Обзор работ по электрохимическому материаловедению

Электрохимия криолит-глиноземных расплавов. Поиск материала инертного анода

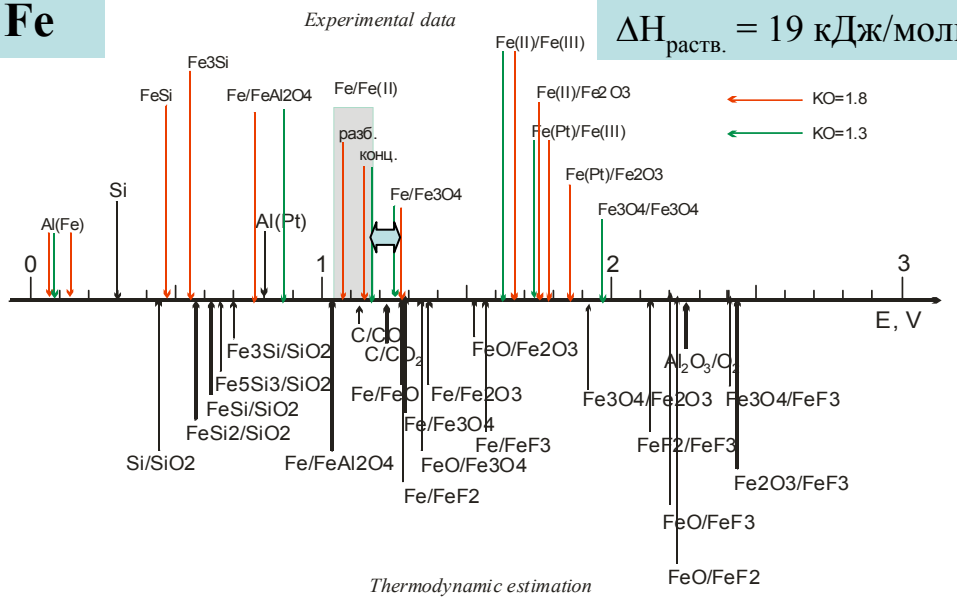
1. Деградационное поведение сплавов Cu-Fe-Ni в расплавах различного состава

2. Электрохимическое поведение растворенных в расплаве соединений железа, меди, никеля. Под предлогом коллекторной защиты.

Электрохимическое поведение компонентов анода в расплаве

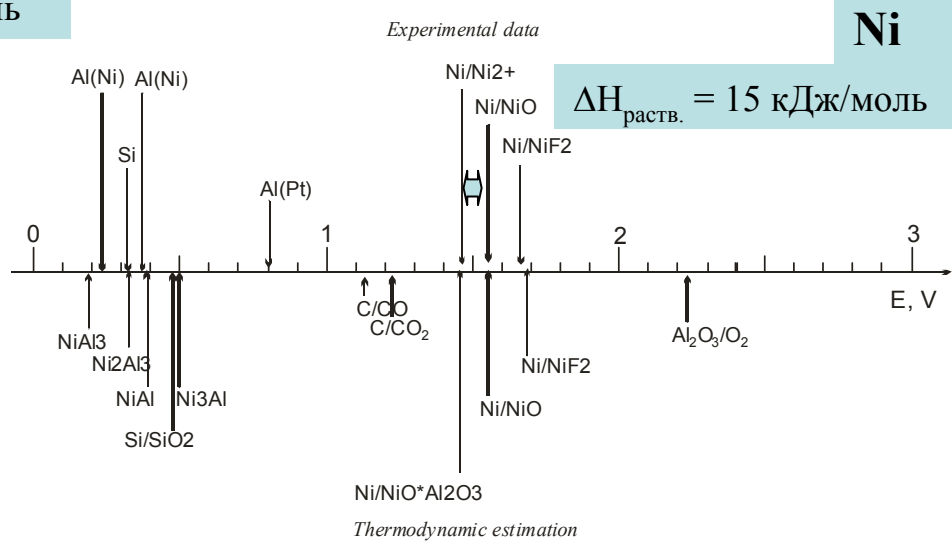
Fe

$\Delta H_{раств.}$ = 19 кДж/моль



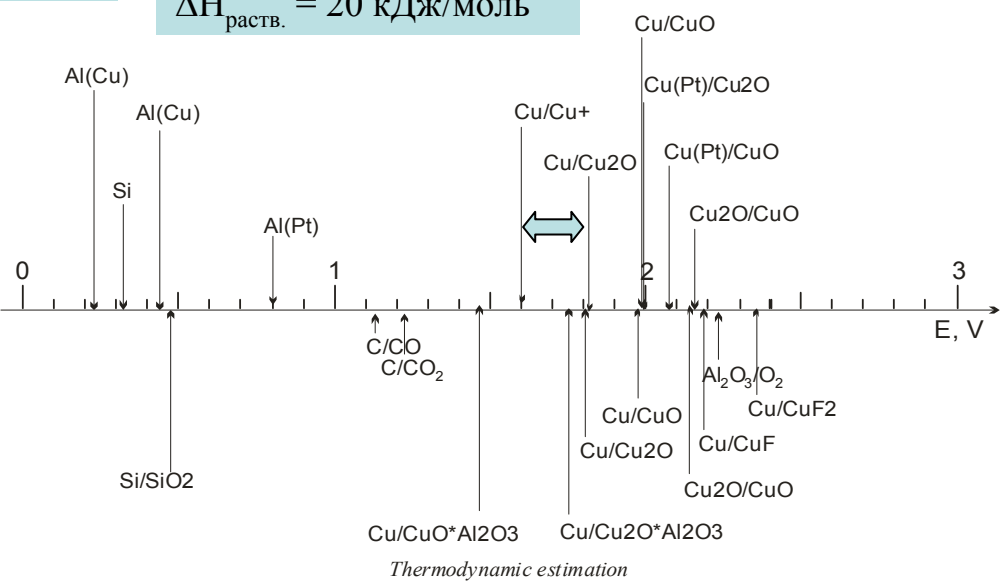
Ni

$\Delta H_{раств.}$ = 15 кДж/моль



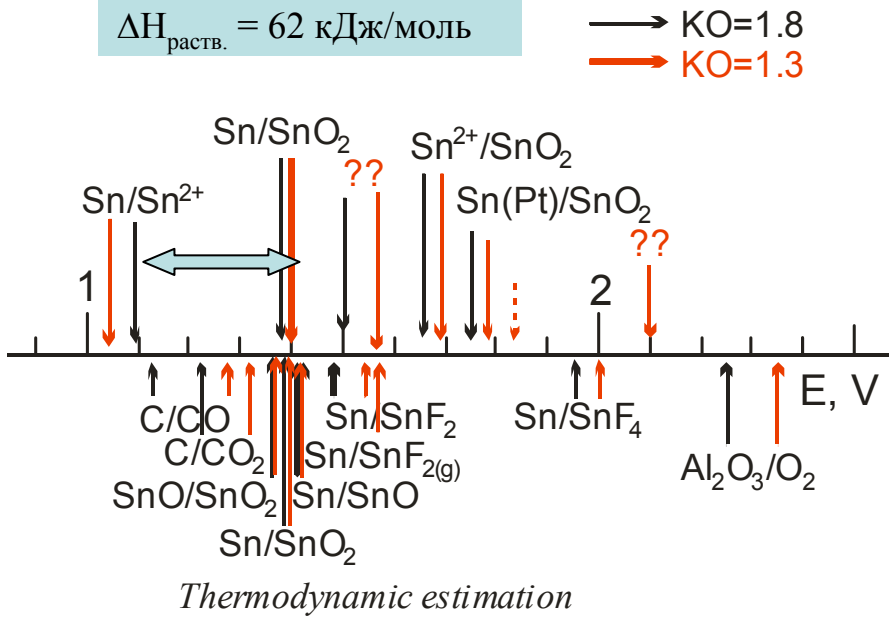
Cu

$\Delta H_{раств.}$ = 20 кДж/моль



Sn

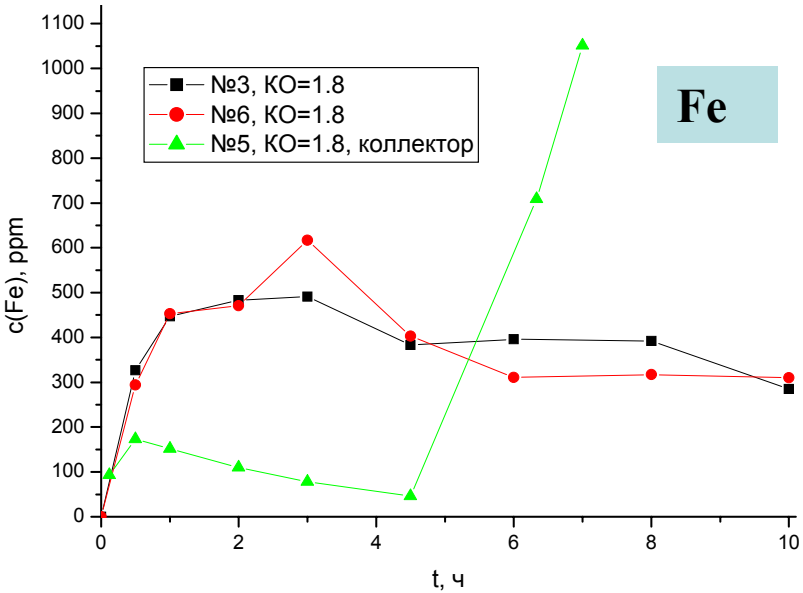
$\Delta H_{раств.}$ = 62 кДж/моль



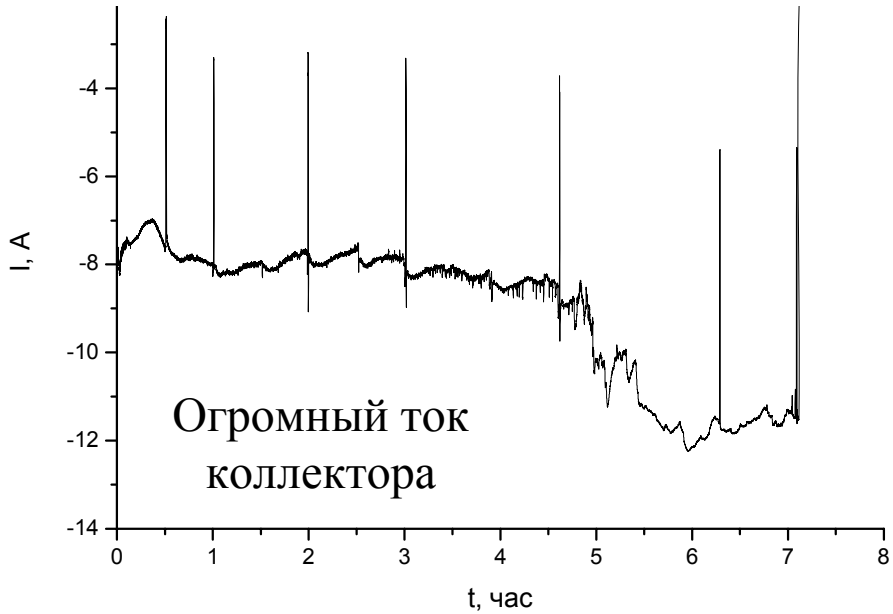
Коллекторная защита

В осадке Cu >> Fe, Ni. + P, + Si

В оксидном слое на аноде медь отсутствует.



Снижение концентрации железа в расплаве -> рост скорости растворения оксидного слоя и скорости коррозии



Сплавы: зависимость от КО

- Ускорение деградации.
- Увеличение скорости растворения богатой медью фазы.
- Увеличение «глубины» окисления железа.
- Образование фторидов, накопление AlF_3 и отслаивание оксидного слоя.

КО=1.8

КО=1.5

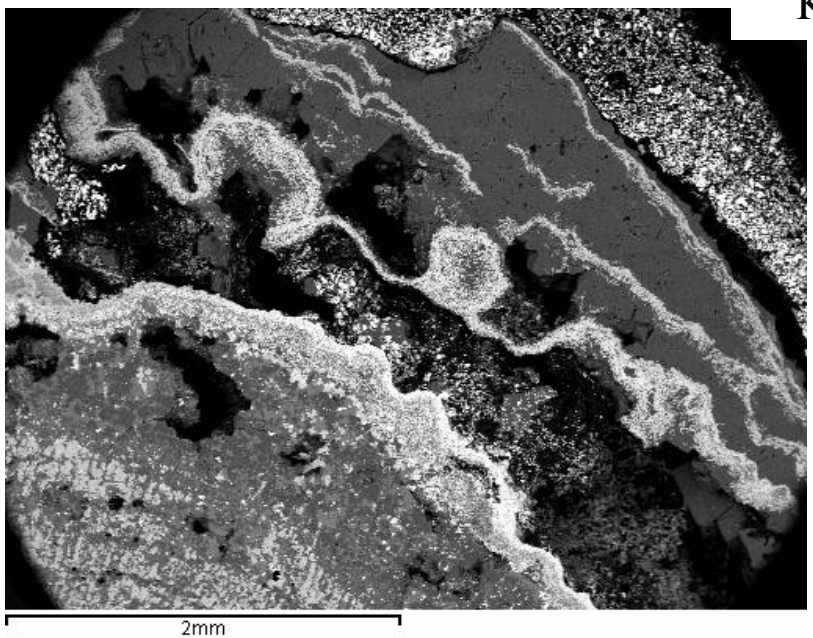
КО=1.3

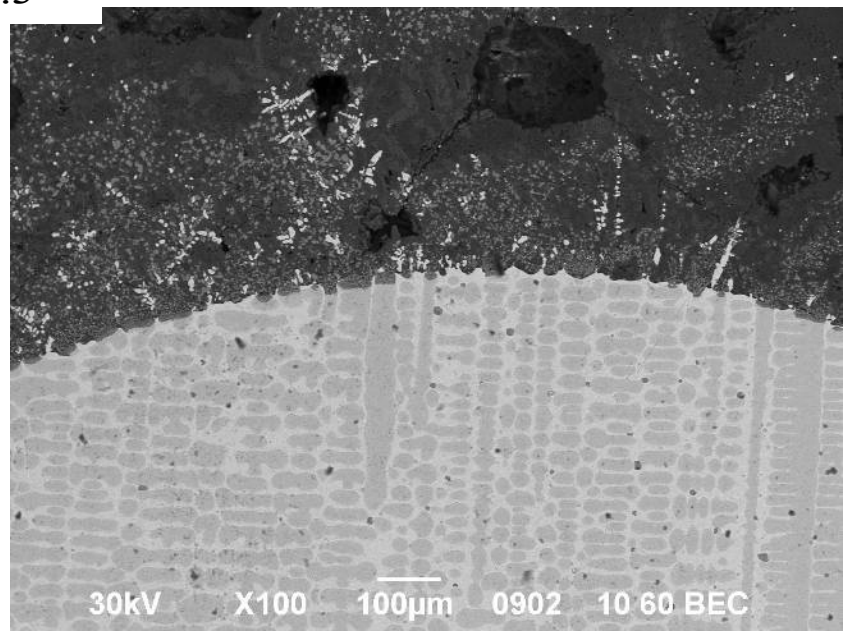
- Незначительное снижение скорости деградации.
- Увеличение скорости растворения богатой медью фазы.
- Увеличение «глубины» окисления железа.

- Ускорение деградации.
- Необратимый переход к образованию фторидов

Сплавы: роль Ni

KO=1.3





Образование оксидов

Начало образования фторидов

Накопление фторидов в подслое

Отслаивание оксидного слоя

Образование оксидов

Начало образования фторидов

Накопление фторидов в подслое

Отслаивание оксидного слоя

Планы

1. Роль калия в обеспечении деградационной стабильности анода

- Анализ ионного состава калиевых и смешанных расплавов, в том числе с глиноземом (раман)
- Моделирование строения расплава (квантовая химия)
- Моделирование растворенных компонентов анода и глинозема (квантовая химия)
- Растворимость компонентов анода в калиевых и смешанных расплавах.
- Электрохимическое поведение компонентов анода в калиевом и смешанных расплавах (если позволит растворимость реагента)
- Сравнительное исследование кинетики выделения кислорода в калиевом, натриевом и смешанных расплавах.
- Сравнительное исследование деградации модельных керамических материалов ($CuFe_2O_4$, $CuFeO_2$, Fe_3O_4) в расплавах различного состава.
- Влияние допирования модельных материалов калием на электропроводность, стабильность.
- Поиск возможных допантов для улучшения электропроводности и деградационной стабильности модельных керамических материалов.

Публикации

- Renat R. Nazmutdinov, Tamara T. Zinkicheva, Sergey Yu. Vassiliev, Dmitri V. Glukhov, Galina A. Tsirlina, Michael Probst, *A spectroscopic and computational study of Al(III) complexes in sodium cryolite melts: Ionic composition in a wide range of cryolite ratios* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 75 (2010) 1244-1252
- Sergey Vassiliev, Veronika Laurinavichute, Zoya Kuz'minova, Galina Tsirlina, Evgeny Antipov, Alexander Gusev, Dmitry Simakov, *In situ Raman experimental study of ionic species in cryolite melts of various composition* // Light Metals (2010) 559-561
- Филатов А.Ю. «*Коррозия металлов и сплавов в криолит-глиноземных расплавах в условиях анодной поляризации*» Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.
- «*СПОСОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ*»
  Заявка на патент РФ №2010133245

О ....

либо хорошо, либо ничего....

Керамические анодные материалы для получения алюминия

Керамика на основе SnO_2

- СТС анализ локальной проводимости для различных допантов
- Анализ типа и концентрации носителей (Мотт-Шоттки в растворе, прямые подходы на стороне)
- Анализ термоЭДС
- Диффузия допантов в керамике при температуре электролиза.

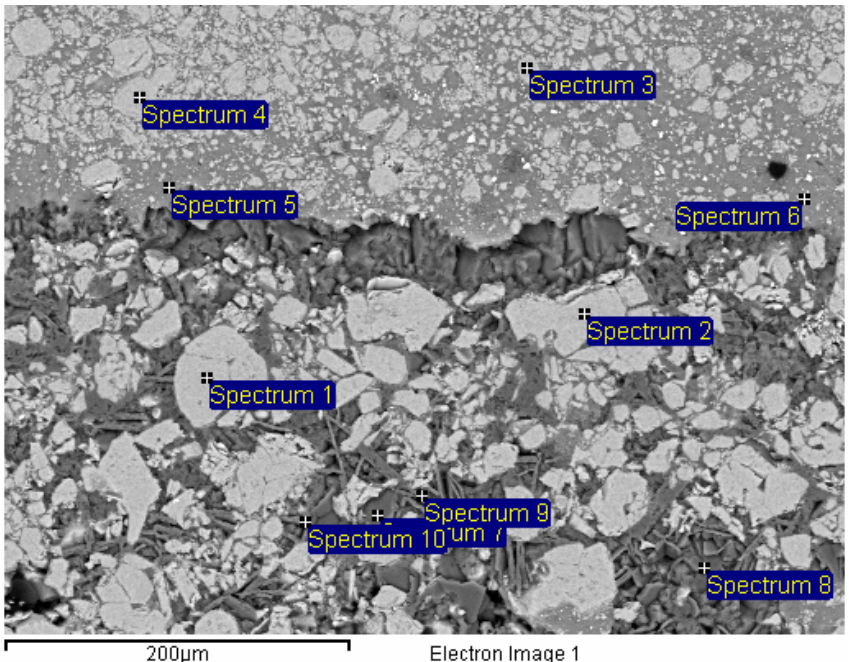
Керамика на основе шпинелей

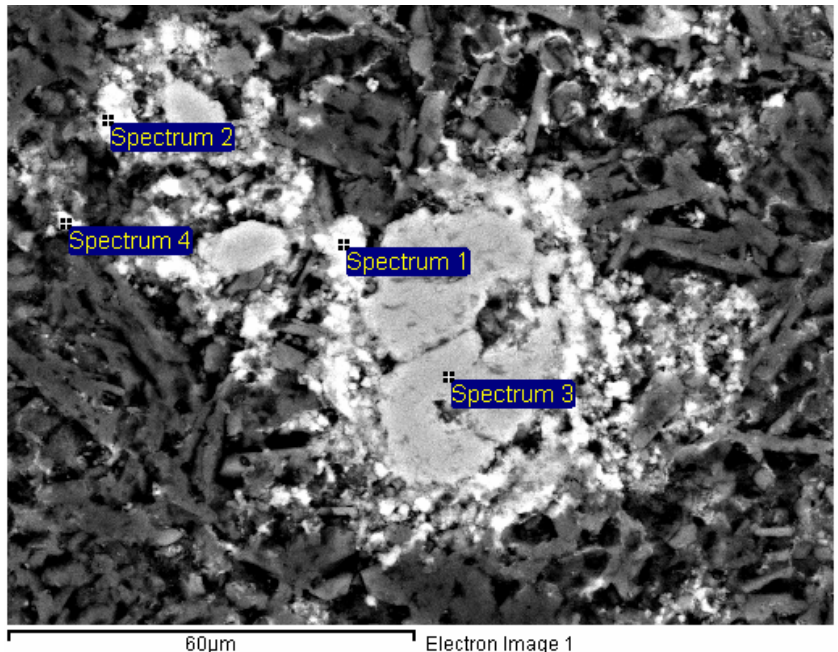
- Sergey Yu. Vassiliev, Veronika K. Laurinavichute, Artem M. Abakumov, Vitaliy A. Govorov, Evgeny B. Bendovskii, Stuart Turner, Alexander Yu. Filatov, Vadim P. Tarasovskii, Andrey G. Borzenko, Anastasiya M. Alekseeva, Evgeny V. Antipov, *Microstructural Aspects of the Degradation Behavior of SnO_2-Based Anodes for Aluminum Electrolysis* // Journal of The Electrochemical Society 157 (2010) C178-C186
- ~~S.Yu. Vassiliev, V.K. Laurinavichute, A.M. Abakumov, E.B. Bendovskii, A.Yu. Filatov, A.M. Alekseeva, V.P. Tarasovskii, L.I. Ryabova, K.S. Okhotnikov, A.A. Gippius, G.A. Tsirlina, E.V. Antipov, *Electrochemical behavior of SnO_2-based ceramic anodes in cryolite-alumina melts. The crucial role of the sintering additive in material degradation*~~

Композиционные материалы на основе TiB_2 (совместно с СФУ)

$TiB_2/Al_2O_3/....$

- Механическое связывание зерен TiB_2 – активное вымывание в алюминий
- Разрушение связующего, высокое сопротивление материала

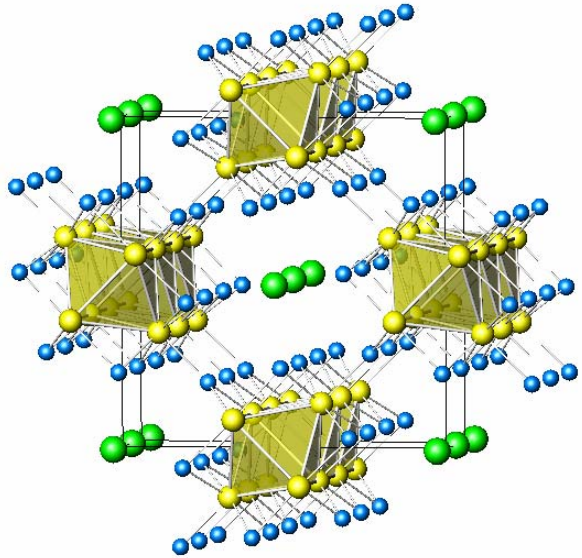


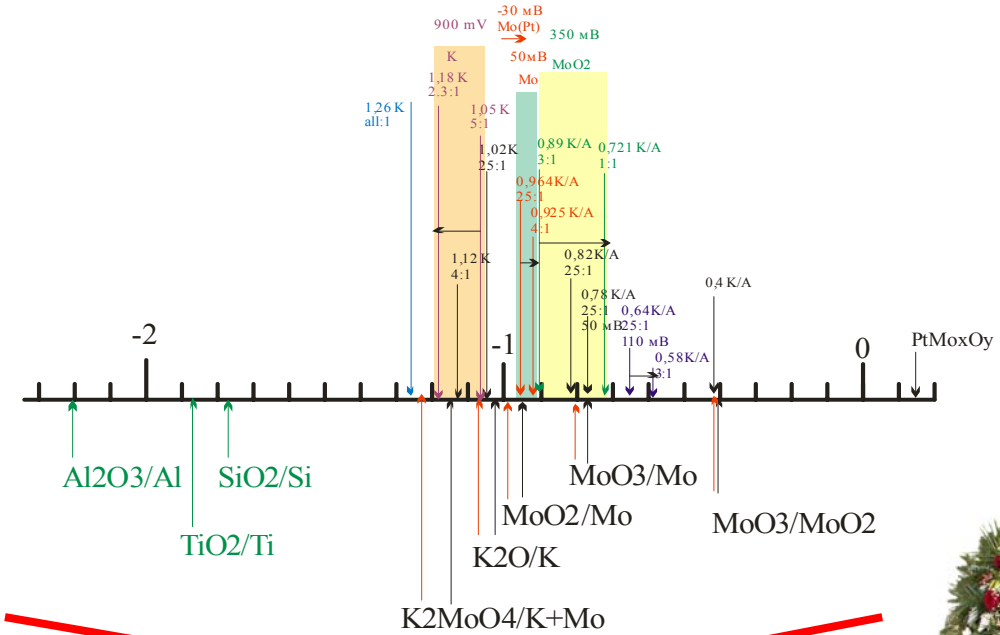


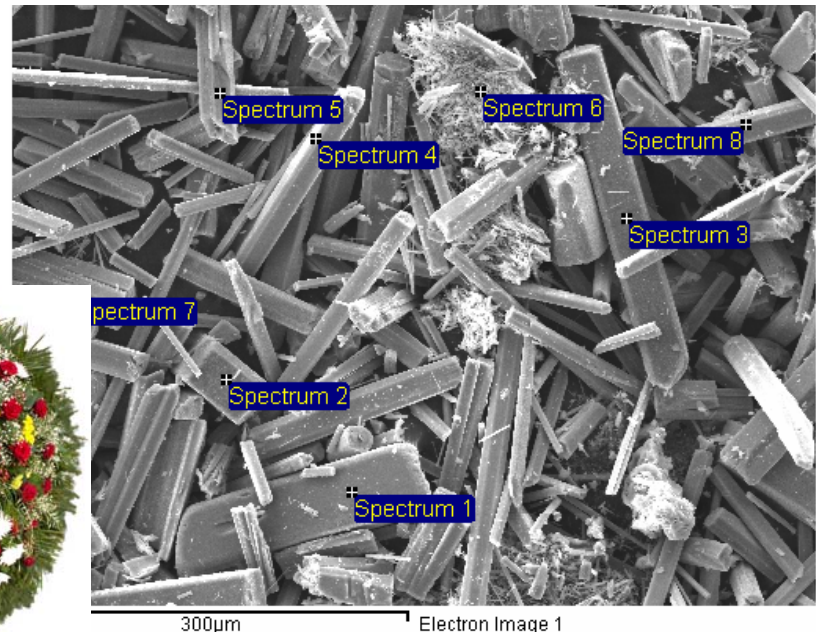
Электросинтез восстановленных оксомолибденовых фаз

- Наличие примесей Ti, Al, Si в синтезированных образцах
- Электросинтез высокочистой фазы KMo_4O_6 (А.Абакумов)
- Увеличение количества титана в расплаве (KMo_4O_6, $K_xTi_8O_{16+x}$) (для ряда образцов есть структура)
- Попытка синтеза в литиевом расплаве (новая фаза, разлагается при хранении на воздухе).

KMo_4O_6







- Заготовка статьи //~~*Potential dependent formation of reduced molybdenum oxides*~~

~~Электросинтез боридов в низкотемпературных расплавах (РФФИ)~~

Электролит:

- $MCl – AlCl_3$ (100-200°C)
- $MCl – ZnCl_2$ (200-300°C)
- Ионные жидкости

Элементы:

- Ti
- **Cu, Ag, Au**
- другое

- Невозможно стабилизировать в расплаве бор и титан.

$$T_{bp}(BCl_3) = 12.6^{o}C$$

$$T_{bp}(TiCl_4) = 136^{o}C$$

- Желаемые фазы MB_2 (Cu, Ag, Au) термодинамически нестабильны

Электролит:

- M_2O-B_2O_3 (800-900°C)
- высокая вязкость

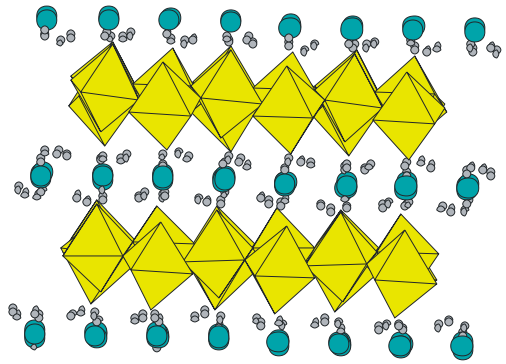
Элементы:

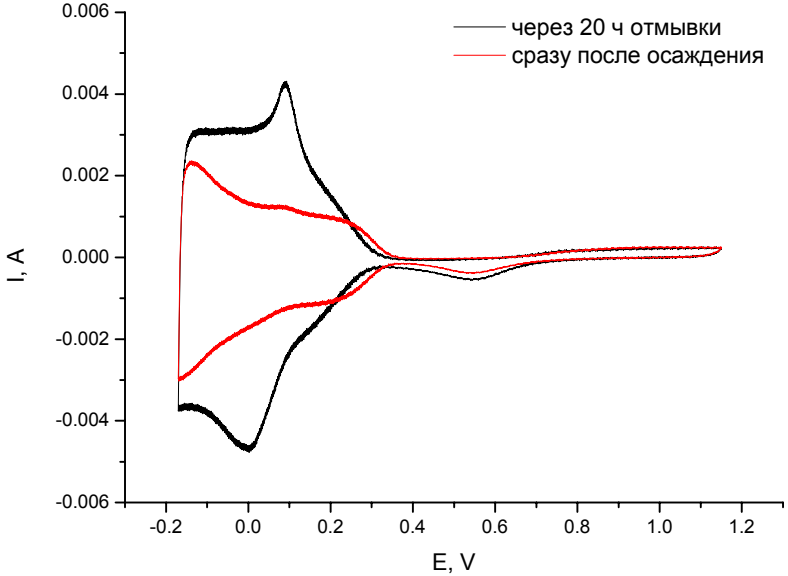
- Nb

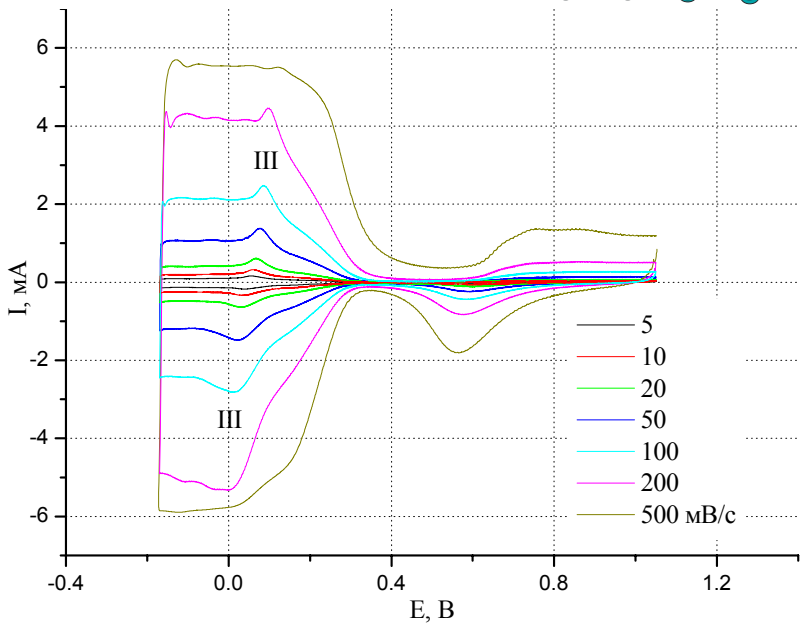
- Синтезированы образцы NbB_2
- Проблема контроля стехиометрии и проблема примесей в расплаве

Электрохромные материалы на основе WO_3*2H_2O (Mo, V)

- Количественный анализ состава пленки (концентрация допанта, толщина)
- Оценка глубины перезаряжения, скорости, стадийности
- Механизм старения и деградации, созревания
- Дефектность кристаллической структуры
- Ионный состав раствора осаждения



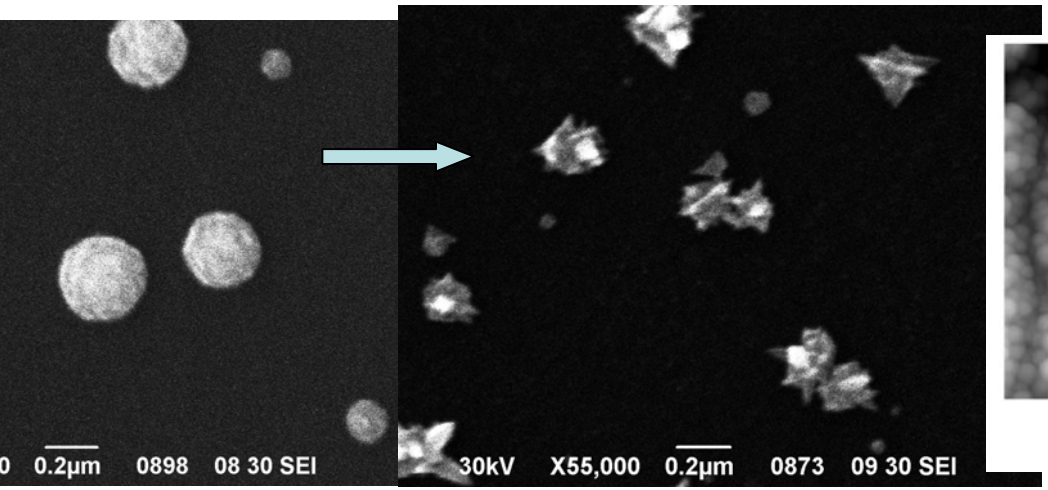


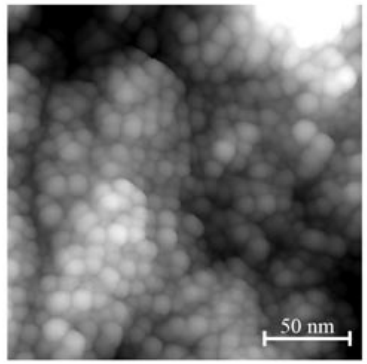


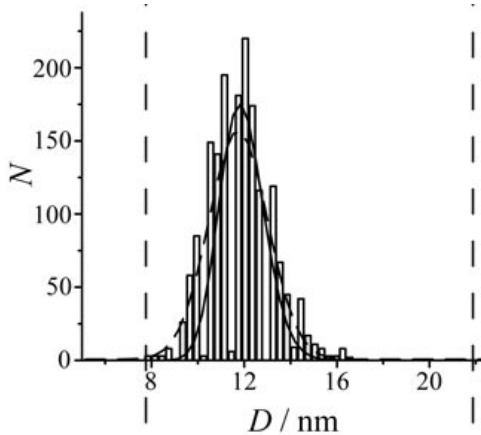
- Veronika K.Laurinavichute, Sergey Yu.Vassiliev, Alexander A.Khokhlov, Lyudmila M.Plyasova, Irina Yu.Molina, Galina A.Tsirlina, *Electrodeposited oxotungstate films: Towards the molecular nature of recharging processes* // Electrochimica Acta (2011) DOI:10.1016/j.electacta.2010.10.077
- Хохлов Александр Анатольевич, *Электрохромные материалы на основе оксида вольфрама: электросинтез и свойства* // Дипломная работа

Высокодисперсные платиновые металлы

- Кластеры платины на поверхности HOPG (микроструктура, электрокаталитические свойства, зависимость от потенциала осаждения)
- Методика анализа микроструктуры платиновых осадков с использованием WPPM (XRD)
- Необычные свойства электролитических осадков палладия, в том числе в присутствии ПЭГ







- Ernest E. Said-Galiyev, Alexander Yu. Nikolaev, Eduard E. Levin, Ekaterina K. Lavrentyeva, Marat O. Gallyamov, Sergei N. Polyakov, Galina A. Tsirlina, Oleg A. Petrii, Alexey R. Khokhlov, *Structural and electrocatalytic features of Pt/C catalysts fabricated in supercritical carbon dioxide* // J. Solid State Electrochem. (2011) DOI 10.1007/s10008-010-1169-7
- A.N. Simonov, O.V. Cherstiouk, S.Yu. Vassiliev, V.I. Zaikovskii, A. Yu. Filatov, N.A. Rudina, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina, *Electrodeposited platinum at low loading: deposition potential effect on globular nanostructure* // Пишется
- E. K. Lavrentyeva, S. Yu. Vassiliev, E. E. Levin, A. A. Tsirlin, S. N. Polyakov, K. S. Napolskii, M. O. Gallyamov, O.A. Petrii, G. A. Tsirlina, *Smectite clays as a quasi-template for platinum deposition* // Пишется который год

Конец

Спасибо **за внимание**