

УДК 544.653.3

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ © 2022 г. А. А. Филатов^{a, b, *}, А. В. Суздальцев^{a, b}, Ю. П. Зайков^{a, b}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: fill.romantic@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2021 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 05.10.2021 г.

Электроосаждение бора и боридов из легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой B_2O_3 представляется актуальным с точки зрения разработки способов нанесения смачиваемых алюминием боридных покрытий на графитовые катодные подины электролизера для производства алюминия. Методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены некоторые закономерности электровосстановления бора и алюминия на вольфрамовой подложке из легкоплавкого расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C. Исследовано влияние условий поляризации на кинетические параметры электровосстановления борсодержащих ионов из исследуемых расплавов в стационарных и нестационарных условиях. Показано, что электровосстановление борсодержащих ионов до элементарного бора протекает при потенциале на 0.6 В положительнее потенциала начала электровосстановления алюминийсодержащих ионов, при этом присутствие электроосажденного бора способствует электровосстановлению алюминийсодержащих ионов с деполаризацией около 0.3 В. Электроосаждение бора является электрохимически обратимыми и протекает в условиях замедленной диффузии электроактивных ионов к катоду. Электроосаждение алюминия на поверхности бора в виде борида алюминия является электрохимически обратимым только при высоких скоростях развертки потенциала. При добавлении B_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на зависимостях релаксации потенциала после катодной поляризации появляются площадки устойчивого значения потенциала при -1.1 В, характерные для хорошо сцепленного с подложкой катодного осадка. На основании полученных результатов предложены условия электроосаждения бора и смачиваемых алюминием боридных покрытий из расплавов на основе легкоплавкой системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: алюминий, бор, боридное покрытие, электроосаждение, оксидно-фторидный расплав, KF-AlF_3

DOI: 10.31857/S0235010622010030

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных факторов, определяющих срок службы и энергоэффективность электролизеров для производства алюминия, является проникновение электролита в катодные графитовые подины (токоподводы к алюминиевому катоду) электролизера на межфазных границах алюминий–подина–электролит [1]. Для снижения скорости или полного устранения этого явления предлагаются способы механического и электролитического нанесения покрытий на графит, смачиваемых алюминием. Преимущественно внимание уделяется нанесению покрытий из боридов тугоплавких элементов [1–6], причем наиболее эффективными можно считать способы нанесения

покрытий из расплавов для электролитического производства алюминия ($\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) непосредственно в ходе пуска электролизера [5, 6], поскольку дополнительные операции охлаждения и нагрева графитовых подин с покрытием могут привести к возникновению напряжений внутри покрытия и его разрушению.

Электровосстановление борсодержащих ионов из расплавленных солей (KCl , $\text{KCl}-\text{KF}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaF}$, $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$, $\text{MgF}_2-\text{NaF}-\text{LiF}$ и др.) при температуре от 375 до 900°C с борсодержащими добавками (преимущественно KBF_4 , B_2O_3) было исследовано в рамках разработки способов получения бора, боридных порошков и покрытий [7–18]. Несмотря на агрессивность фторидсодержащих систем и необходимость использования инертной атмосферы, электроосаждение из расплавленных солей считается одним из самых эффективных методов получения элементарного бора ввиду относительной простоты исполнения, низкой стоимости реагентов, а также возможности управления морфологией и чистотой бора [7]. К настоящему времени изучены закономерности электроосаждения бора и подобраны условия электролитического получения бора из разных расплавленных смесей на опытно-промышленных установках. Так, в работе [19] была выполнена серия экспериментов по электроосаждению бора при температуре от 450 до 570°C в электролизерах с загрузкой до 25 кг электролита и силой тока от 200 до 260 А. В качестве электролита выбрана оптимальная с точки зрения экологичности система $\text{KCl}-\text{KBF}_4$ с добавкой от 8 до 23 мас. % B_2O_3 в качестве источника бора. В результате экспериментов были получены порошки бора чистотой 95.6% при катодном выходе по току 85–89%.

Электролитическое нанесение боридных покрытий на графитовые подины электролизеров для производства алюминия требует отдельного внимания, поскольку параметры их электроосаждения могут существенно отличаться от параметров, приведенных в работах [7–19]. Следовательно, необходимы данные о закономерностях электроосаждения бора из используемых и предлагаемых расплавов для производства алюминия. В частности, это касается легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, активно исследуемых в последнее время для электролитического производства алюминия и его лигатур [20–23].

В данной работе методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены основные закономерности катодного процесса на вольфраме в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C. Для изучения закономерностей катодных процессов вместо углерода был выбран вольфрам с целью исключения влияния образования V_4C на исследуемый процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление расплавов

Измерения проводили в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ моль/моль и добавками Al_2O_3 и B_2O_3 . Расплавы готовили с использованием индивидуальных солей $\text{KF}\cdot\text{HF}$, NaF , AlF_3 и NH_4F квалификации х. ч. (производство ОАО “Вектон”), которые были максимально очищены от примесных элементов и влаги по ранее описанной методике [23]. Чистый KF получали путем термического разложения $\text{KF}\cdot\text{HF}$ нагреванием соли в течение 12 ч до температуры 900°C, что позволило попутно удалить оксидные примеси взаимодействием с образующимся HF . Удаление оксидных примесей из AlF_3 производили путем его выдержки в смеси с избыточным количеством NH_4F в течение 6–8 ч при 450–500°C. Для удаления электроположительных (по отношению к алюминию) примесей расплавы подвергали потенциостатическому электролизу в течение 2-х часов при потенциале графитового катода 1.2 В относительно потенциала CO/CO_2 электрода сравнения [24].

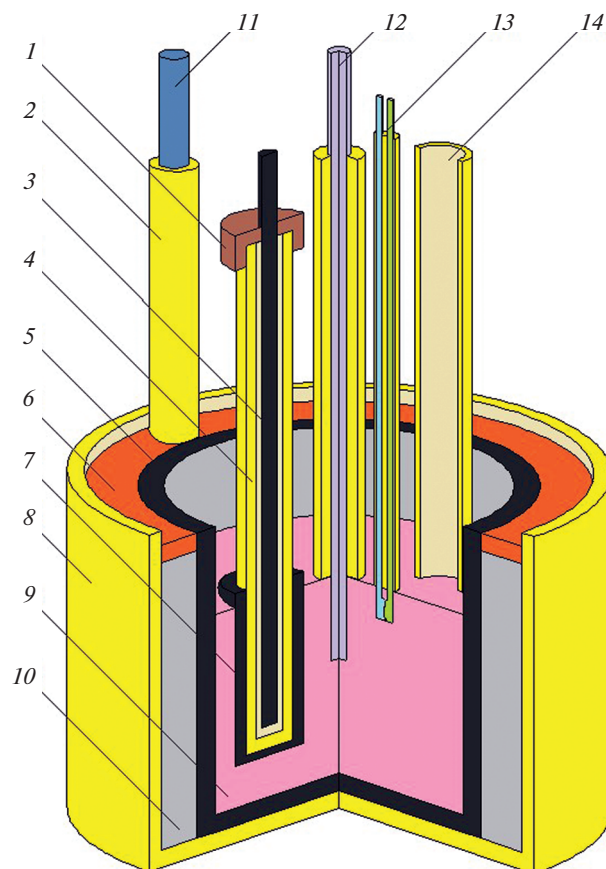


Рис. 1. Схема измерительной установки: 1 – пробка из вакуумной резины, 2, 14 – алуновые трубки, 3 – графитовый потенциалосъемник электрода сравнения CO/CO_2 , 4 – пористый алуновый чехол, 5 – графитовый тигель, 6 – защитный слой, 7 – пористый графитовый чехол, 8 – алуновый контейнер, 9 – исследуемый расплав, 10 – графитовый порошок, 11 – токоподвод к противоэлектроду, 12 – рабочий электрод, 13 – термопара.

В приготовленные по данной методике расплавы загружали Al_2O_3 и B_2O_3 , причем последний предварительно прокаливали при температуре $300^\circ C$. Измерения проводили спустя 1 ч после добавки B_2O_3 с целью установления равновесной концентрации борсодержащих электроактивных ионов в исследуемом расплаве [25].

Методика измерений

Электрохимические измерения проводили в трех-электродной ячейке из плотного графита на воздухе (рис. 1). Электролит массой 150 г загружали в графитовый тигель ячейки, который в защитном алуновом контейнере размещали в печи сопротивления и нагревали до рабочей температуры ($750^\circ C$). Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах $\pm 2^\circ C$ при помощи термопары S-типа и терморегулятора “Варта ТП 703”. После достижения рабочей температуры в расплав погружали рабочий электрод и электрод сравнения.

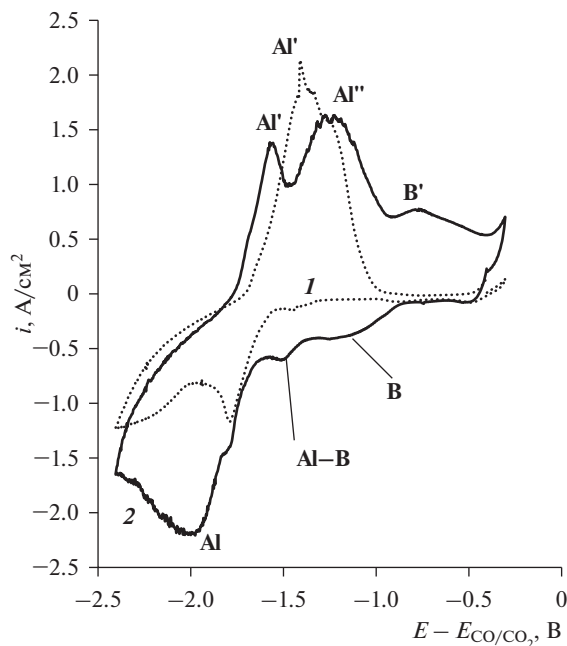


Рис. 2. Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3-(1 \text{ мас. \%}) \text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием 0 и 0.5 мас. % V_2O_5 . Температура 750°C , скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

При измерениях в качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама диаметром 1 мм, экранированные алундовыми трубками, функцию противозэлектрода выполнял графитовый тигель, подвод тока к которому осуществляли через дно при помощи нихромового стержня. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO_2 электрода сравнения [24]. Измерения проводили методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии с использованием потенциостата/гальваностата AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли процедурой “I-Interrupt” с целью компенсации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хроновольтамперометрия в расплавах $\text{KF-AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$

Для установления влияния добавки V_2O_5 на кинетику катодного процесса были получены хроновольтамперограммы в расплавах $\text{KF-AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ при температуре 750°C и прочих равных условиях. На рис. 2 приведены хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3-(1 \text{ мас. \%}) \text{Al}_2\text{O}_3$ без добавки и с добавкой 0.5 мас. % V_2O_5 . На хроновольтамперограмме для расплава без V_2O_5 отмечается слабый пик при потенциале около -0.9 В , связанный с электроосаждением алюминия в виде интерметаллидного соединения Al-W , а в области потенциалов отрицательнее -1.4 В начинается электровосстановление алюминия с формированием пика **Al** при потенциале около -1.8 В . На анодной ветви хроновольтамперограмм наблюдается пик **Al'** окисления сложной формы, связанный с растворением

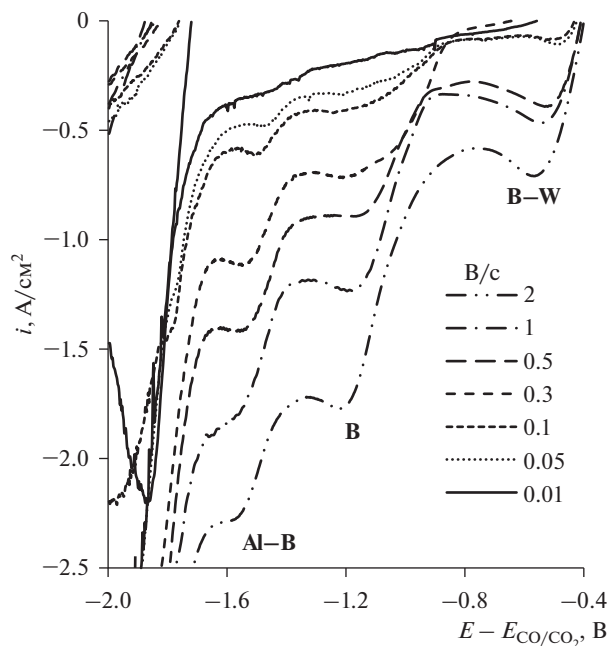


Рис. 3. Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \% Al}_2\text{O}_3\text{ с добавкой 0.5 мас. \% B}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 В/с.

разных форм восстановленного алюминия. Аналогичные вольтамперные зависимости были получены ранее в работах [20, 26].

При добавлении B_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на хроновольтамперограммах в области потенциалов положительнее потенциала начала электровосстановления алюминия появляются дополнительные пики, обусловленные электровосстановлением борсодержащих ионов. Можно предположить, что начало электровосстановления элементарного бора фиксируется при потенциале отрицательнее -0.8 В, при этом в области потенциалов около -1.1 В формируется пик **В**. Второй катодный пик **Al-B** при -1.5 В, вероятнее всего, связан с электровосстановлением алюминийсодержащих ионов на поверхности электроосажденного бора с деполяризацией, вызванной образованием интерметаллидного соединения AlB_2 [27]. На анодной ветви хроновольтамперограмм можно отметить три четких пика при потенциале -1.55 , -1.25 и -0.8 В, связанные с окислением алюминия (**Al'**), бора из AlB_2 (**Al''**) и элементарного бора (**B'**), соответственно.

Для определения характера затруднений исследуемого процесса были получены хроновольтамперограммы на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \% Al}_2\text{O}_3$ с добавкой 0.5 мас. $\% \text{B}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C в диапазоне скоростей развертки потенциала от 0.01 до 2 В/с (рис. 3). Для анализа потенциалы (E_p) и плотности (i_p) токов пиков **В** и **Al-B** при разных скоростях развертки потенциала (v) и ее натурального логарифма ($\ln v$) сведены в табл. 1. При повышении скорости развертки потенциала токи обоих пиков повышаются пропорционально квадратному корню развертки потенциала, причем зависимость $i_p\text{-}v^{1/2}$ пересекает начало координат. Потенциал пика электровосстановления борсодержащих ионов **В** остается практически постоянными, в то

Таблица 1. Кинетические параметры катодных процессов в расплаве KF-AlF_3 –(1 мас. %) Al_2O_3 с добавкой 0.5 мас. % B_2O_3 при температуре 750°C

v , В/с	$\ln(v)$	$v^{1/2}$, (В/с) $^{1/2}$	Пик В		Пик Al–В	
			E_p , В	i_p , А/см 2	E_p , В	i_p , А/см 2
0.01	–4.61	0.10	–	–	–1.48	0.32
0.05	–3.00	0.22	–1.21	0.33	–1.47	0.47
0.1	–2.30	0.32	–1.22	0.41	–1.50	0.60
0.3	–1.20	0.55	–1.21	0.71	–1.54	1.10
0.5	–0.69	0.71	–1.21	0.89	–1.59	1.41
1	0.00	1.00	–1.20	1.23	–1.60	1.82
2	0.69	1.41	–1.21	1.77	–1.60	2.29

время как потенциал пика **Al–В** становится постоянным лишь при скоростях развертки потенциала 0.5 В/с и выше (рис. 4). Постоянство потенциала пика процесса **В** на его электрохимическую обратимость, а вид зависимостей $i_p-v^{1/2}$ характерен для процессов, протекающих в условиях диффузионных ограничений [28]. Также стоит отметить, что повышение скорости развертки потенциала выше 0.5 В/с приводит к появлению на хроновольтамперограммах пика **В–W** при потенциале около -0.5 В, связанного с электровосстановлением бора и/или алюминия с образованием вольфрамсодержащих интерметаллидных соединений [27].

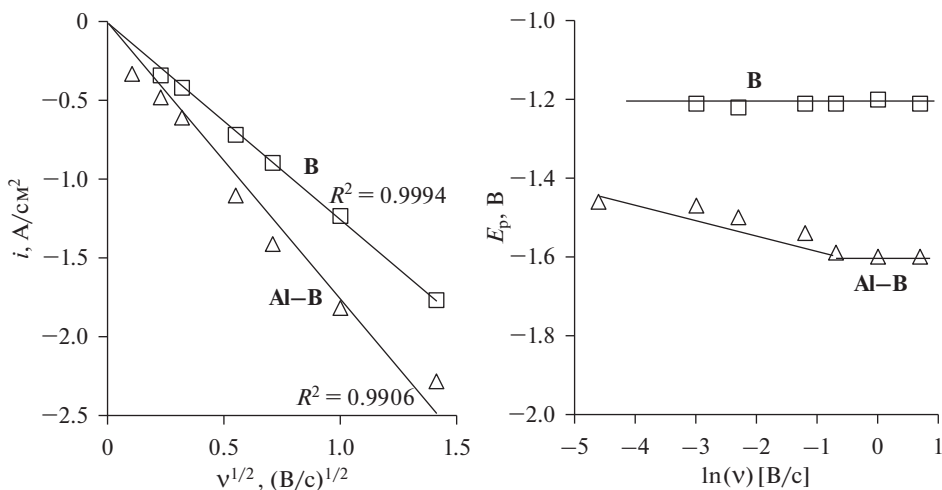


Рис. 4. Зависимости $i_p-v^{1/2}$ и $E_p-\ln v$, характеризующие катодные процессы на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 –(1 мас. %) Al_2O_3 с добавкой 0.5 мас. % B_2O_3 при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 В/с.

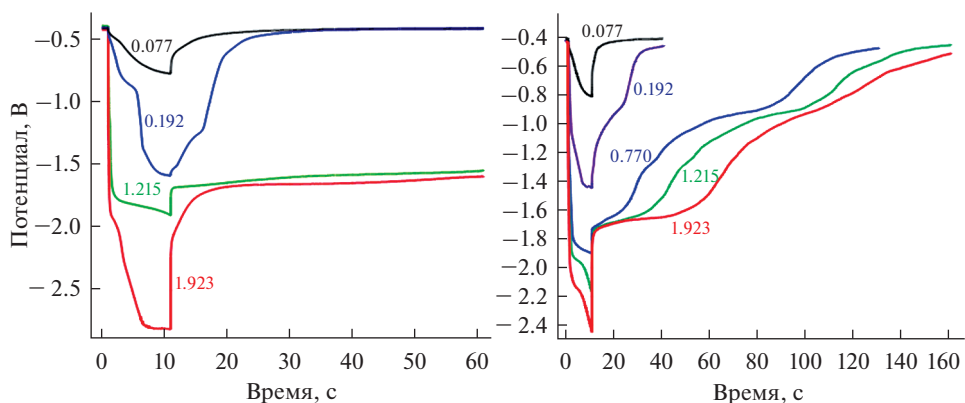


Рис. 5. Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавкой 0.5 мас. % B_2O_3 при температуре 750°C и импульсах катодной плотности тока от 0.08 до 1.92 A/cm^2 .

Хронопотенциометрия в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

На рис. 5 приведены хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3}$ без добавки и с добавкой 0.5 мас. % B_2O_3 при температуре 750°C в зависимости от величины импульса катодной плотности тока. Хронопотенциограммы, полученные в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при величине импульсов катодной плотности тока 0.077 и 0.192 A/cm^2 , характеризуются изменением потенциала катода на стационарное значение в области около -1.6 В и относительно быстрым (в пределах 25 с) спадом потенциала до равновесного значения после отключения тока. При величине импульсов катодной плотности тока выше 1 A/cm^2 наблюдается появление площадки потенциала устойчивого выделения калия при -2.8 В , причем после отключения тока потенциал катода более 50 с составлял около -1.5 В , что отрицательнее термодинамического значения разности потенциалов между алюминиевым и газовым CO/CO_2 электродом (-1.32 В) при температуре измерений [24]. Это может быть обусловлено присутствием калия в сформированном катодном осадке.

При добавлении B_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на хронопотенциограммах при отключении тока наблюдаются дополнительные перегибы и площадка относительно устойчивого потенциала катода при значении около -1.1 В , связанная с замедленным растворением компонентов катодного осадка, хорошо сцепленного с подложкой. Таким образом, результаты хронопотенциометрических измерений согласуются с хроновольтамперными зависимостями и указывают на стабильное присутствие борсодержащих электроактивных ионов в исследуемом расплаве.

Параметры электроосаждения бора и боридов из расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

На основании полученных результатов можно сделать следующие заключения относительно параметров электроосаждения бора и боридных покрытий из расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ моль/моль) при температуре 750°C .

1) Бор из исследуемого расплава рекомендуется электролитически осаждать при потенциале примерно на 0.6 В положительнее потенциала электровосстановления алюминия;

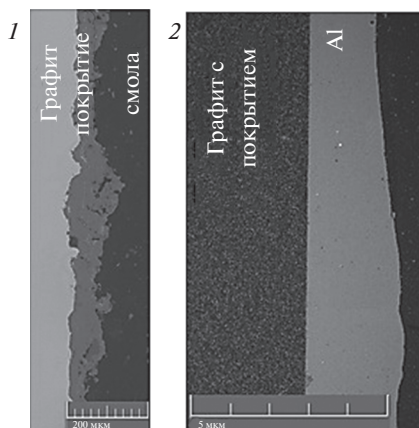


Рис. 6. Микрофотографии графитового катода с защитным боридным покрытием (1) и осажденным на нем алюминием (2), полученными при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ при температуре 780°C [29].

2) Боридное покрытие (предположительно состава AlB_2) при ведении электролиза исследуемого расплава в потенциостатическом режиме при потенциале катода на 0.3 В положительнее потенциала электровосстановления алюминия;

3) При выбранном содержании B_2O_3 процесс электроосаждения бора может протекать в диффузионном режиме, что будет способствовать осаждению компактных слоев бора и боридов.

Для подтверждения вышенаписанных положений в дальнейшем будут проведены эксперименты по электроосаждению бора и боридных покрытий из исследуемых расплавов. Предполагаем, что при изменении материала подложки на графит, а также изменении состава (мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавки NaF , содержание Al_2O_3 и B_2O_3) и температуры расплава вышеуказанные условия электроосаждения бора и боридов могут измениться, однако основные закономерности должны сохраняться.

Возможность электроосаждения боридного покрытия на графите из исследуемых расплавов была показана в работе [29], где был предложен способ нанесения защитного покрытия на катоды электролизера для получения алюминия, включающий электроосаждение бора и алюминия из расплавов на основе системы KF-AlF_3 содержащего добавки B_2O_3 и Al_2O_3 при температуре от 700°C .

Пример покрытия и осажденного на нем алюминия по заявленному способу приведен на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены закономерности электровосстановления бора и алюминия на вольфрамовой подложке из легкоплавкого расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C . Показано, что при добавлении 0.5 мас. % B_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-(1 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3}$, на вольтамперограммах появляются дополнительные пики при потенциале на 0.6 и 0.3 В положительнее потенциала электровосстановления алюминийсодержащих ионов, связанные с электроосаждением элементарного бора и алюминия на поверхности бора, соответственно. На зависимостях релаксации потенциала вольфрамового катода после

катодной поляризации в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ после добавки B_2O_3 появляются площадки устойчивого значения потенциала при -1.1 В относительно газового CO/CO_2 электрода, характерные для хорошо сцепленного с подложкой катодного осадка.

На основании анализа зависимостей $i_p-v^{1/2}$ и $E_p-\ln v$ сделаны следующие выводы относительно механизма исследуемых процессов. Электровосстановление борсодержащих ионов с образованием бора на катоде является электрохимически обратимыми и протекают в условиях замедленной диффузии электроактивных ионов к катоду, в то время как электровосстановление алюминийсодержащих ионов на поверхности бора является аналогичным лишь при высоких скоростях развертки потенциала (0.5 В/с и выше).

На основании полученных результатов предложены условия электроосаждения бора и смачиваемых алюминием боридных покрытий из расплавов на основе легкоплавкой системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. А именно, электроосаждение бора и боридных покрытий из расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ моль/моль) при температуре 750°C рекомендуется вести при потенциалах на 0.6 и на 0.3 В положительнее потенциала электровосстановления алюминия. Приведен пример боридного покрытия на графитовом катоде, электроосажденного из расплава на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с добавками Al_2O_3 и B_2O_3 с учетом результатов электрохимических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pawlek R.P. Wettable cathodes: an update // TMS Light Metals. 2010. P. 377.
2. Горланов Е.С., Бажин В.Ю., Власов А.А. Электрохимическое борирование титансодержащих углеграфитовых материалов // Электromеталлургия. 2016. № 6. С. 19–24.
3. Катаев А.А., Каримов К.Р., Чернов Я.Б., Кулик Н.П., Малков В.Б., Антонов Б.Д., Вовкотруб Э.Г., Зайков Ю.П. Смачивание низкоплавким криолитом и жидким алюминием боридных катодных покрытий // Расплавы. 2009. № 6. С. 62–68.
4. Rybakova N., Souto M., Andriyko Y., Artner W., Godinho J., Nauer G. Morphology and mechanical properties of TiB_2 coatings deposited from chloride-fluoride melts by pulse electroplating // J. The Electrochemical Society. 2009. 156. № 4. P. D131–D137.
5. Архипов Г.В., Горланов Е.С., Шайдулин Е.Р., Манн В.Х., Штефанюк Ю.М. Способ создания смачиваемого покрытия углеродной подины алюминиевого электролизера. Патент РФ 2486292. 2013.
6. Абакумов А.М., Алексеева А.М., Антипов Е.В., Васильев С.Ю., Иванов В.В., Хасанова Н.Р., Цирлина Г.А., Пингин В.В., Симаков Д.А. Способ нанесения смачиваемого покрытия подины алюминиевого электролизера. Патент РФ 2299278. 2007.
7. Zhou J., Bai P. A review on the methods of preparation of elemental boron // Asia-Pacific J. Chemical Engineering. 2015. 10. P. 325–338.
8. Чemezov О.В., Батухтин В.П., Ивановский Л.Е. Получение бора электролизом смешанных хлоридно-фторидных расплавов // Расплавы. 2001. № 1. С. 70–80.
9. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р. Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижения и перспективы // Журн. общей химии. 2021. 91. № 2. С. 301–325.
10. Кузнецов С.А. Электровосстановление бора в хлоридно-фторидных расплавах // Электрохимия. 1996. 32. № 7. С. 829–835.
11. Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Беляевский А.Т., Девяткин С.В., Каптай Д. Высокотемпературный электрохимический синтез порошков диборида циркония из хлоридно-фторидных расплавов // Журн. прикладной химии. 1997. 70В. № 10. С. 1646–1649.
12. Кушхов Х.Б., Адамокова М., Ашинова О.Б., Карацуква Р.Х. Совместное электровосстановление ионов хрома и бора и электрохимический синтез боридов хрома в галогенидно-оксидных расплавах // Расплавы. 2020. № 1. С. 52–64.
13. Polyakova L., Bukatova G., Polyakov E., Christensen E., Von Barner J., Bjerrum N. Electrochemical behavior of boron in $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ -melts // J. The Electrochemical Society. 1996. 143. № 10. P. 3178–3191.
14. Peng C., Chen S., Wu Y., Wang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // Chinese J. Rare Metals. 2010. 34. P. 264–270.

15. Pal R., Anthonysamy S., Ganesan V. Electrochemistry of deposition of boron from KCl–KF–KBF₄ melts: voltammetric studies on platinum electrode // *J. The Electrochemical Society*. 2012. **159**. № 6. P. F157–F165.
16. Zhang W., Ren X., Xu J., Jiang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // *Chemical Engineering (China)*. 2013. **41**. № 1. P. 58–60.
17. Majumdar S. Recovery of elemental boron from boron carbide using KCl–KF–KBF₄ electrolyte in fused salt electroextraction process // *J. The Electrochemical Society*. 2020. **167**. № 6. P. 062507.
18. Pal R., Ananthasivan K., Anthonysamy S., Ganesan V. Description of the melt stoichiometry in the electrodeposition of boron from KCl–KF–KBF₄ melts // *Electrochimica Acta*. 2012. **61**. P. 165–172.
19. Bilgic G., Sahin M., Kaplan H. A system design for large scale production of elemental boron by electrochemical deposition // *J. The Electrochemical Society*. 2020. **167**. № 16. P. 162513.
20. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Y., Zaikov Y.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // *J. Electrochemical Society*. 2021. **168**. № 4. P. 046521.
21. Kontrik, M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M. A corrosion mechanism of titanium diboride in KF–AlF₃–Al₂O₃ melt // *J. European Ceramic Society*. 2018. **38**. P. 1143–1151.
22. Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А., Руденко А.В., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. Флюсы для получения сплавов алюминий–бор // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 387–396.
23. Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 5–13.
24. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°C // *Электрохимия*. 2012. **12**. С. 1251–1263.
25. Kataev A., Tkacheva O., Zakiryanova I., Apisarov A., Dedyukhin A., Zaikov Y. Interaction of B₂O₃ with molten KF–AlF₃ and KF–NaF–AlF₃ // *J. Molecular Liquids*. 2017. **231**. P. 149–153.
26. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 155–165.
27. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. М.: Машиностроение. 1996.
28. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
29. Катаев А.А., Руденко А.В., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Способ нанесения защитного покрытия на катоды электролизера для получения алюминия. Патент РФ 2716726. 2020.

CATHODE PROCESSES IN THE KF–AlF₃–Al₂O₃–B₂O₃ MELT

A. A. Filatov^{1, 2}, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Electrodeposition of boron and borides from the low-temperature oxide-fluoride KF–AlF₃–Al₂O₃-based melts with the addition of B₂O₃ are relevant from the point of view of the development of methods for obtaining boride coatings wetted with aluminum onto graphite cathode led of an electrolytic cell for the production of aluminum. Some regularities of the electroreduction of boron and aluminum on a tungsten substrate from a low-temperature KF–AlF₃–Al₂O₃–B₂O₃ melt at a temperature of 750°C have been studied by the methods of chronovoltammetry and chronopotentiometry. The effect of polarization conditions on the kinetic parameters of the electroreduction of boron-containing ions from the investigated melts under stationary and non-stationary conditions is investigated. It has been shown that the electroreduction of boron-containing ions to elemental boron occurs at a potential of 0.6 V more positive than the potential for the electroreduction of aluminum-containing ions, while the presence of electrodeposited boron promotes the electroreduction of aluminum-containing ions with a depolarization of about 0.3 V. In this case, the electrodeposition of aluminum on the electrodeposited boron in the form of aluminum boride is electrochemically reversible only at high potential sweep rates. When B₂O₃ is added to the KF–AlF₃–Al₂O₃ melt, the potential relaxation curves after cathodic polarization appear areas of a stable potential value at –1.1 V, which are characteristic of a cathode deposit well adhered to

the substrate. On the basis of the results obtained, the conditions for the electrodeposition of boron and boride coatings wetted by aluminum from the low-temperature oxide-fluoride $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ -based melts with the addition of B_2O_3 are recommended.

Keywords: aluminum, boron, boride coating, electrodeposition, oxide-fluoride melt, $\text{KF}-\text{AlF}_3$

REFERENCES

1. Pawlek R.P. Wettable cathodes: an update // TMS Light Metals. 2010. P. 377.
2. Gorlanov E.S. Electrochemical borating of titanium-containing carbographite materials / Gorlanov E.S., Bazhin V.Y., Vlasov A.A. // Russian Metallurgy. 2017. № 6. P. 489–493. [In Russian].
3. Kataev A.A., Karimov K.R., Chernov Y.B., Kulik N.P., Malkov V.B., Antonov B.D., Vovkotrub E.G., Zaikov Yu.P. Wetting of boride cathode coatings by low-melting-point cryolite and liquid aluminum // Russian Metallurgy. 2010. № 8. P. 689–701.
4. Rybakova N., Souto M., Andriyko Y., Artner W., Godinho J., Nauer G. Morphology and mechanical properties of TiB_2 coatings deposited from chloride-fluoride melts by pulse electroplating // J. The Electrochemical Society. 2009. **156**. № 4. P. D131–D137.
5. Arkhipov G.V., Gorlanov E.S., Shaidulin E.R., Mann V.Kh., Shtefanyuk Yu.M. Sposob sozdaniya smachivayemogo pokrytiya uglerodnoy podiny aluminiiyevogo elektrolizera [Method to create wet coating of carbon hearth in aluminium cell]. Patent RU2486292. 2013. [In Russian].
6. Abakumov A.M., Alekseeva A.M., Antipov E.V., Vasiliev S.Yu., Ivanov V.V., Khasanova N.R., Tsirlina G.A., Pingin V.V., Simakov D.A. Sposob naneseniya smachivayemogo pokrytiya podiny aluminiiyevogo elektrolizera [Wettable coating on aluminum cell hearth applying method]. Patent RU2299278. 2007. [In Russian].
7. Zhou J., Bai P. A review on the methods of preparation of elemental boron // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. 2015. **10**. P. 325–338.
8. Khomezov O.V., Batukhtin V.P., Ivanovsky L.E. Poluchenije bora elektrolizom smeshannykh kloridno-floridnykh rasplavov [Boron production by electrolysis of mixed chloride-fluoride melts] // Rasplavy. 2001. № 1. P. 70–80. [In Russian].
9. Kushkhov Kh.B., Tlenkopachev M.R. Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare-earth Metals in ionic melts: Achievements and prospects // Russian J. General Chemistry. 2021. **91**. P. 251–272. [In Russian].
10. Kuznetsov S.A. Electroreduction of boron in chloride-fluoride melts // Russian J. Electrochemistry. 1996. **32**. № 7. P. 763–769. [In Russian].
11. Kuznetsov S.A., Glagolevskaya A.L., Belyaevskii A.T., Devyatkin S.V., Kaptai G. High-temperature electrochemical synthesis of zirconium diboride powders from chloride-fluoride melts // Russian J. Applied Chemistry. 1997. **70**. № 10. P. 1564–1567. [In Russian].
12. Kushkhov K.B., Adamokova M.N., Ashinova O.B., Karatsukova R.K. Joint electroreduction of chromium and boron ions and electrochemical synthesis of chromium borides in halide-oxide melts // Russian metallurgy. 2020. № 8. P. 845–852. [In Russian].
13. Polyakova L., Bukatova G., Polyakov E., Christensen E., Von Barner J., Bjerrum N. Electrochemical behavior of boron in $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ -melts // J. The Electrochemical Society. 1996. **143**. № 10. P. 3178–3191.
14. Peng C., Chen S., Wu Y., Wang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // Chinese J. Rare Metals. 2010. **34**. P. 264–270.
15. Pal R., Anthonysamy S., Ganesan V. Electrochemistry of deposition of boron from $\text{KCl}-\text{KF}-\text{KBF}_4$ melts: voltammetric studies on platinum electrode // J. The Electrochemical Society. 2012. **159**. № 6. P. F157–F165.
16. Zhang W., Ren X., Xu J., Jiang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // Chemical Engineering (China). 2013. **41**. № 1. P. 58–60.
17. Majumdar S. Recovery of elemental boron from boron carbide using $\text{KCl}-\text{KF}-\text{KBF}_4$ electrolyte in fused salt electroextraction process // J. The Electrochemical Society. 2020. **167**. № 6. P. 062507.
18. Pal R., Ananthasivan K., Anthonysamy S., Ganesan V. Description of the melt stoichiometry in the electrodeposition of boron from $\text{KCl}-\text{KF}-\text{KBF}_4$ melts // Electrochimica Acta. 2012. **61**. P. 165–172.
19. Bilgic G., Sahin M., Kaplan H. A system design for large scale production of elemental boron by electrochemical deposition // J. The Electrochemical Society. 2020. **167**. № 16. P. 162513.
20. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Y., Zaikov Y.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // J. Electrochemical Society. 2021. **168**. № 4. P. 046521.
21. Kontrik, M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M. A corrosion mechanism of titanium diboride in $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt // J. European Ceramic Society. 2018. **38**. P. 1143–1151.

22. Tkacheva O.Yu., Kataev A.A., Redkin A.A., Rudenko A.V., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. Flyusy dlya polucheniya splavov alyuminiy-bor [Fluxes for producing the aluminum-boron alloys] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 387–396. [In Russian].
23. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Y.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138. [In Russian].
24. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Carbon electrode for electrochemical studies in cryolite–alumina melts at 700–960°C // Russian J. Electrochemistry. 2012. **48**. № 12. P. 1141–1152. [In Russian].
25. Kataev A., Tkacheva O., Zakiryanova I., Apisarov A., Dedyukhin A., Zaikov Y. Interaction of B_2O_3 with molten $KF-AlF_3$ and $KF-NaF-AlF_3$ // J. Molecular Liquids. 2017. **231**. P. 149–153.
26. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al-Sc v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al-Sc master alloys in the oxide-fluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
27. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem [State diagrams of double metallic systems]: a Handbook in 3 Vol: V. I. M.: Mashinostroenie. 1996. [In Russian].
28. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
29. Kataev A.A., Rudenko A.V., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Sposob naneseniya zashchitnogo pokrytiya na katody elektrolizera dlya polucheniya alyuminiya [Method of applying protective coating on electrolytic cell cathodes for aluminum production]. Patent RU2716726. 2020. [In Russian].