообразования выделяющегося алюминия с катодом и его влиянии на зависимость $i - E$ сообщалось ранее [9].

Все это подтверждает необходимость соблюдения идентичности условий эксперимента при работе с высокотемпературным хлоралюминатным расплавом и учета их при интерпретации полученных результатов.

1. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Халтурин Л. К. Тензиметрические исследования расплавленных смесей $AlCl_3 - NaCl$.— Тр. Ин-та электрохимии, УНЦ АН СССР, 1977, № 25, с. 18—22.
2. Борисоглебский Ю. В., Буй Ван Хынг, Ветюков М. М. Вязкость расплавов тройной системы $NaCl - KCl - AlCl_3$.— Изв. вузов. Цвет. металлургия, 1980, № 3, с. 16—19.
3. Борисоглебский Ю. В., Ветюков М. М., Парамонов И. В. Электропроводность расплавов, содержащих хлористый алюминий.— Там же, с. 114—116.
4. Беллев А. И., Фирсанова Л. А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах.— М.: Металлургиздат, 1959, с. 14—18.
5. Делимарский Ю. К., Макогон В. Ф., Гриценко О. П. Исследование катодного разряда ионов алюминия из высокотемпературного хлоралюминатного расплава.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 115—118.
6. Электродные потенциалы алюминия в расплавленных хлоридах натрия и калия / М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков, Ю. В. Посохин и др.— Тр. Ин-та электрохимии, УНЦ АН УССР, 1978, № 27, с. 12—16.
7. Антипин Л. Н., Важенин С. Ф. Электрохимия расплавленных солей.— М. 1964.— 251 с.
8. Машовец В. П. О катодном процессе при электролитическом получении алюминия.— Л.: Металлургиздат, 1957.— 274 с. (Тр. ВАМИ, вып. 39).
9. Делимарский Ю. К., Макогон В. Ф. Особенности электровосстановления алюминия из высокотемпературных хлоралюминатных расплавов.— Электрохимия, 1982, 13, № 10, с. 1268—1272.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 14.03.83