
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, UMBERTO DUCATI, GIULIANA
LECIS COCCIA

**Aspetti del comportamento elettrodico dell'alluminio
in cloruri fusi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 52 (1972), n.5, p. 755–763.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_52_5_755_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Aspetti del comportamento elettrodico dell'alluminio in cloruri fusi.* Nota di ROBERTO PIONTELLI (*), UMBERTO DUCATI e GIULIANA LECIS COCCIA (**), presentata dal Corrisp. M. SIMONETTA.

SUMMARY. — Anodic and cathodic overvoltages have been measured on Aluminium electrodes, both solid and liquid, in chloride melts by the method of galvanostatic pulse.

The contribution of concentration polarization to apparent overvoltages has been stressed, while "true" reaction electrode overvoltages appeared to be negligible.

INTRODUZIONE

Il comportamento cinetico degli elettrodi di Al in sali fusi riveste una particolare importanza per una corretta impostazione del bilancio di tensione nelle celle per la produzione industriale di Al e costituisce una conoscenza preliminare per qualsiasi eventuale applicazione dell'Alluminio nel campo delle fonti elettrochimiche di energia.

Questo studio è già stato intrapreso con diversi metodi da numerosi Autori (v. ad esempio [1]).

Abbiamo affrontato il problema con i criteri e i metodi definiti in linea generale da R. Piontelli [2] e cioè secondo la tecnica dell'impulso intensiostatico di corrente e registrazione rapida della risposta di tensione fornita da una pila tensiometrica prima, durante e dopo il passaggio di corrente.

Sono stati rispettati i requisiti riguardanti la geometria delle celle per ottenere uniformità di distribuzione delle linee di corrente, di composizione e di T del bagno nella regione di misura.

Scopo della ricerca era l'ottenimento di dati cinetici eseguiti con tecniche che consentissero di mettere in luce in modo non ambiguo il contributo della sovratensione di reazione elettrodica depurato dagli effetti dissipativi concorrenti di caduta ohmica e di polarizzazione di concentrazione (p.d.c.).

Quest'ultimo contributo, nell'elettrolisi dei sali fusi, può assumere valori assai rilevanti, ed è assai difficile da eliminare, particolarmente nel caso di elettrodi metallici solidi che siano ricoperti da strati di ossidazione porosi; non è raro, in queste circostanze, che l'insorgere di p.d.c. possa simulare gli effetti della sovratensione di scambio ionico.

(*) Mentre il presente lavoro era in corso, il prof. R. Piontelli è deceduto; non ha quindi potuto assistere alla compilazione della stesura definitiva.

(**) Nella seduta del 13 maggio 1972.

PARTE SPERIMENTALE

Sono state eseguite serie di esperienze in due campi di T diverse: 300 e 750°C e cioè al di sotto e al di sopra del punto di fusione di Al.

In relazione alle differenti condizioni di lavoro è stato necessario adottare diverse tecniche di preparazione dei bagni elettrolitici, del metallo elettrodico e diversi disegni di cella.

Per la serie di misure a bassa temperatura si è utilizzato un bagno elettrolitico costituito da NaAlCl_4 fuso.

Poichè era necessario assicurare condizioni di disidratazione spinta e assenza di ioni estranei, è stata scelta una tecnica di preparazione che comprendeva le seguenti fasi:

1) sintesi di NaAlCl_4 fuso, mediante sublimazione di AlCl_3 anidro (Fluka, esente da Fe) e reazione con NaCl anidro secondo il metodo già descritto [3];

2) trasferimento, sotto atmosfera controllata, in una cella in cui si spingeva a fondo la purificazione del bagno mediante prolungata preelettrolisi tra elettrodi di Al purissimo, con gorgogliamento contemporaneo di A a $T = 300^\circ\text{C}$;

3) definitivo trasferimento nella cella di misura, in atmosfera controllata onde evitare qualsiasi forma di inquinamento.

La preparazione della superficie elettrodica richiedeva una cura particolare a causa dell'estrema facilità del metallo a ricoprirsi di strati di ossido.

L'elettrodo, costituito da metallo purissimo ⁽¹⁾ e opportunamente sagomato, dopo pulitura meccanica e schermatura della parte destinata a essere posta a diretto contatto con il bagno, veniva ossidato anodicamente a spessore. Tolta la schermatura precedente e protetto lo strato di ossidazione formato, si procedeva alla lucidatura elettrolitica della superficie di lavoro. Questa veniva quindi disossidata in soda e l'elettrodo, dopo lavaggio con alcol propilico, veniva posto, ancora protetto da un velo di alcol, in cella nella posizione definitiva e ivi asciugato con A.

Uno schema della cella, realizzata in Pyrex, è mostrato in fig. 1; essa è caratterizzata da un'ampia zona a sezione costante, in prossimità dell'elettrodo di lavoro, prevista al fine di ottenere un campo elettrico il più possibile uniforme.

Nella zona superiore della cella è piazzato il controlettrodo costituito da un filo di Al extrapuro disposto a spirale.

In prossimità dell'elettrodo di lavoro sono disposti: un agitatore meccanico costruito interamente in vetro Pyrex, un gorgogliatore per gas e un elettrodo di riferimento costituito da un filo di Al schermato per la massima

(1) Al 99,996% gentilmente fornito dalla Montedison S.p.A.

parte della sua lunghezza mediante una guaina di Pyrex; tutti e tre di dimensioni trasversali tali da poter considerare trascurabile la perturbazione portata dalla loro presenza alle linee del campo elettrico, considerata la notevole sezione trasversale del ramo di cella.

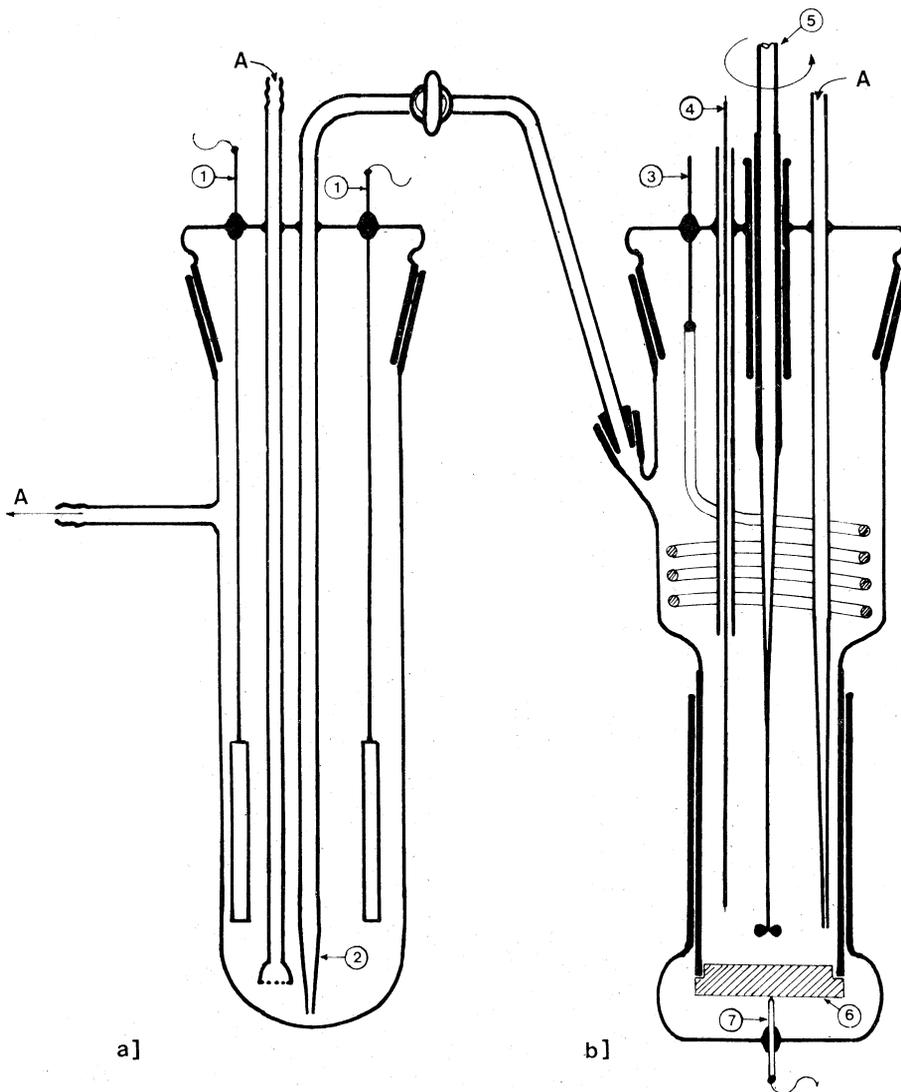


Fig. 1. - Apparato per la preparazione dei sali e per le misure di sovratensione con elettrodi solidi.

a] Cella di preelettrolisi di NaAlCl_4 ; 1) elettrodi di Al extrapuro per la preelettrolisi; 2) pescante per il trasferimento del sale purificato. b] Cella di misura; 3) controelettrodo; 4) elettrodo di riferimento costituito da un filo di Al schermato con vetro Pyrex; 5) agitatore meccanico in Pyrex; 6) elettrodo di lavoro in Al extrapuro; 7) contatto di Pt; A) entrate e uscite Argon.

Le misure a T superiore a quella di fusione di Al sono state eseguite in un bagno costituito da una miscela NaCl-KCl (50 % in moli) con una piccola aggiunta di AlCl_3 . Il tenore di AlCl_3 è stato mantenuto volutamente basso

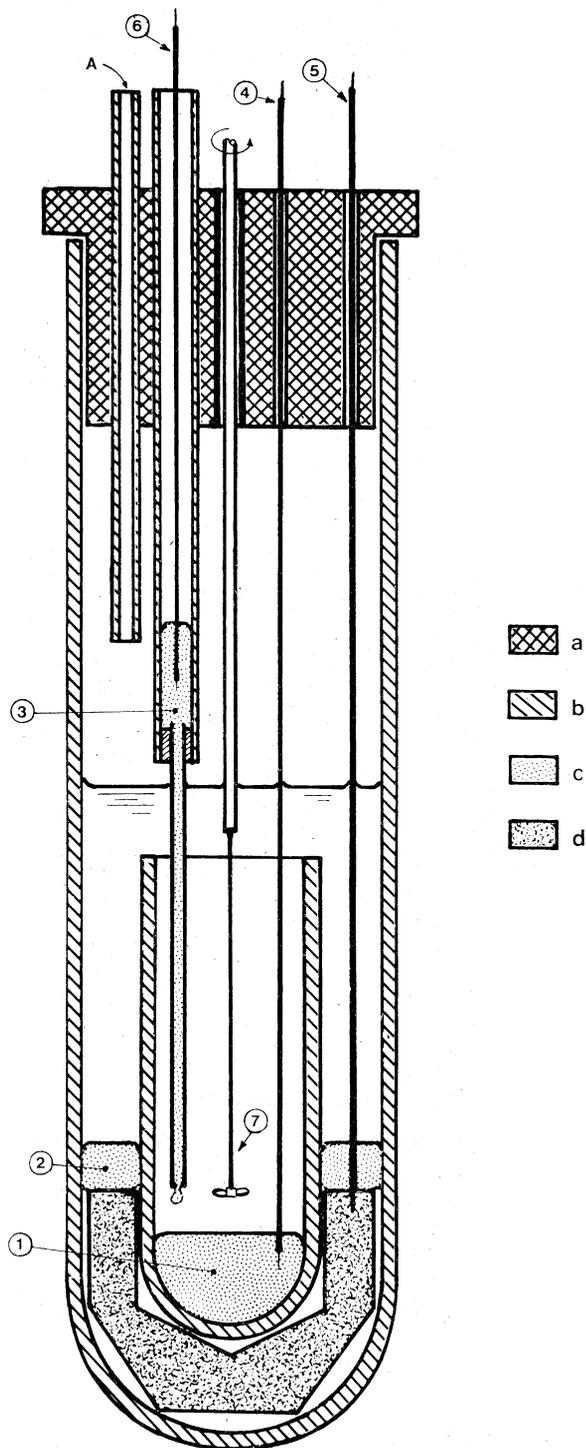


Fig. 2. - Cella di misura per elettrodi liquidi.

- 1) Elettrodo di lavoro; 2) contro elettrodo; 3) elettrodo di riferimento; 4), 5), 6) portacorrente di W schermati;
7) agitatore meccanico; A) entrata Argon; a) teflon; b) Al_2O_3 sinterizzata; c) Al liquido; d) grafite sinterizzata.

per evitare massicci fenomeni di evaporazione e quindi troppo rapidi cambiamenti di composizione del bagno.

Il bagno veniva preparato per lento riscaldamento e fusione sotto vuoto dei cloruri alcalini e aggiunta di NaAlCl_4 precedentemente disidratato e conservato in fiala.

Dopo fusione dei sali, nella cella, mostrata in fig. 2, era introdotto Al purissimo, destinato a costituire gli elettrodi principali, e l'insieme degli apparati ausiliari di misura:

- 1) portacorrente in W, schermati in vetro Supremax, per alimentare gli elettrodi;
- 2) tubo in allumina sinterizzata per ingresso A;
- 3) elettrodo di riferimento a goccia di Al sospesa;
- 4) agitatore meccanico con girante di BN e albero in W schermato in vetro Supremax.

Con elettrodi sia solidi sia fusi le misure, eseguite dopo trattamento elettrochimico di attivazione degli elettrodi, consistevano nel rilevamento oscillografico dell'andamento della tensione in corrispondenza ad una alimentazione a impulsi rettangolari di corrente sia anodica, sia catodica.

La variazione di tensione era misurata dalla pila tensiometrica formata dall'elettrodo di lavoro e dall'elettrodo di riferimento, posto a diverse distanze dal primo, prima durante e dopo l'impulso di corrente.

Si è anche osservata l'influenza dello stato di agitazione del bagno sui contributi di p.d.c.

Si è verificato che l'agitazione prodotta mediante gorgogliamento di gas, anche estremamente violento, è di solito inadeguata ad evitare la formazione di modificazioni di composizione chimica in prossimità dell'elettrodo. Anche con l'agitatore meccanico a palette da noi utilizzato si ottenevano risultati soddisfacenti solo per elevate velocità di rotazione ($1500 \div 3000$ giri/min). Questo comportava, molto sovente, la comparsa di fenomeni di instabilità, con agitazione condotta contemporaneamente alla misura, e quindi si è di solito operato alternando brevi periodi di misura a lunghi periodi di agitazione. Durante la misura l'agitatore veniva fatto ruotare a regime medio, anche per evitare una azione di schermo statico da parte dell'agitatore stesso.

Per tutta la durata delle operazioni, sia di preparazione sia di misura, il bagno di sali fusi era protetto dall'ambiente mediante atmosfera di A

La T, controllata con precisione di $\pm 3^\circ\text{C}$, era mantenuta costante nell'ambito di $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

RISULTATI SPERIMENTALI

Le registrazioni oscillografiche di alcune risposte di tensione ottenute imprimendo un'alimentazione a impulsi rettangolari di corrente, per diverse densità di corrente e utilizzando elettrodi di Al sia solido, sia fuso, sono riportati a titolo di esempio in fig. 3.

Già dall'esame di questi oscillogrammi appare ragionevole inferire un funzionamento puramente ohmico della pila tensiometrica, dato l'andamento perfettamente rettangolare della risposta di tensione e l'assenza di transitori.

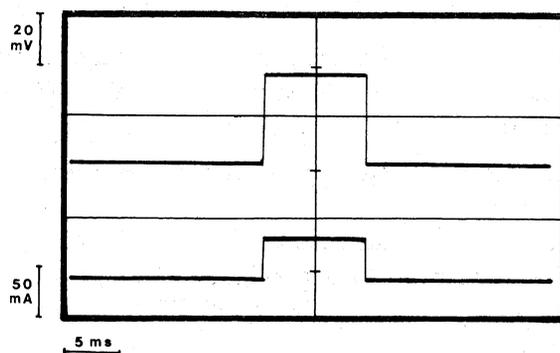


Fig. 3. - Tipico oscillogramma di risposta di tensione in assenza di p.d.c.

Va sottolineato che risultati di questo tipo sono ottenibili esclusivamente adottando tutte le precauzioni accennate nel paragrafo precedente e particolarmente effettuando una efficace agitazione dell'elettrolita nella regione antistante l'elettrodo di lavoro.

L'influenza dell'assenza di agitazione è messa ben in evidenza dagli oscillogrammi riportati in fig. 4 in cui si può notare il comparire di fenomeni transitori alla chiusura e all'apertura del circuito e la variazione nel tempo delle risposte di tensione a parità di corrente impressa.

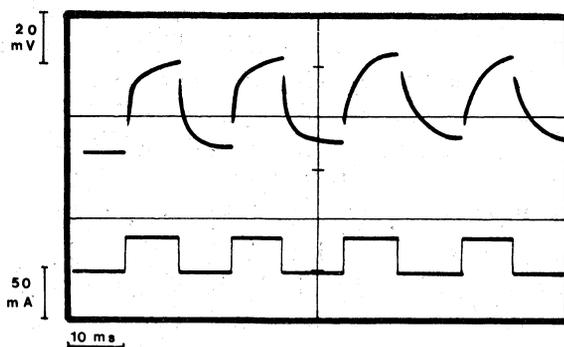
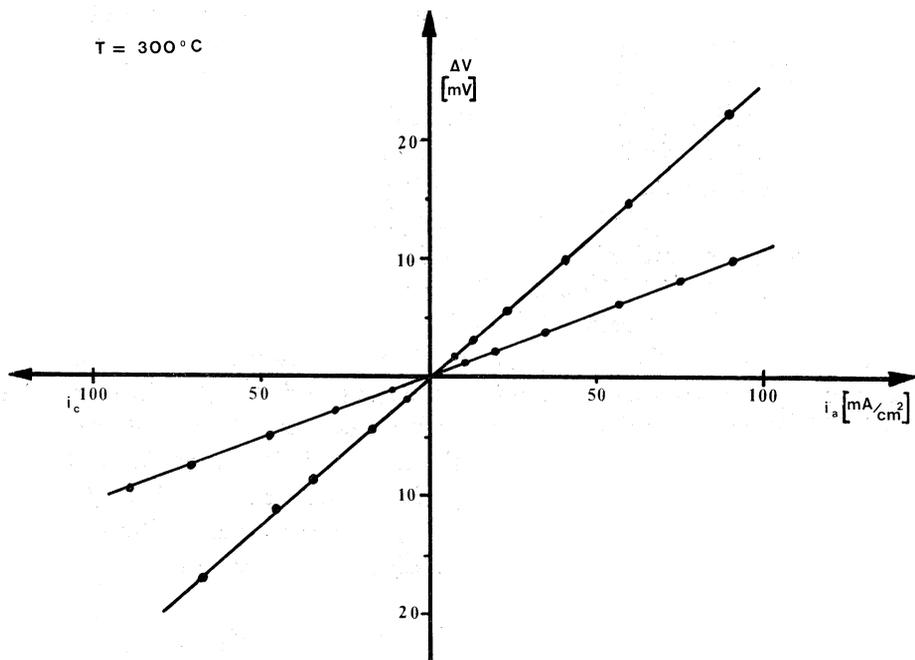
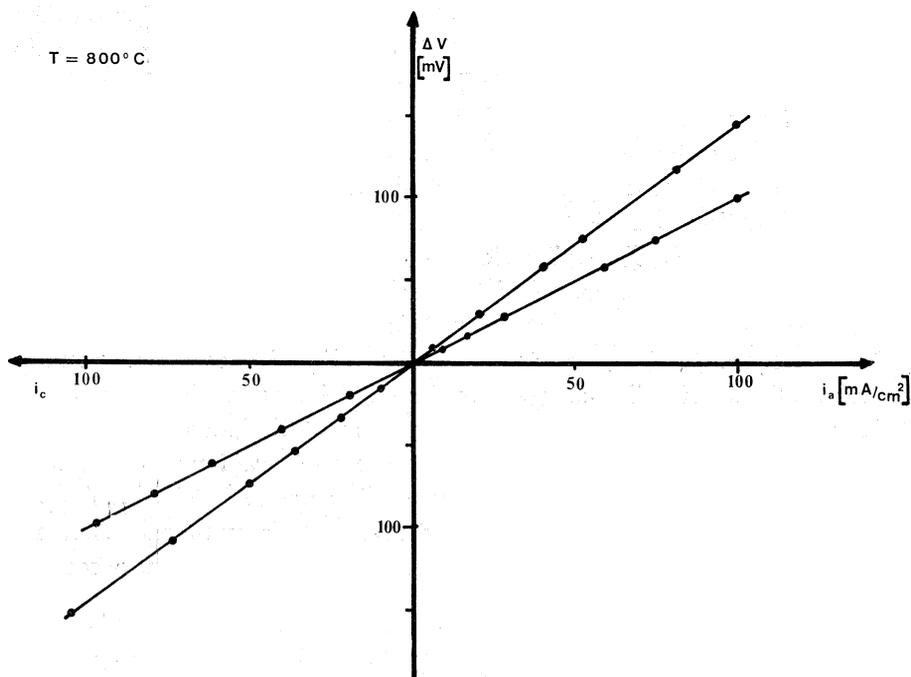


Fig. 4. - Tipico oscillogramma di risposta di tensione in assenza di agitazione.

Si può notare come, in assenza di agitazione si risentano effetti sia di f.e.m. (a rapida comparsa) sia di caduta ohmica (a variazione più lenta); come si può prevedere considerando che, mentre uno strato a differente composizione influenza la f.e.m. della pila tensiometrica a partire da spessori molto bassi, la variazione di resistenza elettrica globale dello strato di elettrolita interposto tra la sonda e l'elettrodo di lavoro divenuta sensibile solo



a)



b)

Fig. 5. - Esempi di diagrammi sovratensione apparente/d.d.c. per elettrodi di Al:
a) solido; b) liquido.

per spessori considerevoli dello strato modificato. Questo consente di classificare i contributi di questo tipo alla sovratensione apparente fra le p.d.c. dovute cioè ad accumulo di prodotti della reazione elettrodica nella regione di elettrolita prossima alla superficie metallica.

Il confronto fra i risultati ottenuti in assenza e in presenza di agitazione sottolinea l'efficacia della procedura sperimentale adottata e consente di affermare che eventuali altri contributi dissipativi sono da considerare unicamente dovuti a sovratensioni di scambio ionico.

Per verificare l'entità di queste ultime abbiamo riportato in diagramma (v. fig. 5) le risposte di tensione in funzione della d.d.c. apparente impressa, per varie distanze tra la sonda e l'elettrodo di lavoro.

Per le esperienze eseguite secondo criteri esposti è stata riscontrata la linearità delle sovratensioni apparenti con la d.d.c. secondo un fattore direttamente proporzionale alla distanza tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro, la simmetria del ramo catodico rispetto al ramo anodico e l'annullarsi della sovratensione apparente al tendere a zero della d.d.c.

Questi risultati sono stati ottenuti a diverse temperature per elettrodi sia solidi sia liquidi.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

Dall'esame dei risultati presentati nel paragrafo precedente si può dedurre la pratica assenza di contributi dissipativi del tipo sovratensione di reazione elettrodica, sia nel senso anodico sia in quello catodico, per elettrodi di Al solidi e liquidi in bagni di cloruri fusi.

Questa conclusione è d'altra parte confortata, oltre che dall'esperienza acquisita in questo Istituto [4], dai lavori di L. A. King e altri [1] e recentemente da Tremillon e Letisse [5]; questi ultimi impiegando microelettrodi di Al rotanti in miscele di NaCl e $AlCl_3$ hanno infatti individuato come stadio cineticamente determinante la velocità di diffusione di donatori di Al. I risultati qui esposti sembrano anche smentire le conclusioni di B. S. Del Duca [6] che tende ad assegnare un ruolo importante alla diffusione superficiale di adatomii e allo stadio di « charge-transfer » all'elettrodo.

In realtà, in base agli stessi risultati sperimentali riportati da Del Duca e alle conoscenze generali sull'argomento, sembra più ragionevole classificare i contributi dissipativi inerenti al passaggio di corrente in sistemi Al/bagno di sali fusi tra gli effetti di p.d.c. la cui rilevanza è appunto particolarmente significativa quando i donatori di ioni scambiati all'elettrodo sono complessi dotati di elevata stabilità (*).

(*) A lavoro ultimato, è comparsa una Nota di K. Schulze e H. Hoff [7] in cui viene affrontato l'identico problema seguendo la tecnica del doppio impulso. I risultati presentati, pur non essendo con certezza depurati da contributi di p.d.c., sembrano confermare la pratica reversibilità degli elettrodi di Al in cloruri fusi.

A questa conclusione si può pervenire, anche, confrontando il comportamento degli elettrodi solidi e di quelli liquidi, per i quali gli effetti di diffusione superficiale di adatomii possono essere considerati trascurabili.

Inoltre il contributo di sovratensione di reazione elettrodica, contrariamente a quanto riportato in [6], dovrebbe in generale diminuire all'aumentare della temperatura, a meno che non si avanzino ipotesi di meccanismo difficilmente giustificabili. Invece il contributo di polarizzazione di concentrazione ha un coefficiente di temperatura positivo, un tempo di salita abbastanza lungo ed è sensibile alle condizioni di agitazione del bagno: presenta quindi tutte le caratteristiche da noi messe in luce per la sovratensione apparente di elettrodo a medio tempo di rilassamento.

Appare quindi legittimo estendere anche al caso di elettrodi solidi e liquidi di Al in cloruri fusi il criterio, stabilito precedentemente in questo laboratorio, di pratica assenza di sovratensione di scambio ionico per elettrodi metallici in bagni di sali fusi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. A. KING, A. D. BROWN e JR. F. H. FRAYER, Atti O.A.R., Research Applications Conference. Vol. 1, Institute for Defense Analyses Rep. OAR 68-001, AD 666800 (1968).
- [2] R. PIONTELLI, «Ann. New York Acad. Sci.», 79, 1025 (1960).
- [3] R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, «Electrochim. Metall.», 3, 343 (1968).
- [4] R. PIONTELLI, G. STERNHEIM e M. FRANCINI, «C. R. Acad. Sc.», 242, 1301 (1956), «J. Chem. Physics.», 24, 1113 (1956); R. PIONTELLI, «Electrochim. Metall.», 1, 191 (1966); R. PIONTELLI, G. STERNHEIM, M. FRANCINI e R. MANOCHA, «Rend. Ist. Lombardo Sc. Lett.», 90, 3 (1956).
- [5] TREMILLON e LETISSE, «J. Electroanal. Chem.», 17, 371 (1968).
- [6] B. S. DEL DUCA, «J. Electrochem. Soc.», 118, 405 (1971).
- [7] K. SCHULZE e H. HOFF, «Electrochim. Acta», 17, 171 (1972).