

УДК 544.636/.638

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СТРУКТУР ТИПА ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК

© 2021 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 25.01.2020 г.

После доработки 01.02.2020 г.

Принята к публикации 13.05.2020 г.

При поляризации жидких металлических электродов в разбавленных расплавах возникают диссипативные структуры, обусловленные естественной и межфазной (эфф-фekt Марангони) конвекциями. Вид структур определяет форму поляризационной зависимости. При катодной поляризации жидких электродов из свинца, висмута, кадмия, алюминия в хлоридных расплавах в диапазоне от потенциала без тока до потенциала нулевого заряда у межфазной границы доминируют структуры в виде вихрей — циркуляционных ячеек, обусловленные микроэффектом Марангони. При этом стационарные поляризационные зависимости, полученные в потенциостатических условиях имеют характерный максимум плотности тока, а зависимости перенапряжения η и плотности тока i от времени при ступенчатом задании тока в гальваностатических условиях или потенциала в потенциостатических условиях (кривые включения) имеют характерные экстремумы тока или перенапряжения, убывающие по величине вплоть до установления стационарного состояния, т.е. система от момента замыкания цепи эволюционирует по закону затухающих колебаний, с периодом, зависящим от времени. Значения η и i в первом экстремуме всегда имеют наибольшую амплитуду. В момент времени $\tau_{\text{экстр}}$ достижения первого экстремума плотности тока $i_{\text{экстр}}$ или перенапряжения $\eta_{\text{экстр}}$ у межфазной границы становятся видны циркуляционные ячейки. До $\tau_{\text{экстр}}$ никаких движений на межфазной границе визуально не наблюдается. Промежуток времени от момента замыкания цепи до $\tau_{\text{экстр}}$ (0.1–1 с) представляет собой переходный период при формировании циркуляционных ячеек, в течение которого должны быть одновременно выполнены два условия: а) фронт диффузии отодвинулся бы на достаточное расстояние от электрода, и образовался диффузионный слой с нормальным к межфазной границе градиентом концентрации; б) разность между концентрациями у поверхности электрода и в объеме электролита достигла бы некоторой критической величины. В работе в виде критериального уравнения получена зависимость между $\tau_{\text{экстр}}$, свойствами систем и геометрическими размерами электродов. $\tau_{\text{экстр}}$, рассчитанные по уравнению, удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями. Показано, что работа образования циркуляционных ячеек определяется свойствами солевой и металлической фаз, зависит от плотности тока или потенциала и изменяется в широком диапазоне ($\approx 0.3\text{--}68$ Дж/м²).

Ключевые слова: расплавленные соли, жидкие металлические электроды, диссипативные структуры, циркуляционные ячейки, ламинарный слой электролита, поляризационные зависимости, плотность тока, перенапряжение, кривые включения, межфазное натяжение

DOI: 10.31857/S0235010621040058

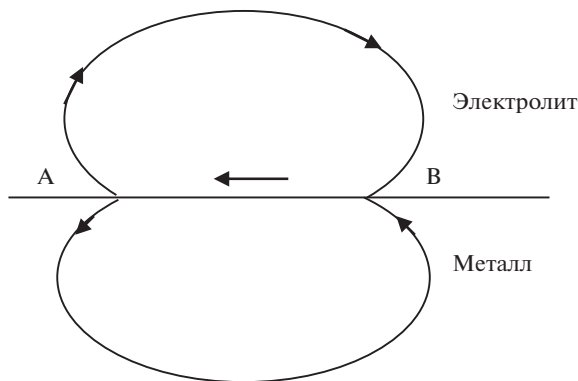


Рис. 1. Схема течения жидкостей в циркуляционных ячейках. Стрелки показывают направление движения электролита, металла и межфазной границы.

ВВЕДЕНИЕ

При поляризации жидких металлических электродов в разбавленных расплавах в общем случае возникают нелинейные диссипативные структуры [1], обусловленные естественной конвекцией (ЕК), развивающейся из-за неоднородности поля плотности у поверхности электрода, и межфазной конвекцией (МК), развивающейся из-за неоднородности межфазного натяжения (σ) на границе электрода с электролитом (эффект Марангони [2]). Градиент σ может возникнуть или вследствие неравномерного распределения на межфазной границе (МГ) плотности тока i , поверхностной концентрации электрохимически активных частиц c_s , потенциала E из-за геометрических особенностей системы — и в этом случае имеет место макроэффект Марангони, или вследствие усиления флуктуаций этих же величин при потере системой устойчивости по отношению к возмущениям i , c_s , E и σ — и в этом случае имеет место микроэффект или нестабильность Марангони [3].

В большинстве случаев межфазная конвекция доминирует над естественной, и поведение системы определяют структуры, порождаемые межфазной конвекцией.

При катодной поляризации жидких электродов из свинца, висмута, кадмия, алюминия [3, 4] в разбавленных хлоридных расплавах в диапазоне от потенциала без тока до потенциала нулевого заряда у межфазной границы доминируют структуры в виде вихрей — циркуляционных ячеек (ЦЯ), обусловленных микроэффектом Марангони. Фрагмент структуры ЦЯ показан на рис. 1. Визуальные наблюдения за межфазной границей жидкого электрода с электролитом показывают, что подобная структура перемещается по контуру электрода симметрично в обе стороны от центра электрода, таким образом, что частицы жидкостей при движении описывают траекторию напоминающую циклоиду. Характерный масштаб движения имеет порядок 0.1 мм, скорость перемещения жидкости до 10 мм/с, поэтому ЕК и макроэффект Марангони при характерном масштабе движения, равным радиусу электрода, и скорости течения жидкости порядка 1 мм/с [5, 6] оказывают на него лишь малое возмущение.

При анодной поляризации, начиная от потенциала без тока и далее, системы устойчивы к возмущениям, циркуляционные ячейки не образуются, и вид структур определяется взаимодействием макроэффекта Марангони и естественной конвекции. Структура в этом случае существует в виде слоя электролита, движущегося ламинарно вдоль МГ.

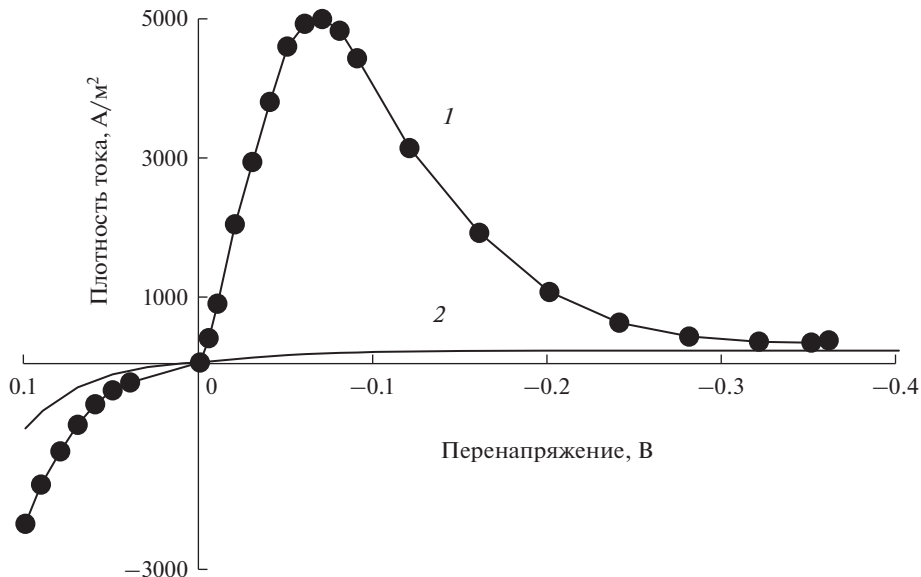


Рис. 2. Типичные поляризационные зависимости для жидкого электрода (1) при образовании циркуляционных ячеек (катодный процесс) и ламинарного течения (анодный процесс) и для твердого электрода (2) в условиях только естественной конвекции. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1 мас. %), температура 973 К, диаметр электрода 14 мм. Анодная плотность тока отрицательная.

Вид структур, возникающих у электрода при поляризации, определяет форму поляризационной зависимости (ПЗ). На рис. 2 приведены ПЗ для жидкого электрода с характерным максимумом плотности тока для всех изученных систем при образовании ЦЯ и без максимума, когда ячейки не образуются, и для гипотетического горизонтального твердого свинцового электрода, рассчитанная с использованием уравнения модели массопереноса при естественной конвекции [7], связывающего для электрохимических систем плотность тока с разностью концентраций Δc электрохимически активных частиц у поверхности электрода c_s и в объеме электролита c_0 за пределами диффузионного слоя:

$$\text{Sh} = K \cdot (\text{Gr} \cdot \text{Sc})^n, \quad (1)$$

где $\text{Sh} = \frac{i \cdot l}{z \cdot F \cdot |\Delta c|}$ – число Шервуда; K и n – постоянные, зависящие от формы и размеров электродов и гидродинамической ситуации у поверхности электродов; z – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – число Фарадея; l – характерный размер – радиус электрода, м.

В данном случае для катодной поляризации, когда расплав у МГ становится легче, чем в объеме $K = 0.2$; $n = 0.33$; для анодной поляризации, когда расплав у МГ тяжелее, чем в объеме $K = 0.6$; $n = 0.2$;

$$\text{Sc} = \frac{v}{D} \text{ – число Шмидта,}$$

$$\text{Gr} = \frac{g \cdot l^3 \cdot \beta \cdot |\Delta c|}{\nu^2} \text{ – число Грасгофа,}$$

ν – коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$; D – коэффициент диффузии электрохимически активных частиц, $\text{м}^2/\text{с}$; β – концентрационный коэффициент плотности расплава, $\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$, $\text{м}^3/\text{моль}$; ρ – плотность расплава, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

Для данной c_0 и заданных диффузионных перенапряжениях считаются c_s , а затем по уравнению (1) – величины плотности тока.

При исследовании структур у поляризованных жидких электродов в расплавленных солях основное внимание всегда уделялось стационарным состояниям [3, 4, 8] и влиянию вида структур на интенсивность массопереноса. Нестационарные зависимости (зависимости плотности тока или перенапряжения от времени поляризации), если и приводились в статьях, то лишь фрагментарно [3, 9], чтобы подчеркнуть существенные признаки образования тех или иных структур, хотя в экспериментах всегда наряду со стационарными поляризационными зависимостями снимали и нестационарные.

В данной работе впервые будут детально проанализированы результаты экспериментальных исследований нестационарных зависимостей – кривых включения – при возникновении у МГ циркуляционных ячеек с выявлением характерных параметров кривых, влияния на них плотности тока, перенапряжения и концентрации электрохимически активных частиц.

Изучение нестационарных зависимостей будет, очевидно, полезным для понимания динамики процесса формирования диссипативных структур, соответствующим разным ветвям ПЗ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента описана в [3, 4, 8]. Исследования проводили в кварцевой электрохимической ячейке диаметром ≈ 70 мм, в которую вваривались оптические кварцевые стекла для наблюдения за системой в процессе электролиза. Схема ячейки с оптической системой представлена рис. 3.

В опытах на рабочий электрод, находящийся при потенциале без тока, подавали импульс тока или потенциала и с помощью осциллографа С1-68 фиксировали изменение перенапряжения или тока во времени (кривые включения) до установления стационарного состояния, снимали также поляризационные зависимости.

Рабочий электрод поляризовали катодно в гальваностатических или потенциостатических 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 с компенсацией омической составляющей (при получении поляризационных зависимостей). Проводили также визуальные наблюдения и видеосъемку межфазной границы электрода с электролитом. Эксперименты проводили в атмосфере инертного газа, температуру измеряли термопарой ХА, погруженной в кварцевом чехле (на рис. 3 не показан) в расплав. Список исследованных систем приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 4–6 показаны типичные для всех изученных систем зависимости плотности тока и перенапряжения η от времени электролиза при ступенчатом изменении тока от нуля до некоторой постоянной величины в гальваностатических условиях или при наложении на электрод определенного потенциала в потенциостатических условиях, когда поверхность электрода незапасивирована и возникают циркуляционные ячейки. Кривые имеют не монотонный ход и характеризуются наличием экстремумов перенапряжения или плотности тока.

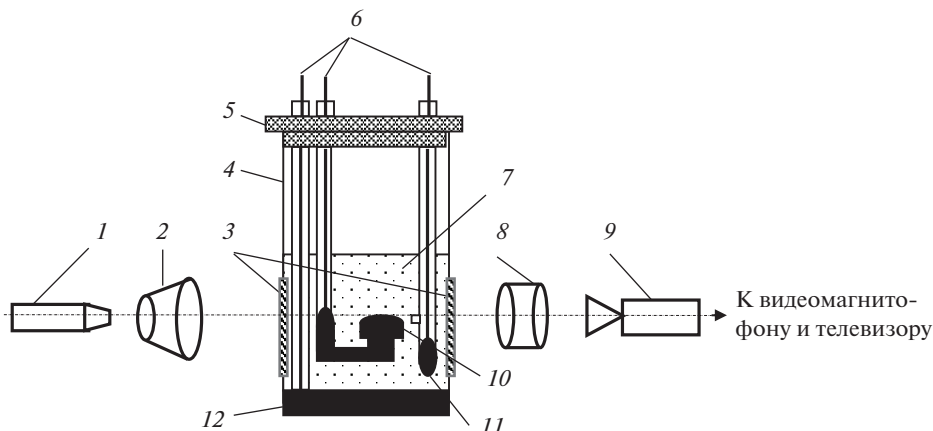


Рис. 3. Схема электрохимической ячейки с оптической системой: 1 – гелий-неоновый лазер или источник белого цвета; 2 – система линз для создания пучка параллельных лучей заданного диаметра; 3 – плоскопараллельные полированные кварцевые стекла; 4 – кварцевый сосуд; 5 – пробка резиновая, закрытая снизу пластиной из фторопласта; 6 – токоподводы; 7 – электролит; 8 – объектив; 9 – видеокамера; 10 – рабочий электрод (Pb, Cd, Bi в кварцевой обойме, Al в алундовой обойме); 11 – электрод сравнения; 12 – вспомогательный электрод (Pb, Cd, Bi на дне кварцевого сосуда, Al на дне сосуда в алундовом тигле).

На кривых включения пока не установится стационарное состояние всегда наблюдаются несколько экстремумов, значения перенапряжения или плотности тока, в которых убывают по величине, т.е. система эволюционирует по закону затухающих колебаний, с периодом, зависящим от времени.

Такое поведение систем наблюдалось при поляризации свинцового электрода в эвтектической смеси хлоридов калия и лития [10], однако детально нестационарные зависимости не были изучены; при исследовании процесса развития ячеек Бенара между твердыми электродами [11]; при возникновении завихряющихся струй у горизонтального твердого электрода в водных растворах электролитов [12].

Подобный ход нестационарных зависимостей наблюдается всегда, если при эволюции системы характеризующие ее параметры достигают и превышают некоторые критические значения, после чего система переходит в качественно новое состояние.

Значения η и i в первом экстремуме от момента замыкания цепи всегда имеют наибольшую амплитуду. Как следует из визуальных наблюдений за межфазной границей при замыкании цепи, в момент времени $\tau_{\text{экстр}}$ (рис. 4–6) достижения первого экстремума плотности тока $i_{\text{экстр}}$ или перенапряжения $\eta_{\text{экстр}}$ на МГ становятся видны цирку-

Таблица 1. Исследованные системы жидкий металлический электрод–солевой расплав

Номер системы	Система
1	Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl ₂
2	Pb–KCl–PbCl ₂
3	Cd–NaCl–KCl (1 : 1)–CdCl ₂
4	Bi–NaCl–KCl (1 : 1)–BiCl ₃
5	Pb–NaCl–PbCl ₂
6	Pb–RbCl–PbCl ₂
7	Al–2.56NaCl–KCl–AlCl ₃
8	Al–0.75KCl–0.25CaCl ₂ –AlCl ₃

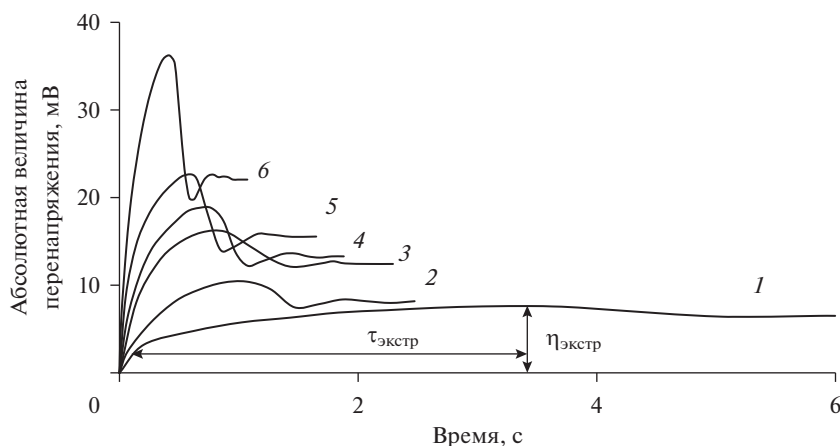


Рис. 4. Типичные зависимости потенциала электрода от времени в гальваностатических условиях в случае возникновения циркуляционных ячеек. Система Pb–KCl–PbCl₂ (0.7 мас. %). Температура 1073 К. Диаметр электрода 21 мм. Плотность тока, А/м²: 1 – 67; 2 – 135; 3 – 270; 4 – 337; 5 – 404; 6 – 674.

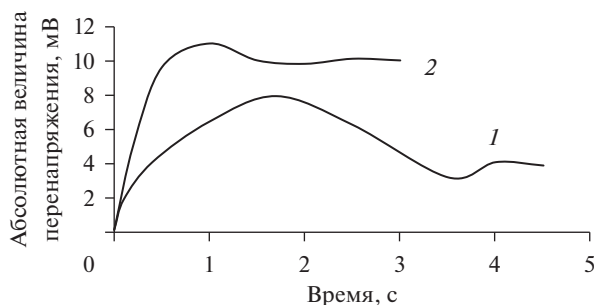


Рис. 5. Зависимости потенциала электрода от времени при ступенчатом задании тока в гальваностатических условиях в случае возникновения циркуляционных ячеек. Система Al–0.75KCl–0.25CaCl₂–AlCl₃ (1 мас. %). Температура 973 К. Диаметр электрода 8 мм. Плотность тока, А/м²: 1 – 400; 2 – 700.

ляционные ячейки, т.е. в этот момент завершается развитие и формирование структур. До $\tau_{\text{экстр}}$ никаких движений на межфазной границе визуально не наблюдается. Поэтому, значения $\tau_{\text{экстр}}$, $\eta_{\text{экстр}}$ или $i_{\text{экстр}}$ можно принять за основные характерные величины или параметры кривых включения и процесса формирования структур. Для всех исследованных систем наблюдается одинаковая тенденция изменения параметров включения от плотности тока или перенапряжения, т.е. рост $\eta_{\text{экстр}}$ и снижение $\tau_{\text{экстр}}$ с плотностью тока в гальваностатических условиях и сначала (до перенапряжения, соответствующего максимуму плотности тока на ПЗ) рост $i_{\text{экстр}}$ и снижение $\tau_{\text{экстр}}$ с перенапряжением, а затем снижение $i_{\text{экстр}}$ и рост $\tau_{\text{экстр}}$. Это свидетельствует об общности процессов формирования структур типа циркуляционных ячеек для систем жидкий металлический электрод–солевой расплав независимо от природы металла и соли. Отметим, что подобная тенденция изменения параметров в гальваностатических условиях наблюдается для процессов электрокристаллизации металлов из солевых расплавов [13] – рост потенциала электрода и уменьшение времени образования зародыша новой фазы с увеличением плотности тока. Это позволяет усмотреть некоторую анало-

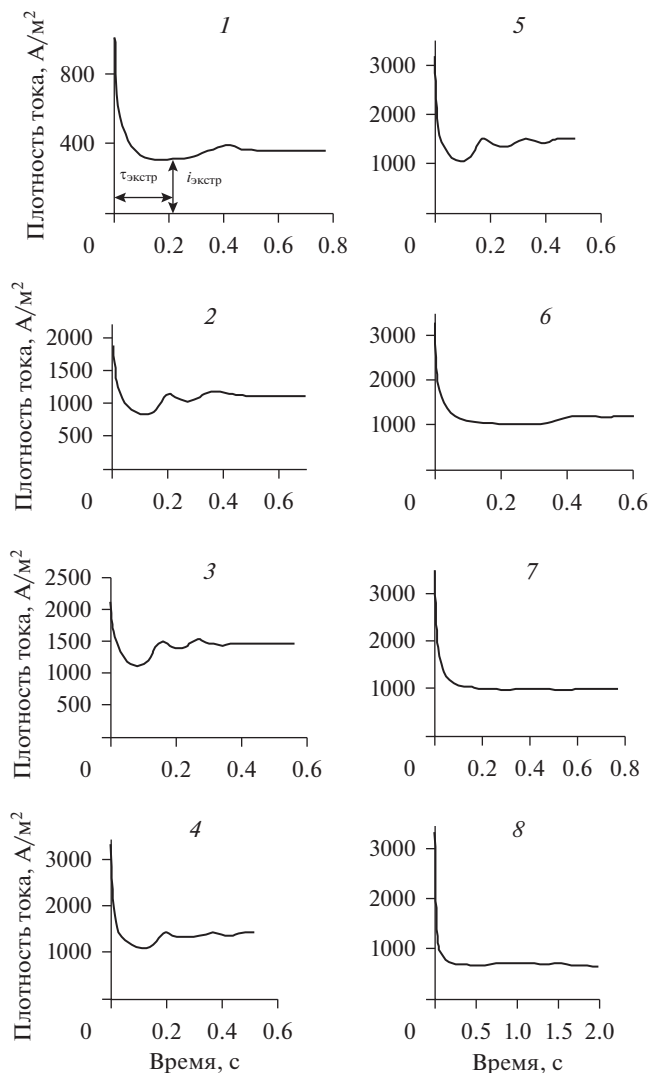


Рис. 6. Типичные зависимости плотности тока от времени электролиза в потенциостатических условиях в случае возникновения циркуляционных ячеек. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (0.6 мас. %). Температура 973 К. Диаметр электрода 5 мм. Перенапряжение, мВ: 1 – 15; 2 – 40; 3 – 70; 4 – 100; 5 – 120; 6 – 180; 7 – 210; 8 – 270.

гию в процессах формирования структур типа ЦЯ и зародышей новой фазы как явлений, требующих для осуществления превышения некоторых критических параметров.

МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК (КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ)

Экстремальные значения перенапряжения или плотности тока характеризуют критические значения разности концентраций между поверхностью электрода и объемом электролита и толщины диффузионного слоя, при достижении которых появляются структуры.

Действительно, предположим, что зависимость межфазного натяжения от потенциала электрода представляет собой типичную для расплавленных солей и водных растворов электролитов [14, 15] электрокапиллярную кривую (ЭКК), а состояние электрода соответствует потенциалу без тока. Пусть потенциал без тока и потенциал поляризации электрода соответствуют положительной ветви ЭКК, на которой величина $\frac{\partial \sigma}{\partial E}$ отрицательна.

Рассмотрим участок плоской межфазной границы с примыкающими к нему объемными фазами (рис. 1), отметим на нем некоторые произвольные точки А и В.

Пусть электрод катодно поляризован и на нем протекает единственная реакция осаждения металла-электрода в условиях диффузионного контроля. Предположим, что в некоторый начальный период времени плотность тока, потенциал и межфазное натяжение имеют в среднем макрооднородное распределение по поверхности электрода, у межфазной границы со стороны электролита существует устойчивый диффузионный слой с перпендикулярным к межфазной границе отличным от нуля градиентом концентрации ионов металла и отсутствуют все виды конвекции.

При смещении потенциала в отрицательную сторону от потенциала без тока средняя величина межфазного натяжения увеличивается по сравнению с σ при отсутствии тока.

Предположим, что при некотором заданном среднем потенциале электрода, соответствующем положительной ветви ЭКК, в результате флуктуации межфазное натяжение в т. А станет больше, чем в т. В. Вследствие эффекта Марангони межфазная граница придет в движение от т. В к точке А. Возникает, таким образом, флуктуация скорости и межфазная конвекция.

При движении межфазной границы вследствие эффекта Марангони от т. В к т. А увлекаются близлежащие слои электролита и металла. Тангенциальные течения в свою очередь вызывают потоки, направленные перпендикулярно к межфазной границе от т. А в объемы электролита и металла, к т. В — из объемов фаз.

Так как в рассматриваемом случае концентрация ионов металла у поверхности электрода меньше, чем в объеме электролита, к т. В подносится раствор, обогащенный по ионам металла и межфазное натяжение в ней еще более снижается. По мере перемещения этого раствора вдоль поверхности электрода от т. В к т. А тангенциальным движением концентрация в нем ионов металла непрерывно уменьшается за счет протекания катодного тока, следовательно, в т. А приходит обедненный раствор и межфазное натяжение в ней может увеличиться. Таким образом, возникшая вследствие флуктуаций разность межфазных натяжений, вызывая течения электролита и металла (межфазную конвекцию), может возрасти и непрерывно поддерживаться при определенной структуре потоков. Исходное состояние системы с макроравномерным распределением плотности тока, потенциала и межфазного натяжения в данных условиях является неустойчивым по отношению к флуктуациям (к внутренним возмущениям), флуктуации усиливаются и в системе развиваются структуры в виде циркуляционных ячеек.

Рассуждая аналогично, можно показать, что в равновесных условиях флуктуации будут гаснуть, когда потенциал электрода без тока соответствует как положительной, так и отрицательной ветвям ЭКК. Если электрод поляризован анодно, то флуктуации будут гаснуть, когда потенциал электрода без тока соответствует положительной ветви ЭКК и усиливаться, когда потенциал электрода без тока соответствует отрицательной ветви ЭКК.

Можно предположить, что сразу после замыкания цепи вследствие флуктуаций i , c , E и σ возникают хаотические тангенциальные движения межфазной границы, которые перемешивают близкие к межфазной границе слои электролита и тем самым усиливают массоперенос в переходный период.

Тангенциальные движения остаются хаотическими в течение всего времени от замыкания цепи до $\tau_{\text{эстр}}$. Но по мере приближения времени к $\tau_{\text{эстр}}$ флуктуации более

не подчиняются закону больших чисел, флуктуации становятся столь же важными, как и средние значения [16, 17], при этом радиус (длина) корреляции растет, флуктуация определенного масштаба начинает доминировать на межфазной границе и тангенциальное движение становится все более упорядоченными. В момент $\tau_{\text{экстр}}$ флуктуация усиливается настолько, что возникают макроскопические структуры.

В интервале времени до $\tau_{\text{экстр}}$ система находится в некотором промежуточном состоянии между состоянием равновесия (без тока) и состоянием, когда катодный ток протекает через электрод, но фронт диффузии еще недостаточно удален от межфазной границы и разность концентраций между поверхностью электрода и объемом электролита недостаточно велика для самоусиления флуктуаций, в данном случае неравновесных.

По-видимому, промежуток времени от момента замыкания цепи до $\tau_{\text{экстр}}$, представляющий собой некоторый переходный период при формировании циркуляционных ячеек, необходим для того, чтобы одновременно были выполнены два условия:

а) фронт диффузии отодвинулся бы на достаточное расстояние от электрода и образовался диффузионный слой с нормальным к межфазной границе градиентом концентрации;

б) разность между концентрациями у поверхности электрода и в объеме электролита достигла бы некоторой критической величины.

При одновременном выполнении этих условий возникает положительная обратная связь по межфазному натяжению, препятствующая исчезновению градиентов плотности тока, концентрации, потенциала и межфазного натяжения, обусловленных флуктуациями этих величин у поверхности электрода, в результате чего и образуются циркуляционные ячейки.

Можно предположить, что развитие циркуляционных ячеек будет тем медленнее, а величина $\tau_{\text{экстр}}$ — тем больше, чем меньше скорость удаления фронта диффузии от электрода и скорость роста разности концентраций. Скорость удаления фронта диффузии от межфазной границы и рост разности концентраций, в свою очередь, будут, очевидно, тем меньше, чем больше интенсивность массообменных процессов в промежуток времени до $\tau_{\text{экстр}}$. Поэтому процесс формирования структур и, следовательно, характерные величины кривых включения должны зависеть как от внешних условий, накладываемых на систему, таких как температура, концентрация, размер электрода, величина и направление индукции магнитного поля, положение электрода в обойме, так и при данных условиях — от плотности тока или перенапряжения.

РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК

Используя кривые включения, можно оценить энергию, затрачиваемую на образование циркуляционных ячеек, по выражениям:

$$i \int_0^{\tau_{\text{экстр}}} \eta(\tau) d\tau \text{ — при поляризации в гальваностатических условиях или}$$

$$\eta \int_0^{\tau_{\text{экстр}}} i(\tau) d\tau \text{ — при поляризации в потенциостатических условиях.}$$

В табл. 2 представлены значения работы образования циркуляционных ячеек. Как следует из табл. 2, работа образования структур определяется свойствами как солевой, так и металлической фаз. Она в среднем превышает величину межфазного натяжения на границе металл–расплав, которое изменяется примерно в пределах от 0.6 до 0.25 Дж/м² [15] и может быть существенно больше работы образования зародышей при электрокристаллизации или соизмерима с ней. Так по оценке с использованием зависимостей потенциала электрода от времени при осаждении серебра на платине из

Таблица 2. Работа образования циркуляционных ячеек, Дж/м², при различных плотностях тока и перенапряжениях

Гальваностатические условия					Потенциостатические условия	
плотность тока, А/м ²	№ системы из табл. 1 и температура, К				перенапряжение, мВ	№ системы из табл. 1 и температура, К
	2; 1073	3; 973	4; 973	8; 973		
150	1.38	0.59	0.28	—	–15	1.04
250	2.28	0.60	0.29	—	–40	5.38
350	3.30	0.62	0.30	—	–70	7.89
400	3.81	0.63	0.31	3.71	–100	14.04
500	4.96	0.65	0.32	—	–120	19.59
600	6.21	0.66	0.33	—	–180	57.81
700	7.56	0.68	0.35	5.76	–210	68.03

расплава AgNO₃, приведенных в [13], работа изменяется от $2.3 \cdot 10^{-3}$ до $4.3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² в зависимости от плотности тока. В то же время оценка работы образования трехмерных кристаллических зародышей толщиной 2–3 диаметра атома при выделении серебра на платине из нитратных расплавов по уравнениям, также представленным в [13] дает значения 0.02–0.41 Дж/м² в зависимости от состава расплава, перенапряжения, температуры и анодного потенциала предварительной обработки платиновой подложки.

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРНЫХ ВЕЛИЧИН КРИВЫХ ВКЛЮЧЕНИЯ ОТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Как следует из рис. 4–6 $\tau_{\text{экстр}}$ сильно зависит от плотности тока или перенапряжения, $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ также изменяются при изменении соответственно плотности тока или перенапряжения.

Каждому значению плотности тока или перенапряжения по прошествии времени $\tau_{\text{экстр}}$ соответствует своя определенная картина потоков у МГ и определенная структура (совокупность циркуляционных ячеек), стационарно существующая как угодно долгое время после $\tau_{\text{экстр}}$, но которая изменяется при изменении плотности тока или потенциала.

Наблюдаемые изменения $\tau_{\text{экстр}}$, $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ при образовании циркуляционных ячеек характерны для всех исследованных систем с жидкими металлическими электродами.

На рис. 7 и 8 представлены типичные зависимости $\tau_{\text{экстр}}$ от плотности тока в гальваностатических условиях и от перенапряжения в потенциостатических условиях.

В гальваностатических условиях $\tau_{\text{экстр}}$ монотонно уменьшается от состояния без тока до максимума плотности тока на поляризационной зависимости (рис. 2), в условиях, когда ЦЯ развиваются. В потенциостатических условиях $\tau_{\text{экстр}}$ сначала также монотонно уменьшается и при потенциалах, соответствующих максимуму плотности тока на поляризационных зависимостях, принимает минимальное значение, а при дальнейшем смещении потенциала, в условиях, когда структуры затухают – возрастает.

Противоположным образом изменяются значения $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ (табл. 3 и 4). До максимума плотности тока на поляризационных зависимостях в гальваностатических и потенциостатических условиях $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ возрастают, затем в потенциостатических условиях при смещении потенциала электрода в отрицательную сторону $i_{\text{экстр}}$ проходит через максимум и далее при потенциалах соответствующих затуханию циркуляционных ячеек – уменьшается.

Существуют отличительные особенности в изменении характерных величин в зависимости от плотности тока и перенапряжения при изменении концентрации электро-

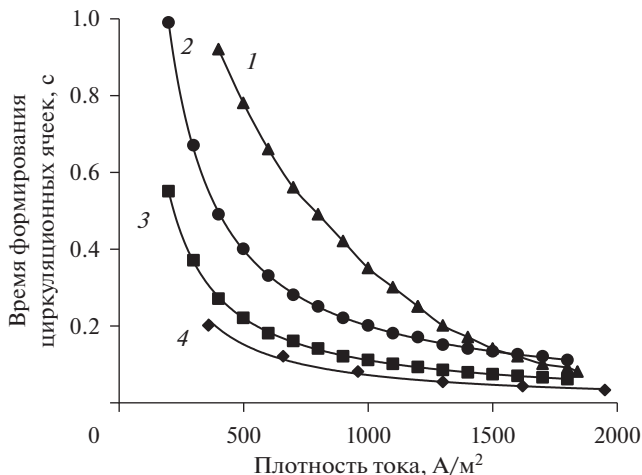


Рис. 7. Время формирования циркуляционных ячеек в зависимости от плотности тока в гальваностатических условиях. Системы: 1 – (2.56 NaCl–KCl)–AlCl₃ (0.5 мас. %), температура 1023 К; 2 – NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1 мас. %); 3 – NaCl–KCl (1 : 1)–CdCl₂ (1 мас. %); 4 – NaCl–KCl (1 : 1)–BiCl₃ (1 мас. %), (2–4) температура 973 К.

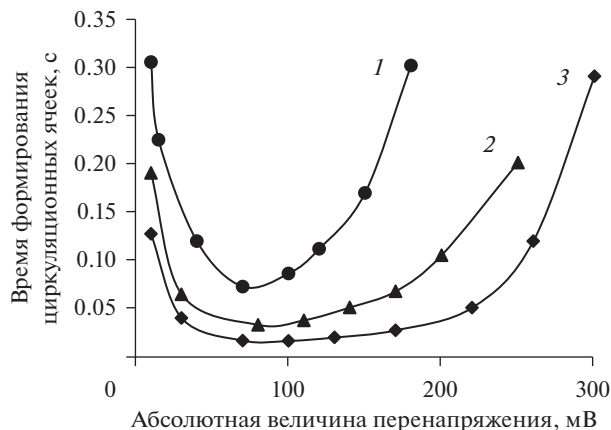


Рис. 8. Время формирования циркуляционных ячеек в зависимости от перенапряжения в потенциостатических условиях. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂, температура 973 К, диаметр электрода 5 мм. Концентрация PbCl₂, мас. %: 1 – 0.6; 2 – 1.2; 3 – 1.7.

химически активных частиц. Все величины $\tau_{\text{экстр}}$, $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ уменьшаются с увеличением концентрации. При этом зависимости $\eta_{\text{экстр}} = f(i)$ и $i_{\text{экстр}} = f(\eta)$ при разных концентрациях представляют собой различные кривые. Зависимости $\eta_{\text{экстр}} = f(i)$ хорошо описываются уравнениями вида:

$$\frac{1}{|\eta_{\text{экстр}}|} = k + b \cdot \ln i,$$

где k и b – постоянные для данной системы металл – расплав и заданной концентрации. Их значения для системы Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂, когда $\eta_{\text{экстр}}$ измеряется в мВ, а i – в А/м², приведены в табл. 3.

Таблица 3. Зависимость перенапряжения в первом экстремуме кривых включения от плотности тока в гальваностатических условиях. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂, температура 973 К, диаметр электрода 6 мм

Концентрация PbCl ₂ 55 моль/м ³ $k = -0.1392; b = 1.5048$		Концентрация PbCl ₂ 86 моль/м ³ $k = -0.0426; b = 0.4618$		Концентрация PbCl ₂ 200 моль/м ³ $k = -0.0391; b = 0.3828$		Концентрация PbCl ₂ 356 моль/м ³ $k = -0.0273; b = 0.2316$	
$i, \text{A/м}^2$	$ \eta _{\text{экстр}}, \text{мВ}$	$i, \text{A/м}^2$	$ \eta _{\text{экстр}}, \text{мВ}$	$i, \text{A/м}^2$	$ \eta _{\text{экстр}}, \text{мВ}$	$i, \text{A/м}^2$	$ \eta _{\text{экстр}}, \text{мВ}$
400	15	1030	9	1850	7	4410	3
1000	24	2060	11	5560	11	8810	4
1400	31	5120	26	9270	14	13220	6
1800	39	8530	40	12980	17	17620	7
2600	55	11940	56	14840	18	—	—
3600	108	15350	84	18540	20	—	—

Таблица 4. Зависимость плотности тока в первом экстремуме кривых включения от перенапряжения в потенциостатических условиях. Система Pb–NaCl–KCl(1 : 1)–PbCl₂, температура 973 К, диаметр электрода 5 мм

Концентрация PbCl ₂ 34 моль/м ³		Концентрация PbCl ₂ 67 моль/м ³		Концентрация PbCl ₂ 97 моль/м ³	
$ \eta , \text{мВ}$	$i_{\text{экстр}}, \text{A/м}^2$	$ \eta , \text{мВ}$	$i_{\text{экстр}}, \text{A/м}^2$	$ \eta , \text{мВ}$	$i_{\text{экстр}}, \text{A/м}^2$
15	287	30	1347	30	2995
40	784	80	2914	70	5805
70	1107	110	3227	130	7310
120	1200	170	3108	170	6760
180	1069	200	2919	260	5031
270	620	300	1470	300	3411

Если $\tau_{\text{экстр}}$ выразить как функцию перенапряжения, то получаются также различные кривые, несвязанные между собой (рис. 8). Если же $\tau_{\text{экстр}}$ выразить как функцию плотности тока (рис. 9), значения которой взяты из поляризационной зависимости для перенапряжений, при которых снимаются кривые включения, то в области потенциалов, соответствующих развитию циркуляционных ячеек кривые для больших концентраций являются как бы продолжением кривых для меньших концентраций. В области потенциалов затухания циркуляционных ячеек кривые для разных концентраций также не совпадают. Таким образом, можно предположить, что в области потенциалов развития циркуляционных ячеек время формирования циркуляционных ячеек $\tau_{\text{экстр}}$ не зависит от концентрации электрохимически активных частиц и существуют единые зависимости $\tau_{\text{экстр}} = f(i)$ для всего диапазона плотностей тока. Такие зависимости хорошо описываются степенной функцией:

$$\tau_{\text{экстр}} = A \cdot i^B, \tag{2}$$

где A и B – постоянные для данной системы. Их значения приведены в табл. 5.

Отметим, что зависимость, описываемая ур. (2) подобна зависимости времени достижения максимума фазового перенапряжения от плотности тока при электрокристаллизации металлов [13].

Вследствие того, что $\tau_{\text{экстр}}$ для области потенциалов развития структур не зависит от концентрации, для анализа удобно использовать зависимости $\tau_{\text{экстр}} = f(i)$, полученные в гальваностатических условиях, поскольку в этом случае не нужно опасаться влияния изменения концентрации. Отметим, что ток, текущий через электрод во время пере-

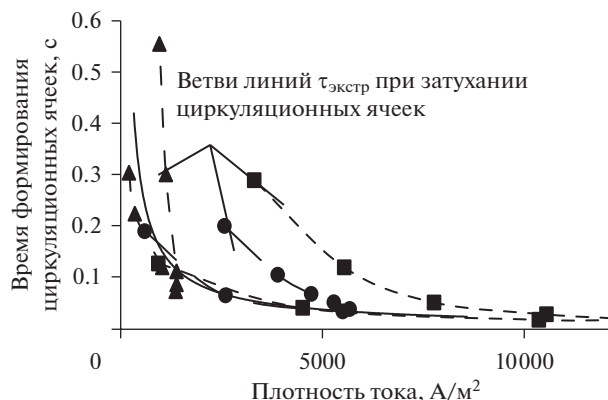


Рис. 9. Время формирования циркуляционных ячеек для разных концентраций в потенциостатических условиях в зависимости от плотности тока. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂. Температура 973 К. Диаметр 5 мм. Концентрация PbCl₂, мас. %: ▲ – 0.6; ● – 1.2; ■ – 1.7. Сплошная линия – огибающая ветвей линий $\tau_{\text{экстр}}$ при развитии циркуляционных ячеек.

ходного процесса, можно считать полностью фарадеевским, поскольку, несмотря на изменение потенциала, емкостной ток сравнительно мал. Действительно, емкость двойного слоя, например, для системы Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ составляет в среднем 0.03 Ф/м² [18], а величина производной перенапряжения по времени, которая имеет максимальное значение в начале кривых включения (при $\tau = 0$), при плотности тока 3900 А/м² примерно равна 6 В/с, отсюда плотность тока заряжения – 0.18 А/м².

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВРЕМЕНИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Зависимость времени формирования циркуляционных ячеек от физико-химических свойств системы и геометрических размеров электродов можно выразить уравнением. Представим $\tau_{\text{экстр}}$ в виде следующей функциональной зависимости:

$\tau_{\text{экстр}} = f(i, \rho_e, \rho_m, \mu_e, \mu_m, \kappa, l, \frac{\partial \sigma}{\partial E}, D)$, из которой, используя метод анализа размерности, получим следующие безразмерные числа:

$$\Pi_1 = \frac{\tau_{\text{экстр}} \mu_e}{\rho_e l^2}, \quad \Pi_2 = \frac{\mu_e \frac{\partial \sigma}{\partial E}}{i l^2 \rho_e}, \quad \Pi_3 = \frac{(\frac{\partial \sigma}{\partial E})^2}{\kappa \mu_e}, \quad \text{Sc} = \frac{v_e}{D}, \quad \Pi_4 = \frac{\rho_e}{\rho_m}, \quad \Pi_5 = \frac{\mu_e}{\mu_m},$$

где ρ_e и ρ_m – плотности электролита и металла, соответственно; μ_e и μ_m – коэффициенты динамической вязкости электролита и металла, соответственно; v_e – коэффицици-

Таблица 5. Значения коэффициентов A и B в ур. (2)

Система	A	B
NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl ₂	194.4	–0.997
NaCl–KCl (1 : 1)–CdCl ₂	111.04	–1.0017
NaCl–KCl (1 : 1)–BiCl ₃	132.41	–1.0004
NaCl–PbCl ₂	46.962	–0.7532
RbCl–PbCl ₂	183.72	–1.012

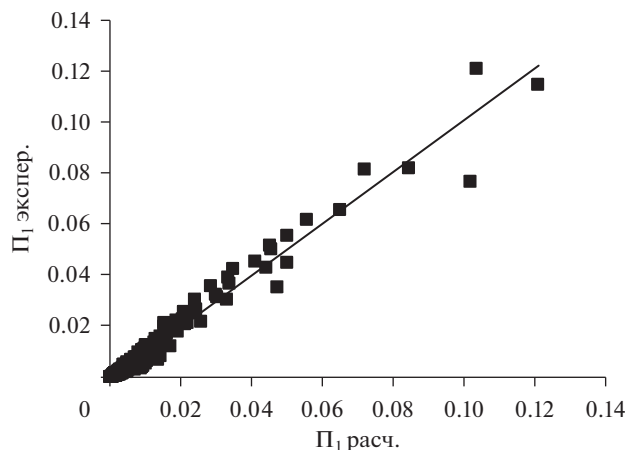


Рис. 10. Зависимость между экспериментальными и расчетными безразмерными числами Π_1 .

ент кинематической вязкости электролита; κ – удельная электропроводность электролита; l – характерный размер, здесь – радиус электрода; $\frac{\partial \sigma}{\partial E}$ – изменение межфазного натяжения с потенциалом; D – коэффициент диффузии электрохимически активных частиц.

Уравнение регрессии, полученное обработкой 290 значений экспериментальных данных для различных систем, имеет вид

$$\Pi_1 = 6.85 \Pi_2^{0.898} \Pi_3^{-0.313} Sc^{1.015} \Pi_4^{1.086} \Pi_5^{-3.187}. \quad (2)$$

Коэффициент множественной корреляции, равен 0.98. На рис. 10 приведена зависимость между экспериментальным и рассчитанным по ур. (2) значениями числа Π_1 из которой следует, что ур. (2) может быть использовано для оценки времени образования циркуляционных ячеек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование диссипативных структур типа циркуляционных ячеек проходит через критические значения плотности тока или перенапряжения, а время формирования ЦЯ зависит от параметров электролиза и физико-химических свойств систем жидкий металлический электрод-солевой расплав. Можно предположить, что время возникновения ЦЯ будет также зависеть от таких воздействий на систему, которые влияют на скорость массообменных процессов у МГ и, следовательно, на скорость формирования градиента концентрации и установления диффузионного слоя у поверхности электрода, таких как, например, температура, наложение внешнего магнитного поля, геометрия электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1979.
2. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect // Nature. 1960. **187**. № 16. P. 18–20.
3. Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Исаева Л.А. Диссипативные структуры в системе жидкий металлический электрод – солевой расплав // Термодинамика необратимых процессов. М.: Наука. 1987. С. 138–145.

4. Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Блинов В.А., Бузунов В.Ю., Исаева Л.А. Процессы самоорганизации и массоперенос при поляризации жидкого алюминиевого электрода в хлоридном расплаве // *Расплавы*. 1987. 1. № 6. С. 74–80.
5. Awamura Y., Takenaka Y., Kondo Y. Studies on velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathode // *Electrochim. Acta*. 1976. 21. P. 789–797.
6. Михалев Ю.Г. Диссипативные структуры и массоперенос в высокотемпературной электрохимической кинетике: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т высокотемпературной электрохимии УНЦ АН СССР, 1975.
7. Исаева Л.А. Массообмен при свободной конвекции в электрохимии расплавленных солей и диффузионный слой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УО РАН, 2000.
8. Михалев Ю.Г. Динамика структур при поляризации жидких металлических электродов в расплавленных солях // *Расплавы*. 2006. № 4. С. 87–96.
9. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А. Влияние геометрических условий на параметры массопереноса у поляризованного жидкого металлического электрода. 1. Размеры электрода // *Расплавы*. 2014. № 1. С. 54–61.
10. Kitazawa K., Asakura S., Fueki K., Mukaibo T. Kinetic study of fused lead electrode in molten salts // *J. Electrochem. Soc. Japan*. 1969. 37. № 1. P. 45–51.
11. Весслер Г.Р., Крылов В. С., Шварц П., Линде Х. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов // *Электрохимия*. 1986. 22. № 5. С. 623–628.
12. Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surfaces // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1975. 18. P. 1397–1407.
13. Барабошкин А.Н. Электрорекристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
14. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.
15. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: Наука, 1993.
16. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985.
17. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990.
18. Бек Р.Ю., Лившиц А.С. Исследование электрохимической кинетики и емкости двойного слоя при электролитическом выделении свинца, висмута, цинка и кадмия из расплавленных хлоридов // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* 1970. 7. № 3. С. 53–57.

NON-STATIONARY DEPENDENCIES DURING POLARIZATION OF LIQUID METAL ELECTRODES IN MELTED SALTS DURING FORMATION OF STRUCTURES OF TYPE OF CIRCULATION CELLS

Yu. G. Mikhalev¹, N. Yu. Zharinova¹

¹*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

During polarization of liquid metal electrodes in diluted melts, dissipative structures arise due to natural and interphase (Marangoni-effect) convections. The type of structures determines the shape of the polarization dependence. In the case of cathodic polarization of liquid electrodes made of lead, bismuth, cadmium, aluminum in chloride melts in the range from the potential without current to the zero charge potential at the interface, structures in the form of vortices—circulation cells, due to the Marangoni microeffect—dominate. In this case, the stationary polarization dependences obtained under potentiostatic conditions have a characteristic maximum of current density, and the dependences of the overvoltage η and current density i on time with stepwise setting of the current under galvanostatic conditions or potential under potentiostatic conditions (non-stationary curves) have characteristic current or overvoltage extrema that decrease in magnitude up to the establishment of a stationary state, i.e. the system from the moment of closing of the circuit evolves according to the law of damped oscillations, with a period that depends on time. The values of η and i in the first extremum always have the largest amplitude. At the time τ_{extr} of reaching the first extremum of the current density i_{extr} or overvoltage η_{extr} at the interphase boundary, circulation cells become visible. Until τ_{extr} no movements are visually observed at the interface. The time interval from the moment of circuit closing to τ_{extr} (0.1–1 s) is a transition period during the formation of circulation cells, during which two conditions must be fulfilled simultaneously: a) the diffusion front would move a sufficient distance from the electrode and

a diffusion layer would form with a concentration gradient normal to the interface; b) the difference between the concentrations at the electrode surface and in the electrolyte volume would reach a certain critical value. In the work in the form of a criterion equation, the dependence is obtained between τ_{extr} , the properties of systems and the geometric dimensions of the electrodes. τ_{extr} calculated by the equation satisfactorily coincide with the experimental values. It is shown that the work of the formation of circulation cells is determined by the properties of the salt and metal phases, depends on the current density or potential and varies over a wide range (0.3–68 J/m²).

Keywords: molten salts, liquid metal electrodes, dissipative structures, circulation cells, laminar electrolyte layer, polarization dependences, current density, overvoltage, non-stationary curves, interfacial tension

REFERENCES

1. Nikolis G., Prigogine I. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in non-equilibrium systems]. M.: Mir, 1979. [In Russian].
2. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect. *Nature*. 1960. **187**. № 16. P. 18–20.
3. Mikhalev Yu.G., Polyakov P.V., Isaeva L.A. Dissipativnyye struktury v sisteme zhid-kiy metallicheskiy elektrod – solevoy rasplav [Dissipative structures in the liquid metallic electrode–salt melt system] // *Termodinamika neobratimyykh protsessov*. M.: Nauka, 1987. P. 138–145. [In Russian].
4. Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Blinov V.A., Buzunov V.Yu., Isaeva L.A. Protssesy sa-moorganizatsii i massoperenos pri polarizatsii zhidkogo alyuminiyevogo elektroda v khlo-ridnom rasplave [Self-organization processes and mass transfer during the polarization of a liquid aluminum electrode in a chloride melt] // *Rasplavy*. 1987. **1**. № 6. P. 74–80. [In Russian].
5. Awakura Y., Takenaka Y., Kondo Y. [Studies on the velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathodes] // *Electrochim Acta*. 1976. **21**. P. 789–797.
6. Mikhalev Yu.G. Dissipativnyye struktury i massoperenos v vysokotemperaturnoy elektrokhimicheskoy kinetike [Dissipative structures and mass transfer in high-temperature electrochemical kinetics]: Author. dis... doct. chem. sciences. Yekaterinburg: Institute of High-Temperature Electrochemistry, UC AN SSSR, 1975. [In Russian].
7. Isaeva L.A. Massoobmen pri svobodnoy konveksii v elektrokhimii rasplavlennykh soley i diffuzionnyy sloy [Mass transfer at free convection in electrochemistry of molten salts and a diffusion layer]: Author's abstract. dis... cand. chem. sciences. Sverdlovsk: Institute of Electrochemistry UO RAN, 2000. [In Russian].
8. Mikhalev Yu.G. Dinamika struktur pri polarizatsii zhidkikh metallicheskikh elektrodov v rasplavlennykh solyakh [Dynamics of structures during the polarization of liquid metallic electrodes in molten salts] // *Rasplavy*. 2006. № 4. P. 87–96. [In Russian].
9. Mikhalev Yu. G., Isaeva L.A. Vliyaniye geometricheskikh usloviy na parametry massoperenosa u polarizovannogo zhidkogo metallicheskogo elektroda. 1. Razmery elektroda [Influence of geometric conditions on the parameters of mass transfer at a polarized liquid metal electrode. 1. Dimensions of the electrode] // *Rasplavy*. 2014. № 1. P. 54–61. [In Russian].
10. Kitazawa K., Asakura S., Fueki K., Mukaibo T. Kinetic study of fused lead electrode in molten salts // *J. Electrochem. Soc. Japan*. 1969. **37**. № 1. P. 45–51.
11. Vesler G.R., Krylov V.S., Schwartz P., Linde H. Opticheskoye i elektrokhimicheskoye izucheniye dissipativnykh struktur v rastvorakh elektrolitov [Optical and electrochemical study of dissipative structures in electrolyte solutions] // *Electrochemistry*. 1986. **22**. № 5. P. 623–628. [In Russian].
12. Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surfaces // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1975. **18**. P. 1397–1407.
13. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976.
14. Frumkin A.N. Potentsialy nulevogo zaryada [Potentials of zero charge]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
15. Stepanov V.P. Mezhfaznyye yavleniya v ionnykh solevykh rasplavakh [Interfacial Phenomena in Ionic Salt Melts]. Yekaterinburg: Nauka, 1993. [In Russian].
16. Prigozhin I. Ot sushchestvuyushchego k voznikayushchemu [From existing to emerging]. M.: Nauka, 1985. [In Russian].
17. Nikolis G., Prigogine I. Poznaniye slozhnogo [Exploring complexity]. M.: Mir, 1990. [In Russian].
18. Beck R.Yu., Livshits A.S. Issledovaniye elektrokhimicheskoy kinetiki i yomkosti dvoynogo sloya pri elektroliticheskom vydelenii svintsya, vismuta, tsinka i kadmiya iz rasplavlennykh khloridov [Investigation of the electrochemical kinetics and capacity of a double layer during electrolytic release of lead bismuth, zinc, and cadmium from molten chloride] // *Izv. SB USSR Academy of Sciences. Ser. Chem.* 1970. **7**. № 3. P. 53–57. [In Russian].