

УДК 544.636/638

**НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СТРУКТУР ТИПА ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК.
2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ НАЛОЖЕНИЕ
ИМПУЛЬСОВ ТОКА**

© 2022 г. Ю. Г. Михалев^а, *, Н. Ю. Жаринова^а

^аФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*e-mail: y.mihalev@bk.ru

Поступила в редакцию 01.10.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 12.11.2021 г.

Работа является продолжением исследований нестационарных зависимостей (кривых включения) при катодной поляризации жидких электродов из свинца, висмута, кадмия, алюминия в хлоридных расплавах, когда в диапазоне от потенциала без тока до потенциала нулевого заряда у межфазной границы доминируют структуры в виде вихрей – циркуляционных ячеек (ЦЯ), обусловленные микроэффектом Марангони. В этом случае зависимости перенапряжения η и плотности тока i от времени при ступенчатом задании тока в гальваностатических условиях или потенциала в потенциостатических условиях (кривые включения) имеют экстремумы тока или перенапряжения, убывающие по величине вплоть до установления стационарного состояния. Значения η и i в первом экстремуме $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ всегда имеют наибольшую амплитуду. Время $\tau_{\text{экстр}}$ достижения $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ и сами значения $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ характеризуют процесс формирования ЦЯ. Величина $\tau_{\text{экстр}}$ является наиболее удобной для анализа, поскольку практически не зависит от концентрации электрохимически активных частиц. Предположено, что формирование циркуляционных ячеек тем медленнее, а величина $\tau_{\text{экстр}}$ тем больше, чем больше интенсивность массообменных процессов на границе электрода с электролитом, которая определяется условиями поляризации. В работе показано, что при увеличении температуры $\tau_{\text{экстр}}$ увеличивается, а значит формирование ЦЯ протекает медленнее. При наложении внешнего магнитного поля, которое способствует замедлению массопереноса, $\tau_{\text{экстр}}$ уменьшается. При погружении электрода в кварцевую обойму $\tau_{\text{экстр}}$ также уменьшается. Эти результаты в целом свидетельствуют о правильности предположения о факторах, влияющих на скорость формирования ЦЯ. При последовательном наложении импульсов тока на уже поляризованный электрод на кривых включения отчетливо виден экстремум перенапряжения, величина которого уменьшается в последовательности импульсов. Значения $\tau_{\text{экстр}}$ также снижаются. Существование экстремумов перенапряжения может быть связано с энергетическими затруднениями встраивания вновь образующихся ЦЯ в структуру существующих.

Ключевые слова: расплавленные соли, жидкие металлические электроды, циркуляционные ячейки, время формирования циркуляционных ячеек, плотность тока, перенапряжение, кривые включения

DOI: 10.31857/S0235010622020049

ВВЕДЕНИЕ

Работа является продолжением исследований [1] нестационарных зависимостей (НЗ) (кривых включения) при поляризации жидких металлических электродов в расплавленных хлоридах, когда в стационарных условиях на межфазной границе (МГ) электрода с электролитом существуют диссипативные структуры в виде циркуляционных ячеек (ЦЯ). НЗ отражают процесс формирования ЦЯ и представляют собой кривые с несколькими экстремумами перенапряжения при поляризации в гальваностатических условиях (см. вставку на рис. 2) или плотности тока при поляризации в потенциостатических условиях. Как следует из визуальных наблюдений в момент времени $\tau_{\text{экстр}}$ достижения первых экстремумов $\eta_{\text{экстр}}$ или $i_{\text{экстр}}$ на МГ становятся видны ЦЯ. Поэтому значения $\tau_{\text{экстр}}$, $\eta_{\text{экстр}}$ или $i_{\text{экстр}}$ в заданных условиях поляризации являются некоторыми характерными для процесса формирования ЦЯ величинами, которое происходит, когда система жидкий металлический электрод—электролит достигает состояния, в котором фронт диффузии отодвинулся на достаточное расстояние от электрода и образовался диффузионный слой с нормальным к межфазной границе градиентом концентрации, и разность между концентрациями у поверхности электрода и в объеме электролита достигла критической величины [1]. При этом возникает положительная обратная связь по межфазному натяжению, препятствующая исчезновению градиентов плотности тока (i), концентрации (C), потенциала (E) и межфазного натяжения (σ), обусловленных флуктуациями этих величин у поверхности электрода, развиваются и образуются циркуляционные ячейки.

Исследование закономерностей образования диссипативных структур у поляризованных жидких металлических электродов и влияние их на поляризационные зависимости и на интенсивность массопереноса, рассмотренное в наших работах [2–4], может быть полезным для создания и анализа работы источников электрической энергии на основе жидких металлов, разделенных расплавленными солями (жидкометаллических батарей [5–7]).

Было предположено [1], что формирование ЦЯ будет тем медленнее, а величина $\tau_{\text{экстр}}$ — тем больше, чем меньше скорость удаления фронта диффузии от электрода и скорость роста разности концентраций, которые будут, очевидно, тем меньше, чем больше интенсивность массообменных процессов. Отсюда следует, что процесс формирования ЦЯ и, следовательно, характерные величины кривых включения должны зависеть от внешних условий, накладываемых на систему.

Цель данной работы — анализ влияния внешних условий на время формирования циркуляционных ячеек $\tau_{\text{экстр}}$ при различных плотностях тока поляризации электрода в гальваностатических условиях, а также анализ кривых включения при последовательном наложении импульсов тока.

Выбор $\tau_{\text{экстр}}$ обусловлен тем, что зависимость $\tau_{\text{экстр}} = f(i)$ для области потенциалов развития ЦЯ [1] можно принять не зависящей от концентрации электрохимически активных частиц (рис. 1), и в этом случае не нужно опасаться влияния ее изменения.

Отметим, что время достижения вторичных экстремумов и стационарного состояния изменяются с плотностью тока симбатно с $\tau_{\text{экстр}}$, т.е. по-видимому, также не зависят от концентрации (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов подробно описана в [1]. Здесь же только отметим, что рабочий электрод поляризовали катодно в гальваностатических условиях электролиза относительно свинцового электрода сравнения $\text{Pb}|\text{NaCl}-\text{KCl} (1 : 1)-\text{PbCl}_2 (10 \text{ мас. \%})$ с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Использовали также визуальные наблюдения и видеосъемку межфазной границы электрода с электролитом.

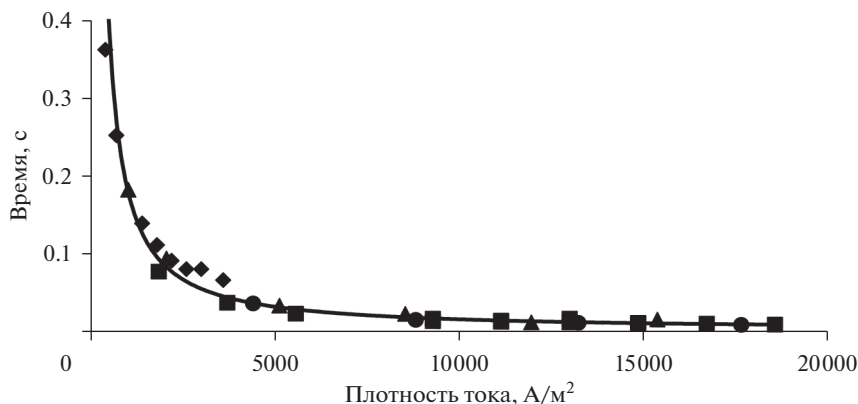


Рис. 1. Зависимость времени формирования циркуляционных ячеек от плотности тока при разных концентрациях электрохимически активных частиц. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂. Температура 973 К. Диаметр электрода 6 мм. Концентрация PbCl₂, мас. %: ♦ – 1.0; ▲ – 1.5; ■ – 3.5; ● – 6.0.

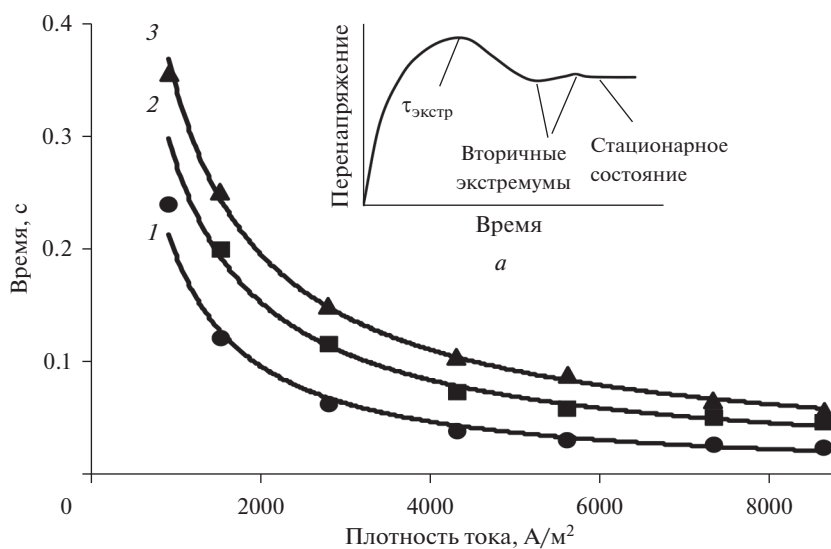


Рис. 2. Время достижения экстремальных точек и стационарного состояния. Система Pb–NaCl–KCl–PbCl₂ (1.2 мас. %). Диаметр электрода 5 мм. Температура 973 К: 1 – время первого максимума перенапряжения; 2 – время второго максимума перенапряжения; 3 – время достижения стационарного состояния; а – вставка: кривая включения в гальваностатических условиях.

Эксперименты проводили при изменении температуры, при наложении внешнего однородного магнитного поля, при изменении диаметра электрода и при изменении положения электрода относительно верхнего края кварцевой обоймы (рис. 4).

На рабочий электрод, находящийся при потенциале без тока, подавали импульс тока и с помощью осциллографа с1-68 фиксировали изменение перенапряжения во времени до установления стационарного состояния.

Таблица 1. Зависимость времени формирования циркуляционных ячеек от плотности тока при разных температурах

| Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.7–1.7 мас. %), диаметр электрода 9 мм | | | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| $i, \text{A}/\text{M}^2$ | $\tau_{\text{экстр}}$ при 973 К, с | $\tau_{\text{экстр}}$ при 1123 К, с | $(\Delta\tau / \Delta T) \cdot 10^5, \text{с}/\text{K}$ |
| 1000 | 0.171 | 0.203 | 21 |
| 4000 | 0.043 | 0.052 | 6 |
| 8000 | 0.022 | 0.026 | 3 |
| Система Pb–KCl–PbCl ₂ (0.8–1.3 мас. %), диаметр электрода 9 мм | | | |
| $i, \text{A}/\text{M}^2$ | $\tau_{\text{экстр}}$ при 1070 К, с | $\tau_{\text{экстр}}$ при 1150 К, с | $(\Delta\tau / \Delta T) \cdot 10^5, \text{с}/\text{K}$ |
| 1000 | 0.285 | 0.303 | 22 |
| 4000 | 0.071 | 0.077 | 8 |
| 8000 | 0.035 | 0.039 | 5 |
| Система Pb–CsCl–NaCl(эвт)–PbCl ₂ (0.3 мас. %), диаметр электрода 5 мм | | | |
| $i, \text{A}/\text{M}^2$ | $\tau_{\text{экстр}}$ при 803 К, с | $\tau_{\text{экстр}}$ при 973 К, с | $(\Delta\tau / \Delta T) \cdot 10^5, \text{с}/\text{K}$ |
| 200 | 0.48 | 0.64 | 94 |
| 400 | 0.32 | 0.37 | 29 |
| 600 | 0.28 | 0.28 | 0 |
| Система Al–2.56NaCl–KCl–AlCl ₃ (0.5–2.2 мас. %), диаметр электрода 8 мм | | | |
| $i, \text{A}/\text{M}^2$ | $\tau_{\text{экстр}}$ при 1023 К, с | $\tau_{\text{экстр}}$ при 1073 К, с | $(\Delta\tau / \Delta T) \cdot 10^5, \text{с}/\text{K}$ |
| 2000 | 0.079 | 0.111 | 64.2 |
| 4000 | 0.056 | 0.091 | 69.3 |
| 6000 | 0.046 | 0.081 | 69.4 |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость $\tau_{\text{экстр}}$ от температуры

В табл. 1 приведены усредненные по концентрации зависимости времени формирования структур от плотности тока для различных систем при разных температурах. Как видно $\tau_{\text{экстр}}$ увеличивается с ростом температуры для всех систем.

Очевидно, что в нестационарных условиях скорость массопереноса также должна возрастать при увеличении температуры, поэтому достижение критических значений разности концентраций и толщины диффузионного слоя, необходимых для возникновения циркуляционных ячеек, происходит за большее время, т.е. значение $\tau_{\text{экстр}}$ должно возрасти, что и наблюдается, и тем самым подтверждается высказанное предположение.

Влияние на $\tau_{\text{экстр}}$ наложения магнитного поля

В [9] показано, что при электролизе в стационарных условиях, когда образуются ЦЯ, наложение внешнего магнитного поля на систему жидкий металлический электрод–солевой расплав уменьшает скорость массопереноса и снижает плотность тока. Этот эффект обусловлен в основном действием тормозящей движение межфазной границы электромагнитной силы, возникающей от взаимодействия магнитного поля и индукционного тока при движении металла. Поскольку при формировании ЦЯ

Таблица 2. Зависимость времени формирования структур от плотности тока при наложении горизонтального магнитного поля с индукцией B . Система $Pb-NaCl-KCl$ (1 : 1)– $PbCl_2$ (0.84 мас. %), диаметр электрода 11 мм, температура 973 К

| $i, A/m^2$ | $\tau_{экстр}, c; B = 0$ | $\tau_{экстр}, c; B = 0.54 Tл$ | $-(\Delta\tau / \Delta B) \cdot 10^2, c/Tл$ |
|------------|--------------------------|--------------------------------|---|
| 874 | 0.269 | 0.217 | 9.7 |
| 1176 | 0.178 | 0.160 | 3.3 |
| 1960 | 0.109 | 0.096 | 2.4 |
| 2744 | 0.080 | 0.070 | 1.8 |
| 3528 | 0.066 | 0.059 | 1.3 |

имеют место тангенциальные перемещения металлической фазы, то в магнитном поле скорость образования ЦЯ должна возрасти и это должно отразиться на величине $\tau_{экстр}$. В табл. 2 представлены зависимости $\tau_{экстр}$ от плотности тока, полученные в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле. Отчетливо видно, что при наложении поля время формирования ячеек уменьшается. Ход зависимостей $\tau_{экстр} = f(i)$ идентичен таковым при изменении температуры. При приближении к максимальной плотности тока на ПЗ влияние магнитного поля на $\tau_{экстр}$, как и температуры, уменьшается.

Зависимость $\tau_{экстр}$ от положения электрода в обойме

В [10] показано, что при заглублении электрода в обойму в режиме развития циркуляционных ячеек скорость массообменных процессов снижается.

Этот факт находит отражение и на зависимостях времени формирования циркуляционных ячеек от плотности тока, которые представлены на рис. 3.

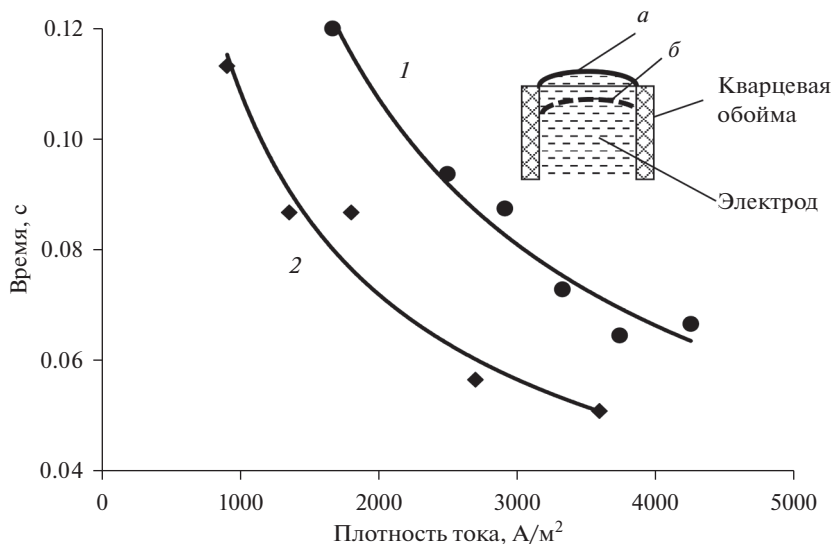


Рис. 3. Зависимость времени формирования циркуляционных ячеек от плотности тока в гальваностатических условиях. Система $Pb-NaCl-KCl$ (1 : 1)– $PbCl_2$ (1 мас. %). Диаметр электрода 16 мм. Температура 973 К. Положение центра электрода в обойме: 1 – выше уровня края на 2.7 мм (положение а); 2 – заглублен на ≈ 6 мм (положение б).

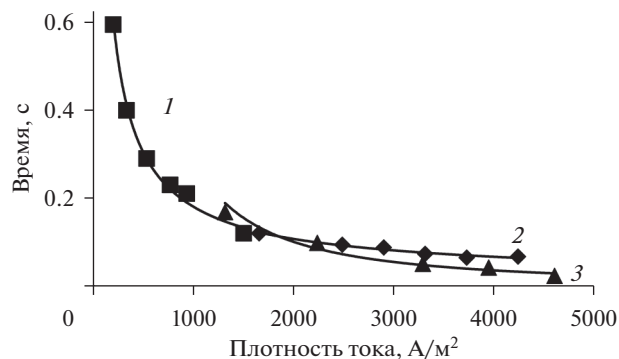


Рис. 4. Время формирования циркуляционных ячеек для электрода, диаметром 65 мм (1), который полностью погружен в кварцевую обойму и для электродов диаметром 16 (2) и 8,4 мм (3), когда металл выше края обоймы на 2,7 и 2,6 мм соответственно. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂. Температура 973 К.

Для электродов радиусом не более 8 мм обнаружено уменьшение времени образования ячеек при заглублении металла в обойму, отсюда следует, что на тангенциальные движения межфазной границы оказывают влияние стенки обоймы, т.е. электрод такого размера “чувствует” стенки, ограничивающие его. Ясно, что при увеличении размера электрода влияние стенок на массообменные процессы должно ослабевать.

Как следует из рис. 4, для электрода диаметром 65 мм, который полностью погружен в кварцевую обойму, время формирования циркуляционных ячеек, по-видимому, не отличается от такового для электродов диаметром 8,4 и 16 мм, но выступающих над краем обоймы. Следовательно, можно полагать, что стенки обоймы практически не оказывают влияние на процессы у межфазной границы электродов, диаметр которых более 65 мм.

Последовательное наложение импульсов тока

Как показано в [1, 11], при наложении импульса тока на электрод в гальваностатических условиях, когда поверхность электрода не запассивирована и возникают циркуляционные ячейки, зависимость перенапряжения от времени имеет немонотонный ход и характеризуется наличием экстремумов перенапряжения вплоть до установления стационарного состояния, при котором перенапряжение уже не изменяется со временем и у электрода наблюдается развитая структура. Возник вопрос, что будет если сразу после достижения стационарного состояния на электрод наложить еще импульсы тока. Оказывается, что зависимости перенапряжения от времени снова имеют экстремумы — при последовательном наложении на систему импульсов тока на кривых включения наблюдаются экстремумы, т.е. переходные процессы до “новых” стационарных состояний представляют собой кривые с экстремумами перенапряжения, несмотря на то, что у межфазной границы электрода с электролитом уже существует структура в виде циркуляционных ячеек.

В качестве примера на рис. 5 показаны типичные кривые включения для трех последовательных импульсов тока (первый начальный импульс с $\tau_{\text{эстр}1}$ и два добавочных — второй с $\tau_{\text{эстр}2}$ и третий с $\tau_{\text{эстр}3}$).

Экстремумы на кривых включения проявляются всегда, независимо от условий поляризации, в частности, при наложении внешнего магнитного поля форма кривых включения не изменяется.

Визуальные наблюдения показывают, что в момент времени $\tau_{\text{эстр}2}$ и $\tau_{\text{эстр}3}$ и т.д. на кривых включения, соответствующих второму и третьему и т.д. импульсам, картина течений у межфазной границы, существующая до этого, изменяется — на поверхности

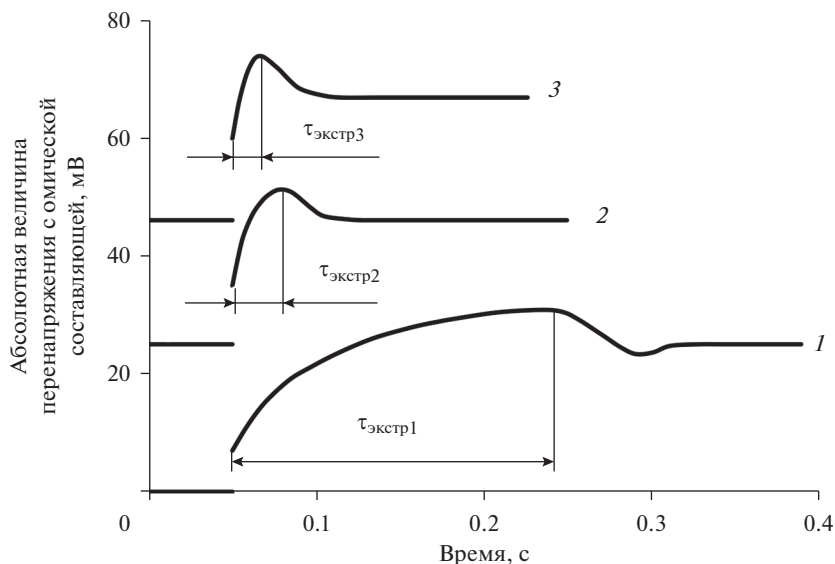


Рис. 5. Нестационарные зависимости перенапряжения—время при последовательном наложении трех импульсов тока. Система Pb—NaCl—KCl (1 : 1)—PbCl₂ (0.84 мас. %). Диаметр электрода 11 мм. Температура 973 К. Плотность тока, А/м²: 1 — начальная 1176; 2 — добавочная 1570; 3 — добавочная 1570.

появляются дополнительные ячейки, которые как-бы встраиваются между существующими, поэтому можно предположить, что наличие экстремумов на кривых включения, следующих за начальной (вторичных), связано с энергетическими затруднениями при таком встраивании.

Значения $\tau_{\text{экстр}2}$ ($\eta_{\text{экстр}2}$) и т.д. на кривых включения характеризуют величину соответствующего энергетического барьера. В табл. 3–6 приведены значения характерных величин вторичных кривых включения, а также величины работ (A) образования ЦЯ и встраивания.

По данным табл. 3–6 можно сделать следующие выводы.

1. Время формирования структур всегда больше времени встраивания при одинаковых плотностях тока первого и последующих импульсов.
2. Время формирования структур при плотности тока, равной сумме плотностей тока первого и последующих импульсов, меньше, чем сумма времени формирования структур и времени встраивания.
3. Работы образования и встраивания структур увеличиваются с плотностью тока. Здесь, однако, нужно иметь в виду, что речь идет о работах, отнесенных не к одной ячейке, а к совокупности циркуляционных ячеек, число которых также непрерывно увеличивается с плотностью тока.

Таблица 3. Параметры нестационарных процессов при последовательном наложении трех импульсов тока. Система Pb—NaCl—KCl (1 : 1)—PbCl₂ (0.84 мас. %); диаметр электрода 11 мм, температура 973 К

| $i_1, \text{А/м}^2$ | $i_{2,3}, \text{А/м}^2$ | $\tau_1, \text{с}$ | $\tau_{2,3}, \text{с}$ | $-\eta_1, \text{мВ}$ | $-\eta_{2,3}, \text{мВ}$ | $A_{\text{обр}}, \text{Дж/м}^2$ | $A_{\text{встр}}, \text{Дж/м}^2$ |
|---------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1176 | 1570 | 0.19 | 0.028 | 24 | 16 | 3.89 | 0.50 |
| — | 1570 | — | 0.016 | — | 14 | — | 0.24 |

Таблица 4. Параметры нестационарных процессов при последовательном наложении трех импульсов тока. Система Pb–NaCl–PbCl₂ (0.93 мас. %), диаметр электрода 5.4 мм, температура 1081 К

| $i_1, \text{A}/\text{M}^2$ | $i_{2,3}, \text{A}/\text{M}^2$ | $\tau_1, \text{с}$ | $\tau_{2,3}, \text{с}$ | $-\eta_1, \text{мВ}$ | $-\eta_{2,3}, \text{мВ}$ |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|
| 613 | 613 | 0.34 | 0.047 | 14 | 10 |
| – | 613 | – | 0.039 | – | 8 |
| 817 | 817 | 0.26 | 0.037 | 17 | 12 |
| – | 817 | – | 0.025 | – | 10 |
| 1226 | 817 | 0.16 | 0.039 | 21 | 12 |
| – | 817 | – | 0.028 | – | 9 |
| 1634 | 817 | 0.11 | 0.032 | 27 | 12 |
| – | 817 | – | 0.024 | – | 12 |

В табл. 3 и 4:

i_1 – плотность тока первого импульса;

$i_{2,3}$ – плотности тока второго и третьего импульсов (сверху вниз);

τ_1 – время экстремума перенапряжения или время формирования циркуляционных ячеек при первом импульсе тока (рис. 5);

$\tau_{2,3}$ – время экстремума перенапряжения или время встраивания ячеек при втором и третьем импульсах;

η_1 – перенапряжение в первом экстремуме кривой включения при первом импульсе;

$\eta_{2,3}$ – перенапряжение в первом экстремуме кривой включения при втором и третьем импульсах;

$A_{\text{встр}}$ – работа встраивания ячеек после наложения второго и третьего импульсов тока;

$A_{\text{обр}}$ – работа образования ячеек при первом импульсе тока.

Таблица 5. Параметры нестационарных процессов при последовательном наложении двух импульсов тока. Плотность тока первого импульса i_1 постоянная, изменяется плотность тока добавочного второго импульса i_2

| $i_2, \text{A}/\text{M}^2$ | $\tau_2, \text{с}$ | $-\eta_2, \text{мВ}$ | $i_{\text{III}}, \text{A}/\text{M}^2$ | $\tau_{\text{III}}, \text{с}$ | $-\eta_{\text{III}}, \text{мВ}$ | $\tau_{\text{IV}}, \text{с}$ | $-\eta_{\text{IV}}, \text{мВ}$ | $\tau_{\text{V}}, \text{с}$ | $-\eta_{\text{V}}, \text{мВ}$ |
|---|--------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Система Pb–NaCl–CsCl (эвт)–PbCl ₂ (0.3 мас. %); диаметр электрода 5 мм, температура 803 К; $i_1 = 290 \text{ A}/\text{M}^2$; $\tau_1 = 0.49 \text{ с}$; $\eta_1 = -30 \text{ мВ}$ | | | | | | | | | |
| 32 | 0.32 | 32 | 322 | 0.46 | 34 | 1.86 | 5 | 0.81 | 62 |
| 64 | 0.24 | 32 | 354 | 0.43 | 38 | 1.22 | 7 | 0.83 | 62 |
| 96 | 0.21 | 32 | 386 | 0.41 | 43 | 0.95 | 10 | 0.70 | 62 |
| 127 | 0.19 | 33 | 417 | 0.39 | 48 | 0.81 | 12 | 0.68 | 63 |
| 159 | 0.18 | 35 | 449 | 0.38 | 53 | 0.70 | 16 | 0.67 | 65 |
| 191 | 0.18 | 37 | 481 | 0.36 | 58 | 0.63 | 18 | 0.67 | 66 |
| 223 | 0.17 | 38 | 513 | 0.35 | 63 | 0.57 | 22 | 0.66 | 68 |
| 255 | 0.17 | 41 | 545 | 0.33 | 69 | 0.53 | 26 | 0.66 | 71 |
| Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.84 мас. %); диаметр электрода 11 мм, температура 973 К; $i_1 = 784 \text{ A}/\text{M}^2$; $\tau_1 = 0.27 \text{ с}$; $\eta_1 = -15 \text{ мВ}$ | | | | | | | | | |
| 1176 | 0.026 | 12 | 1960 | – | – | – | – | 0.298 | 27 |
| 1960 | 0.033 | 24 | 2744 | – | – | – | – | 0.305 | 39 |
| 2744 | 0.027 | 33 | 3528 | – | – | – | – | 0.299 | 48 |
| 3528 | 0.027 | 57 | 4312 | – | – | – | – | 0.299 | 72 |

4. Работа встраивания структур меньше работы формирования структур.

5. При последовательном наложении одинаковых импульсов тока работа встраивания уменьшается.

6. При увеличении первого импульса тока работа встраивания при одинаковых последующих импульсах тока уменьшается.

7. Для одинаковых плотностей тока в первом и втором импульсах перенапряжение экстремума при образовании структур больше, чем перенапряжение экстремума при встраивании.

Таблица 6. Параметры нестационарных процессов при последовательном наложении двух импульсов тока. Плотность тока первого импульса i_1 изменяется, плотность тока добавочного второго импульса i_2 постоянна

| $i_1, \text{A}/\text{m}^2$ | τ_1, c | $-\eta_1, \text{mB}$ | $i_{III}, \text{A}/\text{m}^2$ | τ_2, c | $-\eta_2, \text{mB}$ | τ_V, c | $-\eta_V, \text{mB}$ |
|---|--------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.5 мас. %); диаметр электрода 18 мм, температура 973 К; $i_2 = 380 \text{ A}/\text{m}^2$ | | | | | | | |
| 0 | – | – | 380 | 0.34 | 36 | 0.34 | 36 |
| 50 | – | – | 430 | 0.30 | 40 | 0.64 | 76 |
| 100 | – | – | 480 | 0.31 | 54 | 0.65 | 90 |
| 150 | – | – | 530 | 0.30 | 64 | 0.64 | 100 |
| Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.84 мас. %); диаметр электрода 11 мм, температура 973 К; $i_2 = 784 \text{ A}/\text{m}^2$ | | | | | | | |
| 1176 | 0.18 | 22 | 1960 | 0.027 | 6 | 0.20 | 28 |
| 1960 | 0.11 | 32 | 2744 | 0.019 | 7 | 0.13 | 39 |
| 2744 | 0.08 | 44 | 3528 | 0.014 | 3 | 0.09 | 47 |
| 3527 | 0.07 | 66 | 4312 | 0.009 | 6 | 0.08 | 72 |

В табл. 5 и 6:

τ_1 и η_1 – время и перенапряжение первого экстремума на нестационарных кривых при первом импульсе тока соответственно (рис. 5);

τ_2 и η_2 – время и перенапряжение первого экстремума на нестационарных кривых при втором импульсе тока;

i_{III} – сумма плотностей тока первого и второго импульсов;

τ_{III} и η_{III} – время и перенапряжение первого экстремума на нестационарных кривых при условии, что плотность тока первого импульса равна i_{III} ;

τ_{IV} и η_{IV} – время и перенапряжение первого экстремума на нестационарных кривых при условии, что плотность тока первого импульса равна i_2 ;

$\tau_V = \tau_1 + \tau_2$ и $\eta_V = \eta_1 + \eta_2$.

8. Перенапряжение экстремума для суммы токов первого и второго импульсов меньше, чем сумма перенапряжения экстремума при образовании структур и перенапряжения экстремума при встраивании.

Всегда выполняется равенство суммы перенапряжений первого и последующих импульсов в стационарных состояниях и перенапряжения в стационарном состоянии при плотности тока, равной сумме плотностей тока первого и последующих импульсов.

Отметим, что $\tau_{\text{эстр}}$ при одиночном импульсе плотности тока, равной сумме плотностей тока первого и второго импульсов меньше суммы $\tau_{\text{эстр}}$ для первого и второго импульсов. В то же время $\tau_{\text{эстр}}$ только для второго импульса тока всегда меньше, чем $\tau_{\text{эстр}}$ для тока такой же величины, но, если импульс первый. Образование структур с последующим встраиванием дополнительных структур требует большего времени, чем просто их образование, однако встраивание структур на уже движущейся межфазной границе происходит с меньшими энергетическими затратами, чем их образование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что время возникновения ЦЯ зависит от внешних воздействий на систему жидкий электрод–солевой расплав, если они влияют на скорость массообменных процессов у МГ и, следовательно, на скорость формирования градиента концентрации и установления диффузионного слоя у поверхности электрода. К таким воздействиям можно отнести температуру, внешнее магнитное поле, геометрию электродов.

Исследование характеристик экстремумов перенапряжения, обнаруженных в гальваностатических условиях на кривых включения при последовательных импульсах тока, несомненно представляет интерес для анализа процесса образования структур типа ЦЯ, а их зависимость от очередности и комбинации импульсов свидетельствует

также о существенном влиянии внешних условий на процесс образования ЦЯ и о сложном характере этого процесса.

Изучение кривых включения при последовательных импульсах тока может быть одним из электрохимических методов исследования взаимодействия структур типа ЦЯ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михалев Ю.Г., Жаринова Н.Ю. Нестационарные зависимости при поляризации жидких металлических электродов в расплавленных солях при образовании структур типа циркуляционных ячеек // *Расплавы*. 2021. № 4. С. 416–431.
2. Mikhalev Yu.G. Polarization and mass transfer during the electrolysis of molten salts with liquid metallic electrodes // *Russian Metallurgy*. 2014. № 8. P. 599–605.
3. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А. Структура в виде струи, поднимающейся от межфазной границы электрода с электролитом // *Расплавы*. 2014. № 3. С. 25–31.
4. Михалев Ю.Г., Жаринова Н.Ю. Режимы массопереноса при поляризации жидкого металлического электрода в расплавленных солях и выход по току // *Цветные металлы*. 2019. **921**. № 9. С. 32–36.
5. Köllner T., Boeck T., Schumacher J. Thermal Rayleigh–Marangoni convection in a three-layer liquid–metal–battery model // *Physical Review*. 2017. **E 95**. P. 053114–1–053114–23.
6. Kim H., Boysen D.A., Newhouse J.M., Spatocco B.L., Chung B., Burke P.J., Bradwell D.J., Jiang K., Tomaszowska A.A., Wang K. et al. Liquid metal batteries: past, present and future // *Chem. Rev*. 2012. **113**. № 3. P. 2075–2099.
7. Wang K., Jiang K., Chung B., Ouchi T., Burke P.J., Boysen D.A., Bradwell D.J., Kim H., Muecke U., Sadoway D.R. Lithium–antimony–lead liquid metal battery for grid-level energy storage // *Nature (London)*. 2014. **514**. № 7522. P. 348–350.
8. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах, Екатеринбург: Наука, 1993.
9. Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Герасимов С.П. Массоперенос у жидких металлических электродов при электролизе расплавленных солей в магнитном поле (сильно разбавленные расплавы) // *Расплавы*. 1994. № 2. С. 20–26.
10. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A. Effect of geometrical conditions on the mass-transfer parameters near a polarized liquid metallic electrode: I. Electrode size // *Russian Metallurgy*. 2014. № 2. P. 153–158.
11. Михалев Ю.Г., Жаринова Н.Ю. Влияние геометрических условий на параметры массопереноса у поляризованного жидкого металлического электрода. II. Форма и положение электродов в обойме // *Расплавы*. 2020. № 4. С. 333–350.
12. Поляков П.В., Исаева Л.А., Михалев Ю.Г., Богдановский О.И. Массоперенос на жидком электроде в электрохимии расплавленных солей // *Электрохимия*. 1979. № 3. С. 302–307.

NON-STATIONARY DEPENDENCIES DURING POLARIZATION OF LIQUID METAL ELECTRODES IN MELTED SALTS DURING FORMATION OF STRUCTURES OF TYPE OF CIRCULATION CELLS. 2. INFLUENCE OF EXTERNAL CONDITIONS AND SEQUENTIAL SUPERVISION OF CURRENT PULSES

Yu. G. Mikhalev¹, N. Yu. Zharinova¹

¹*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

This work is a continuation of studies of nonstationary dependences (inclusion curves) during cathodic polarization of liquid electrodes made of lead, bismuth, cadmium, aluminum in chloride melts, when structures in the form of vortices—circulation cells (CC), due to the Marangoni microeffect. In this case, the time dependences of the overvoltage η and the current density i with a stepwise setting of the current under galvanostatic conditions or the potential under potentiostatic conditions (inclusion curves) have extrema of the current or overvoltage, decreasing in magnitude until a steady state is established. The values of η and i at the first extremum η_{extr} and i_{extr} always have the largest amplitude. The time of τ_{extr} achievement η_{extr} and i_{extr} and the values of η_{extr} and i_{extr} themselves characterize the process of forming the CC. The τ_{extr} value is the most convenient for analysis, since it does not

depend on the concentration of electrochemically active particles. It is assumed that the formation of circulation cells is the slower, and the value of τ_{extr} is the greater, the greater the intensity of mass transfer processes at the electrode–electrolyte interface, which is determined by the polarization conditions. It is shown in the work that with increasing temperature τ_{extr} increases, which means that the formation of the CC proceeds more slowly. When an external magnetic field is applied, which helps to slow down mass transfer, τ_{extr} decreases and when the electrode is immersed in a quartz holder τ_{extr} also decreases. On the whole, these results indicate the correctness of the assumption about the rate of CC formation. When the current pulses are successively applied to the already polarized electrode, the overvoltage extremum is clearly visible on the turn-on curves, the value of which decreases in the sequence of pulses. τ_{extr} values are also reduced. The existence of overvoltage extrema can be associated with energy difficulties in the integration of newly formed CC into the structure of existing ones.

Keywords: molten salts, liquid metal electrodes, circulation cells, formation time of circulation cells, current density, overvoltage, turn-on curves

REFERENCES

1. Mikhalev Yu.G., Zharinova N.Yu. Nestatsionarnyye zavisimosti pri polyarizatsii zhidkikh metallicheskikh elektrodov v ras-plavlennykh solyakh pri obrazovanii struktur tipa tsirkulyatsionnykh yacheyek [Non-stationary dependences during polarization of liquid metal electrodes in molten salts during the formation of structures such as circulation cells] // *Rasplavy*. 2021. № 4. P. 416–431. [In Russian].
2. Mikhalev Yu.G. Polarization and mass transfer during the electrolysis of molten salts with liquid metallic electrodes // *Russian Metallurgy*. 2014. № 8. P. 599–605.
3. Mikhalev Yu.G., Isayeva L.A. Struktura v vide strui, podnimayushcheyesa ot mezhfaznoy granitsy elektroda s elektrolitom [Structure in the form of a jet rising from the interface between the electrode and the electrolyte] // *Rasplavy*. 2014. № 3. P. 25–31. [In Russian].
4. Mikhalev Yu.G., Zharinova N.Yu. Rezhimy massoperenosa pri polyarizatsii zhidkogo me-tallicheskogo elektroda v rasplavlennykh solyakh i vykhod po toku [Modes of mass transfer during polarization of a liquid metal electrode in molten salts and current efficiency] // *Tsvetnyye metally*. 2019. № 9. P. 32–36. [In Russian].
5. Köllner T., Boeck T., Schumacher J. Thermal Rayleigh–Marangoni convection in a three-layer liquid-metal–battery model // *Physical Review*. 2017. E 95. P. 053114–1–053114–23.
6. Kim H., Boysen D.A., Newhouse J.M., Spatocco B.L., Chung B., Burke P.J., Bradwell D.J., Jiang K., Tomaszowska A.A., Wang K. et al. Liquid metal batteries: past, present and future // *Chem. Rev*. 2012. 113. № 3. P. 2075–2099.
7. Wang K., Jiang K., Chung B., Ouchi T., Burke P.J., Boysen D.A., Bradwell D.J., Kim H., Muecke U., Sadoway D.R. Lithium–antimony–lead liquid metal battery for grid-level energy storage // *Nature (London)*. 2014. 514. № 7522. P. 348–350.
8. Stepanov V.P. Mezhhfaznyye yavleniya v ionnykh solevykh rasplavakh. [Interfacial phenomena in ionic salt melts.] Yekaterinburg: Nauka, 1993. [In Russian].
9. Mikhalev Yu.G., Polyakov P.V., Gerasimov S.P. Massoperenos u zhidkikh metallicheskikh elektrodov pri elektrolize rasplavlennykh soley v magnitnom pole (sil'no razbavlen-nyye rasplavy) [Mass transfer at liquid metal electrodes during the electrolysis of molten salts in a magnetic field (highly dilute melts)] // *Rasplavy*. 1994. № 2. P. 20–26. [In Russian].
10. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A. Effect of geometrical conditions on the mass-transfer parameters near a polarized liquid metallic electrode: I. Electrode size // *Russian Metallurgy*. 2014. № 2. P. 153–158.
11. Mikhalev Yu.G., Zharinova N.Yu. Vliyaniye geometricheskikh usloviy na parametry massoperenosa u polyarizovannogo zhidkogo metallicheskogo elektroda. II. Forma i polozheniye elektrodov v oboyme [Influence of geometric conditions on the parameters of mass transfer at a polarized liquid metal electrode. II. The shape and position of the electrodes in the holder] // *Rasplavy*. 2020. № 4. P. 333–350. [In Russian].
12. Polyakov P.V., Isayeva L.A., Mikhalev Yu.G., Bogdanovskiy O.I. Massoperenos na zhidkom elektrode v elektrokhemii rasplavlennykh soley [Mass transfer on a liquid electrode in the electrochemistry of molten salts] // *Elektrokhemiya*. 1979. № 3. C. 302–307. [In Russian].