

Анодный процесс на алюминиевой бронзе в низкотемпературных криолитоглиноземных расплавах и суспензиях

Ясинский А.С.¹,

Ясинский Андрей Станиславович, канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», 79, пр. Свободный, Красноярск, Россия, 660041, shakez@yandex.ru.

Падамата С.К.¹,

Падамата Сай Кришна, аспирант ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», 79, пр. Свободный, Красноярск, Россия, 660041.

Поляков П.В.¹,

Поляков Петр Васильевич, д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры металлургии цветных металлов ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», 79, пр. Свободный, Красноярск, Россия, 660041, p.v.polyakov@mail.ru.

Виноградов Олег Олегович, заведующий учебно-научно-производственной лабораторией ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», 79, пр. Свободный, Красноярск, Россия, 660041.

Виноградов О.О.¹

¹*Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

Реферат

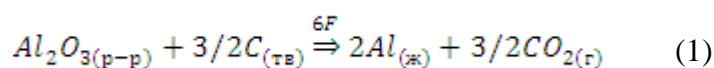
Работа посвящена анодному поведению сплавов на основе Cu-Al в криолитоглиноземных расплавах и суспензиях с криолитовым отношением 1.3 и объемной долей дисперсной фазы в суспензии 0.12 и 0.15 при использовании оксида алюминия марки чда со средним размером частиц 5 мкм. Сплавы исследованы методами **стационарной гальваностатической поляризации** и циклической вольтамперометрии. Эксперименты проведены при 1023 К. В качестве анодов использованы сплавы Cu-9Al-5Fe (**состав Al, 9 мас.%Al, 5% Fe, остальное – Cu**), Cu-10Al (A2) и Cu-10Al-1.7Be (A3), проведен анализ возможных продуктов окисления анодов, рассчитаны стандартные электродные потенциалы соответствующих реакций. **Результаты исследования анодов стационарными методами говорят о перспективности анода A2. В пользу этого вывода выступают малая плотность тока окисления анода в докислородной области потенциалов в расплаве, малая парциальная плотность тока окисления анода в кислородной области потенциалов в расплаве, высокая плотность тока начала пассивации в суспензии. В расплаве при поляризации анода Al**

наблюдается предельный диффузионный ток плотностью около $0.1 - 0.15 \text{ A/cm}^2$, связанный с окислением металла. При переходе к суспензиям наблюдается частичная пассивация анода А2 при анодной плотности тока около $0.5 - 0.6 \text{ A/cm}^2$ и потенциале около $3.2 - 3.3 \text{ В}$. Анод А3 претерпевает частичную пассивацию при меньших плотностях тока и потенциалах. После опытов исследована структура оксидного слоя. Металл покрыт плотным слоем оксидов толщиной $\approx 0.5-1 \text{ мм}$. Видимых трещин, повреждений и следов глубокой коррозии не обнаружено. Оксидный слой образцов состоит преимущественно из соединений Cu_2O и CuAlO_2 . Переход от насыщенного расплава к суспензии ведет к увеличению доли оксида меди (I). Соединения CuO и CuAl_2O_4 обнаружены только в оксидных слоях анодов А2. Для дальнейших исследований рекомендован состав А2 и суспензия с объемной долей дисперсной фазы не более 0.12.

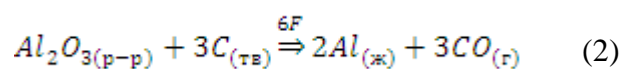
Ключевые слова: алюминий, оксид алюминия, суспензия, окисление, коррозия, инертный анод, криолитовый расплав, низкотемпературный электролиз

Введение

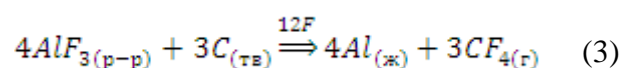
В технологии Эру-Холла для восстановления алюминия из криолиитоглиноземного расплава используются угольные аноды, что ведет к выделению парниковых газов, в частности, диоксида и монооксида углерода по реакциям [1]



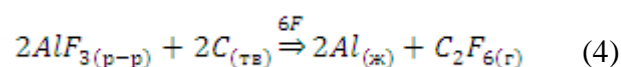
со стандартным равновесным потенциалом $E^0 = 1.168 \text{ В}$ при $T = 1273 \text{ К}$ относительно электрода Al/Al^{3+} и



с $E^0 = 1.033 \text{ В}$, а также перфторуглеродов по реакциям

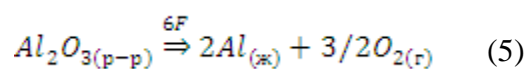


с $E^0 = 2.155 \text{ В}$ и



с $E^0 = 2.378 \text{ В}$.

Более ста лет продолжается поиск возможности заменить угольные аноды безуглеродными и создать технологию получения алюминия с выделением кислорода в качестве продукта анодной реакции [2 – 4]:



Отсутствие деполяризатора в виде углерода ведет к значительному увеличению напряжения разложения. Стандартный электродный потенциал E^0 для реакции (5) составит 2.195 В при $T = 1273 \text{ K}$. Снижение температуры электролита на 150 – 200 К существенно повышает коррозионную стойкость многих материалов [5, 6], упрощая задачу поиска безуглеродного анода, но ведет к увеличению напряжения разложения еще на 0.10 – 0.15 В.

Даже в условиях относительно низких температур (973-1123 К) выбор материалов для создания безуглеродного анода весьма ограничен, и ограничения эти связаны главным образом с их стоимостью и коррозионной стойкостью [4]. В качестве перспективных кандидатов выделяются сплавы на основе системы Fe-Ni-Cu, и материалы на основе продуктов их взаимодействия с кислородом [7 – 16]. При поляризации металлов (за исключением Pt и других благородных) в расплаве, содержащем ионы кислорода $O_{(ж)}^{2-}$, их поверхностный слой окисляется, поэтому задача сводится главным образом к поиску условий, в которых формировался бы плотный оксидный слой, малорастворимый или имеющий малую скорость растворения в расплаве, и обладающий малым электрическим сопротивлением. В предыдущих работах [17 – 18] исследована возможность использования суспензии в качестве среды электролиза. Изучены реологические свойства [19 – 20], кинетика и механизм катодного процесса [21]. В настоящей работе ставится задача исследовать анодный процесс на нескольких сплавах на основе Cu-Al в расплавах и суспензиях методами гальваностатической стационарной поляризации и циклической вольтамперометрии. Критериями выбора алюминиевой бронзы стали:

- высокая удельная электропроводность сплава и алюминатов меди, образующихся в при окислении молекулярным кислородом и электрохимически в расплавах, насыщенных по иону кислорода;
- малая растворимость алюминатов меди в расплавах фторидов, насыщенных по иону кислорода;
- высокая температура плавления сплава (около 1050 °С), допускающая существенные локальные перегревы.

Высокая коррозионная стойкость алюминиевых бронз была подтверждена экспериментально в т.ч. в работах Ткачевой [2] при электролизе в течение 82 часов в расплаве 1.3KF-AlF_3 при $T=750\text{ }^\circ\text{C}$ (содержание меди в катодном металле составило 0.15 мас.%). Однако в исследуемых расплавах возникают существенные диффузионные ограничения катодного процесса. Предельный диффузионный ток выделения алюминия составляет 0.3-0.6 А/см² в исследуемом диапазоне температур. Снижение температуры приводит также к снижению скорости растворения глинозема.

Многочисленные попытки реализовать технологию получения алюминия с инертным анодом приводят к выводу, что проблема лежит за пределами вопроса о коррозионной стойкости материалов в расплавах и требует рассмотрения электролизера как диссипативной системы с кооперативным поведением подсистем. Использование суспензии в качестве электролита, очевидно, может решить проблему поддержания расплава насыщенным по иону кислорода и существенно замедлить перенос продуктов коррозии анода к катоду, однако при переходе к суспензиям возникает множество вопросов, требующих разрешения. К таким вопросам, например, относятся влияние дисперсной фазы на кинетику электродных процессов, истинную плотность тока, механизм окисления анода. На решение некоторых из этих вопросов направлена настоящая статья.

Поведение некоторых сплавов на основе меди в расплавах достаточно подробно исследовано [22 – 28], но в то же время механизм образования и растворения оксидных слоев на этих анодах все еще остается предметом внимания исследователей. Информации о влиянии свойств суспензии на параметры анодного процесса отсутствуют (в доступных авторам источниках).

Где-то в этом абзаце не хватает информации о критерии выбора медно-алюминиевого сплава, тем более, что один из соавторов в 2017г, делая обзорный доклад на Конференции в Красноярске по этой теме, отметил, низкую коррозионную стойкость этого материала и малую перспективность его использования. Возникает вопрос: "А для чего все это? Только ради науки?" Тем более, что эта тема (по окисленным соединениям меди) была исследована ВАМИ в 50-80 х годах прошлого века. При необходимости, ссылки на отчеты и патенты могу сбросить. *Ответ авторов: Дополнили этот раздел недостающей информацией о критериях выбора. Что касается доклада и перспективности, действительно, уже было неоднократно подтверждено, что аноды на основе алюминиевой бронзы не работают, если их поместить в существующие ванны с натриевым криолитом и $T=960\text{ }^\circ\text{C}$. Более того, на основании имеющихся в литературе сведений можно с уверенностью сказать, что ни один материал не будет работать в таких условиях. Идея инертного анода осуществима, но для этого требуется фундаментальное переосмысление всей*

технологии, а не только ее частных параметров, таких как состав электролита, материал анода, температура и т.д. Электролиз суспензий – это один из результатов такого переосмысления. Переход от расплавов к суспензиям приводит к неожиданным результатам. Иногда эти результаты положительны, иногда – негативны. Тем не менее, пока технология электролиза суспензий не показала свою несостоятельность, авторы считают целесообразным продолжать работу в этой области и хотели бы донести результаты своей работы до научного сообщества.

Исследования проводили на анодах трех составов: Cu-9Al-5Fe (в настоящей работе обозначен как А1, (состав: 9 мас.%Al, 5% Fe, остальное – Cu)), Cu-10Al (А2) и Cu-10Al-1.7Ве (А3) в расплавах и суспензиях на основе KF-AlF₃-Al₂O₃ при 1023 К (750 °С). При окислении этих сплавов возможны реакции, приведенные в таблице 1 (изменение термодинамических потенциалов приведено для T=1023К, стандартный электродный потенциал приведен относительно неполяризованного электрода Al/Al³⁺, расчеты проведены в программном комплексе HSC Chemistry v.9.6.1).

Таблица 1. Возможные реакции, соответствующие электродным процессам, и изменения термодинамических потенциалов при 750 °С в расчете на 1 моль Al

Реакция	ΔG_{1023K}^0 , кДж/моль	ΔH_{1023K}^0 , кДж/моль	ΔS_{1023K}^0 , кДж/моль·К	E^0 , В
$Al_2O_{3(p-p)} + 3Cu_{(ТВ)} \xrightarrow{6F} 2Al_{(ж)} + 3CuO_{(ТВ)}$ (6)	580.21	621.63	40.48	2.00
$Al_2O_{3(p-p)} + 6Cu_{(ТВ)} \xrightarrow{6F} 2Al_{(ж)} + 3Cu_2O_{(ТВ)}$ (7)	535.79	595.54	58.40	1.85
$2Al_2O_{3(p-p)} + 1.5Cu_{(ТВ)} \xrightarrow{3F} 1.5CuAl_2O_{4(ТВ)} + Al_{(ж)}$ (8)	393.77	453.57	58.44	1.36
$2Al_2O_{3(p-p)} + 3Cu_{(ТВ)} \xrightarrow{3F} 1.5Cu_2Al_2O_{4(ТВ)} + Al_{(ж)}$ (9)	513.90	58.44	44.19	1.78
$Al_2O_{3(p-p)} + 3Fe_{(ТВ)} \xrightarrow{6F} 2Al_{(ж)} + 3FeO_{(ТВ)}$ (10)	380.32	449.40	67.52	1.31
$Al_2O_{3(p-p)} + 2Fe_{(ТВ)} \xrightarrow{6F} 2Al_{(ж)} + Fe_2O_{3(ТВ)}$ (11)	399.87	443.17	42.31	1.38
$2Al_2O_{3(p-p)} + 4.5Fe_{(ТВ)} \xrightarrow{12F} 4Al_{(ж)} + 1.5Fe_3O_{4(ТВ)}$	383.10	439.09	54.73	1.32

(12)				
$2Al_2O_{3(p-p)} + 1.5Fe_{(тв)} \xrightarrow{3F} Al_{(ж)} + 1.5FeAl_2O_{4(тв)}$				
(13)	309.00	364.41	54.17	1.07
$Al_2O_{3(p-p)} + Fe_{(тв)} + 3Cu_{(тв)} \xrightarrow{6F} 2Al_{(ж)} + Cu_2O_{(тв)} + CuFeO_{2(тв)}$				
(14)	462.15	507.25	44.08	1.60
$Al_2O_{3(p-p)} + 3Be_{(тв)} \xrightarrow{6F} 3BeO_{(тв)} + 2Al_{(ж)}$				
(15)	-86.55	-65.05	21.02	0.30
$2Al_2O_{3(p-p)} + 6Be_{(тв)} \xrightarrow{12F} Be_6O_{6(г)} + 4Al_{(ж)}$				
(16)	100.09	177.44	75.60	0.35
$2Al_2O_{3(p-p)} + 1.5Be_{(тв)} \xrightarrow{3F} 1.5BeAl_2O_{4(тв)} + Al_{(ж)}$				
(17)	-113.84	-89.31	23.98	0.39
$5Al_2O_{3(p-p)} + 1.5Be_{(тв)} \xrightarrow{3F} 1.5BeAl_6O_{10(тв)} + Al_{(ж)}$				
(18)	-84.55	-47.29	36.42	0.29

Реакции, приведенные в таблице 1, представляют собой суммы электродных полуреакций окисления-восстановления, а изменения соответствующих энергий Гиббса характеризуют работу, которую необходимо совершить для перевода системы из одного состояния в другое (или максимальную работу, которая совершает система при самопроизвольном переходе из одного состояния в другое). В случае электролиза для стандартных условий необходимая работа принимает форму электрической работы и связана с разностью потенциалов (стандартной ЭДС цепи) соотношением:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (19)$$

где z – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции,

$F = N_A \cdot e = 96585 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$ – постоянная Фарадея, N_A – постоянная Авогадро, e – заряд

электрона.

По представленным данным, хотелось бы увидеть хотя бы одно предложение, почему для положительного изменения энергии Гиббса реакция идет вправо. Или уточнить название таблицы. (Добавили необходимое пояснение)

Рассчитанные стандартные потенциалы нанесены на шкалу на рисунке 1.

Рисунок 1 — Шкала стандартных равновесных электродных потенциалов E_a (В) по отношению к алюминиевому электроду сравнения для возможных анодных реакций на исследуемых сплавах

Стандартный электродный потенциал кислородного электрода при 1023 К составляет 2.34 В. Окисление металлов анода существенно смещает анодный потенциал в область более отрицательных значений. Согласно термодинамическому анализу наибольшее смещение ожидается на аноде А3, однако наблюдение этого смещения в эксперименте затруднительно из-за малого содержания Ве в сплаве и вероятности самопроизвольного восстановления алюминия из его оксида. (как-то двухсмысленно: во-первых, содержание не такое уж и малое, во-вторых если это ожидание мы никак не проверяем дальше, и никак не подтверждаем, то зачем про это писать? Ответ авторов: это предположение следует из термодинамического анализа возможных электродных реакций. На наш взгляд этот факт представляет определенный интерес в контексте последующего обсуждения результатов эксперимента.) На всех анодах вероятно образование алюминатов меди, а на аноде А1 – алюминатов железа и феррита меди (со смещением равновесия в сторону образования $FeAl_2O_4$), т.к. образование комплексных оксидов происходит с наибольшим смещением электродного потенциала в сторону более отрицательных значений. На аноде А3 ожидается образование алюминатов и оксидов бериллия и меди. А почему этого явления, образования алюминатов меди не будет на А3? Действительно, алюминаты меди ожидаются на всех анодах, исправили.

Экспериментальное исследование анодного поведения (анодного потенциала) сплавов на основе Cu-Al необходимо для уточнения закономерностей окисления (вольтамперных характеристик) и определения влияния на них свойств суспензии, что в итоге может способствовать разработке энергоэффективной и экологически безопасной технологии получения алюминия [29]. Беляев в своих монографиях отмечал, что как таковой сплав меди и алюминия бесперспективен из-за низкой его $T_{пл}$ (для вашего сплава это примерно менее 700 С) и вся его особенность в образовании тугоплавких оксидов. Вы опровергаете его мнение??? Или я "отстал" от жизни, что вполне возможно. Ответ авторов: ответили в начале введения, где перечисляются критерии выбора сплава (выделено зеленым). Температура плавления таких сплавов составляет примерно 1050 С, диаграмма состояния для справки: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-med-alyuminii-cu-al>. За последние 15-20 лет появилось значительное

количество экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что эти сплавы перспективны при использовании в калиевых (или других низкотемпературных) электролитах.

Методика экспериментов

В качестве анодов использовали образцы коммерческого сплава (А1) и выполненные литьем в керамическую форму (А2 и А3). Электролит синтезировали из предварительно просушенных при 673 К в течение 2 – 4 часов индивидуальных солей KF (чда) и AlF₃ (чда). В качестве дисперсионной фазы использовали оксид алюминия (чда) со средним размером частиц 5 мкм.

Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке (рис. 2) с алюминиевым электродом сравнения в алундовом чехле в атмосфере воздуха. Ячейка помещалась в шахтную печь сопротивления. Температуру электролита измеряли термопарой ТХА, подключенной к мультиметру.

Образцы цилиндрической формы, верхняя часть которых помещалась в трубку из нитрида бора для более точной фиксации площади активной поверхности, помещали в центр графитового тигля, выполняющего функцию противоиэлектрода. Торец трубки, находящийся в электролите, имел коническую поверхность для упрощения удаления анодных газов.

Рисунок 2 — Схема ячейки. Условные обозначения на рисунке: 1 – стальной токоподвод; 2 – исследуемый образец $d_{\text{внеш.}}=30$ мм, $h=10$ мм; 3 – трубка из алунда; 4 – электрод сравнения Al/Al³⁺ в чехле из алунда; 5 – электролит KF-AlF₃-Al₂O₃; 6 – графитовый тигель $h=110$ мм, $d_{\text{внутр.}}=76$ мм, $d_{\text{внешн.}}=92$ мм; 7 – Термопара ТХА в алундовом чехле.

Электрический ток в ячейке создавался посредством потенциостата Autolab PGSTAT302n, управляемого с помощью ПО Nova 2.1.2. Для определения омической составляющей напряжения использовали метод прерывания тока.

Для получения стационарных поляризационных кривых поляризацию проводили при плотностях тока от 0.005 до 1.5 А/см². В потенциодинамическом режиме развертку потенциала проводили со скоростью 0.05 В/с

В процессе проведения экспериментов производился отбор проб электролита для определения фазового состава и идентификации продуктов коррозии анода методом рентгенофазового анализа.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Перед снятием стационарных кривых «потенциал-ток» электроды были поляризованы в течении 1.5 часов при плотности тока $i_a=0.4 \text{ A/cm}^2$. Стационарные поляризационные кривые (рис. 3) построены для анодного процесса в насыщенном по оксиду алюминия расплаве с криолитовым отношением КО=1.3 и в суспензиях с объемной долей φ дисперсной фазы 0.12 и 0.15. Время достижения квазистационарного состояния составляло около 100 секунд.

Рисунок 3 — Стационарные поляризационные кривые для анодного процесса в расплаве (а) и в суспензиях с $\varphi=0.12$ (b) и $\varphi=0.15$ (c) при $T=750 \text{ }^\circ\text{C}$ на сплавах трех разных составов.

Эту фразу нужно убрать в текст, кроме того это не совсем соответствует действительности (для 0,15 – А3 на начальном участке) *Убрали. Пояснения в тексте.*

Поляризация в расплаве без взвеси (рис. 3 – а) при малых плотностях тока происходила при потенциалах, значительно смещенных в отрицательную сторону. На аноде А1 наблюдался потенциал близкий к потенциалам электродов FeAl/FeAl₂O₄, Fe/Fe₃O₄ и CuAl/CuAl₂O₄ в стандартных условиях. Причем окисление анода происходило без существенных диффузионных и кинетических затруднений вплоть до плотности тока около 0.1 A/cm². При увеличении плотности тока потенциал начал смещаться в сторону кислородного электрода. Для анодов А2 и А3 приведено по две поляризационные кривые, т.к. для них наблюдалась зависимость вольтамперных характеристик от предыстории. Для анода А2 первая (во времени) кривая равномерно смещена по отношению к последующим в область более отрицательных потенциалов на 200-300 мВ, что свидетельствует об установлении равновесия CuAl/CuAl₂O₄. Вторая кривая для анода А2 при малых плотностях тока имеет потенциалы ближе к стандартному потенциалу электрода CuAl/Cu₂Al₂O₄ ($E^0=1.78$). Для анода А3 поляризация при малых плотностях тока протекала при потенциалах около 2 В и не зависела от предыстории. Такие потенциалы близки к стандартному потенциалу электрода Cu/CuO. Роль бериллия в установлении такого равновесия не ясна. Окисление анода А3 происходило без существенных затруднений вплоть до 0.1 – 0.2 A/cm².

Наибольшую плотность тока при потенциалах меньших, чем необходимо для выделения кислорода, имеет сплав А1 (рис. 3 – а), что связано с высоким содержанием железа в сплаве, переходящим в хорошо растворимые оксиды. (фраза не понятна, оксиды растворились???) И для какого это графика? дополнили. Высокие плотности тока в докислородных областях потенциалов свидетельствуют о существенных скоростях растворения продуктов окисления анода. Это также говорит о высокой парциальной

плотности тока окисления анода в кислородной области потенциалов. Наименьшую плотность тока начала выделения кислорода имеет анод А2, что говорит о малой растворимости или скорости растворения продуктов его окисления.

При переходе к суспензиям для всех анодов потенциал смещается в сторону значений, отвечающих выделению кислорода даже при малых плотностях тока, что может быть связано с диффузионными затруднениями отвода продуктов растворения оксидного слоя в объем суспензии. По смыслу текста это для А1, а по сути не так (действительно, это справедливо для всех анодов). При потенциале около 3 В в суспензии с $\varphi=0.12$ (рис. 3 – б) аноды А1 и А2 имеют соизмеримые потенциалы, тогда как на аноде А3 наблюдается частичная пассивация. По графику – путаницу вносят дополнительные линии, которые никак не пояснены (пояснили в тексте), и 0,12 можно трактовать и по другому - А1 и А2 одинаковые (по другой линии) действительно, А1 и А2 имеют соизмеримые плотности тока, внесли поправку. При увеличении φ до 0.15 (рис. 3 – с) снижение характерных плотностей тока начала пассивации наблюдается для анодов А1 и А3. Плотность тока через анод А2 была значительно выше, а перенапряжение – меньше. В целом в стационарном исследовании анодного процесса можно сделать вывод о большей перспективности анода А2 по сравнению с А1 и А3. В пользу этого вывода выступают следующие факты:

- малая плотность тока окисления анода в докислородной области потенциалов в расплаве;
- малая парциальная плотность тока окисления анода в кислородной области потенциалов в расплаве;
- высокая плотность тока начала пассивации в суспензии.

В нестационарном исследовании при малой скорости развертки (рис. 4) наибольшую плотность тока имеет анод А1, что противоречит ожиданиям, т.к. сплав такого состава более других склонен к пассивации из-за образования диэлектрических оксидных структур, при наличии существенных транспортных затруднений, которые могут создаваться наличием концентрированной суспензии. НЕ совсем согласуется в предыдущим абзацем, там причина другая (Дополнили и согласовали с предыдущим абзацем) Высокая плотность тока подтверждает возможность растворения продуктов окисления анода. В расплаве (рис. 4 – а) при поляризации анода А1 наблюдается предельный диффузионный ток плотностью около 0.1 – 0.15 А/см², связанный с окислением металла. Потенциал разомкнутой цепи при развертке близок к потенциалу, соответствующему равновесию Cu/Cu₂O и CuAl/Cu₂Al₂O₄ (1.85 В и 1.78 В соответственно). То же справедливо и для анода А2, однако на кривой развертки не наблюдается пиков и предельных токов окисления, что говорит о том, что механизмы анодного процесса различны. Потенциал разомкнутой цепи при развертке для

анода А3 близок к стандартному равновесному потенциалу электрода Cu/CuO, на кривой наблюдается пик, соответствующий окислению анода.

Рисунок 4 — Циклические вольтамограммы для анодной поляризации в расплавах (а) и в суспензиях с $\varphi=0.12$ (b) и $\varphi=0.15$ (c) при $T=750$ °С на сплавах трех разных составов при скорости развертки $v=0.05$ В/с

Смущают эти рисунки, на сколько сопоставимы условия эксперимента, что дают настолько противоречивые и не сопоставимые зависимости, и не лучше ли для наглядности, дать не картинку с прибора, а график с обработанной информацией?? *На самом деле, на рисунке 4 представлена уже обработанная информация (рассчитаны плотности тока, докомпенсирована омическая составляющая напряжения), дальнейшая обработка затруднительна, т.к. анодный процесс характеризуется сложной кинетикой: в разных условиях он осложнен стадией диффузией исходных веществ, продуктов реакции и стадией химической десорбции. По кривым в таком виде проще охарактеризовать процесс.*

При переходе к суспензиям с $\varphi=0.12$ (рис. 4 – b) наблюдается частичная пассивация анода А2 при i_a около $0.5 - 0.6$ А/см² и E_a около $3.2 - 3.3$ В. Анод А3 претерпевает частичную пассивацию при меньших i_a и E_a . *К описанию какого графика это относится и к какой ситуации?? Фраза тяжела к пониманию и анализу. (перефразировали и добавили пояснение)*

При увеличении φ с 0.12 до 0.15 наблюдается пассивация анодов А2 и А3, тогда как анод А1 продолжает пропускать ток с высокой плотностью (около 1 А/см²) даже при сильном смещении потенциала в сторону положительных значений. *(это утверждение противоречит рис.3 добавили пояснение, объясняющее это противоречие: Сравнение нестационарной и стационарной картин позволяет сделать вывод о том, что пассивация анода А1 наступает в стационарных условиях при длительной поляризации, а механизм пассивации связан с накоплением непроводящих продуктов окисления анода в прианодном слое, насыщенном по этим продуктам. Пассивация анодов А2 и А3 вызвана увеличением сопротивления за счет увеличения толщины оксидного слоя и накопления пузырей в прианодном пространстве из-за высокого гидродинамического сопротивления их движению, связанного с высокой кажущейся вязкостью. Анод А1 в таких же условиях имеет большой парциальный ток окисления, что делает удельную скорость газовой выделению ниже, а площадь активной поверхности – больше чем на анодах А2 и А3.*

Результаты нестационарной поляризации свидетельствуют о том, что объемная доля дисперсной фазы при использовании частиц средним размером около 5 мкм должна

составлять не более 0.12. При увеличении доли твердых непроводящих частиц усиливаются диффузионные затруднения в прианодном слое, что может приводить к пассивации.

Образцы анодов после поляризации исследованы методом рентгенофазового анализа. Фазовые составы оксидных слоев приведены в таблице 2. Продукты кристаллизации электролита не показаны.

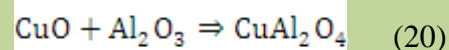
Из рисунка в текст статьи (перенесли)

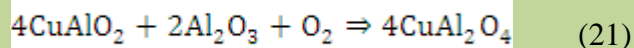
Таблица 2. Фазовый состав образцов прианодного слоя анодов после поляризации в расплаве и в суспензии 1.3KF-AlF₃-Al₂O₃ при 750°C

Анод	φ	CuO	Cu ₂ O	CuAlO ₂	CuAl ₂ O ₄
A1	0.00	0	54.91	45.09	0
	0.15	0	83.08	16.92	0
A2	0.00	0	30.34	53.63	16.03
	0.15	31.16	42.84	11.77	14.22
A3	0.00	0	57.38	42.62	0
	0.15	0	62.57	37.43	0

Оксидные слои разных анодов сильно различаются. Во всех образцах в существенных количествах присутствуют соединения Cu₂O и CuAlO₂. На рентгенограммах не обнаружено пиков, соответствующих многим ожидаемым соединениям: ферритам меди, алюминатам и оксидам железа на аноде A1, алюминатам и оксидам бериллия на аноде A3. Предполагается, что содержания этих соединений ниже предела обнаружения или их распределение по объему неравномерно. Из обнаруженных продуктов окисления анода термодинамическая стабильность при 1023 К уменьшается в ряду CuAl₂O₄– CuAlO₂–Cu₂O–CuO. Наиболее стабильное соединение CuAl₂O₄ обнаружено только в образцах анода A2. Пиков относительного стабильного соединения Cu₂Al₂O₄ на рентгенограммах не обнаружено.

Переход от насыщенного расплава к суспензии закономерно ведет к уменьшению доли алюминатов меди и увеличению доли одновалентной меди в оксидном слое. Соединения CuO и CuAl₂O₄ обнаружены только в оксидных слоях анодов A2. Вольтамперные характеристики в суспензии (высокие потенциалы разомкнутой цепи и малые плотности тока в докислородной области потенциалов) говорят о неэлектрохимическом механизме образования CuAl₂O₄ по реакциям:





(почему?? Что приводит к столь существенному изменению валентности меди? А на других образцах как? И как бы это все увидеть в таблицах к каждому сплаву и различным условиям опыта? *(добавили таблицу и обсуждение)*)

Образцы после поляризации какой ? и почему фото только одного образца, тем более не лучшего по выводам авторов. *(добавили общее описание для всех образцов. Фотографии образцов получились непоказательными, т.к. для большинства из них оказалось затруднительным отделить затвердевший электролит/суспензию, не повреждая оксидный слой)* были покрыты плотным слоем оксидов толщиной $\approx 0.5-1$ мм. Видимых трещин, повреждений и следов глубокой коррозии не наблюдалось. *(очень много фраз по видимому, вы исследуете и делаете выводы, в том числе и о химсоставе, поэтому не совсем уместны эти по-видимому" – дайте хим состав, чтобы читатели могли сами оценить ваше утверждение. замечание учтено).*

Создается неверное впечатление, что авторы в своих исследованиях руководствовались только визуальными наблюдениями, что, думаю, не верно. *(замечание учтено)*

В дальнейшем видится целесообразным продолжить исследование электродных процессов на аноде А2 при разных составах электролита и суспензии, температурах и подробнее изучить зависимость предельных токов, перенапряжения и структуры формируемого оксидного слоя от объемной доли дисперсной фазы в суспензии. *(почему А2?*

Преимущество А1 заявлено

- **фотографией** *(заменяли фотографию, вводящую в заблуждение, таблицей с фазовым составом; добавили пояснения);*

- " тогда как анод А1 продолжает пропускать ток с высокой плотностью" *(добавили пояснения в соответствующий раздел);*

- " В нестационарном исследовании при малой скорости развертки (рис. 4) наибольшую плотность тока имеет анод А1" *(добавили пояснения в соответствующий раздел)*

- и т.д.

Логика изложения и выводов не понятна *(дополнили каждый раздел пояснениями)*

Преимущество анода А2 подтверждается следующими фактами о фазовом составе оксидного слоя:

- высокая доля относительно стабильного алюмината меди CuAl_2O_4 в структуре оксидного слоя;

- появление монооксида меди в структуре оксидного слоя при переходе от расплавов к суспензиям.

Заключение

Исследовано влияние **объемной доли дисперсной фазы** (?? Где в тексте изучали свойства суспензии *уточнено*) и материала анода **на вольтамперные характеристики при стационарной и нестационарной поляризации**, (в тексте только про плотности тока и ничем не подтвержденное предположение по химсоставу???, где про коррозию *замечание учтено*) **фазовый состав оксидного слоя** (*не показано замечание учтено*) и **особенности** образования оксидного слоя на поверхности материала. (*ничего этого нет в статье замечание учтено* Для дальнейших исследований рекомендован состав анода Cu-10Al, расплав и суспензии оксида алюминия на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ с объемной долей дисперсной фазы не более 0.12 при использовании ультрадисперсного оксида алюминия со средним размером частиц около 5 мкм и при температуре не менее 1023 К. **Почему из текста статьи следует другое дополнили в статье**

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 18-48-243014.

Библиографический список

1. I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, Inert Anodes for Aluminium Electrolysis, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2007, 212 p.
2. O. Tkacheva, J. Spangenberg, B. Davis and J. Hryn. Chapter 1.6 Aluminum Electrolysis in an Inert Anode Cell. Molten Salts Chemistry and Technology, First Edition. Edited by Marcelle Gaune-Escard and Geir Martin Haarberg. 2014 John Wiley & Sons, Ltd. 53–69.
3. Joakim Haraldsson and Maria T. Johansson, Review of measures for improved energy efficiency in production-related processes in the aluminium industry – From electrolysis to recycling. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10.1016/j.rser.2018.05.043, 93, (2018) 525–548.
4. R.P. Pawlek, Inert anodes: an update. Light Metals. (2014) 1309–1313.
5. L. Cassayre, P. Patrice, C. Pierre, M. Laurent, Properties of low-temperature melting electrolytes for the aluminum electrolysis process: a review. J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 4549–4560.

6. V.A. Lebedev and Andrey A. Shoppert. Efficient Assessment of Physico-Chemical Properties of the Cryolite Melts for Research on the Improvement of Low-Temperature Aluminum Electrolysis // *Materials Engineering and Technologies for Production and Processing IV. Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 284. P. 839-844.
doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.284.839
7. S. Juckena, E. Schaala, B. Tougasb, B. Davisc, D. Guaya, L. Roué. Impact of a post-casting homogenization treatment on the high-temperature oxidation resistance of a Cu-Ni-Fe alloy. *Corrosion Science* (2019) doi:10.1016/j.corsci.2018.11.037.
8. I. Galasiu, R. Galasiu, Aluminium electrolysis with inert anodes and wettable cathodes and with low energy consumption. in: M. Gaune-Escard, G.M. Haarberg (Eds.), *Molten Salts Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, (2014) 27–37.
9. E. Gavrilova, G. Goupil, B. Davis, D. Guay, L. Roué, On the key role of the Cu content on the oxidation behavior of Cu-Ni-Fe anodes for Al electrolysis. *Corrosion Sci.* 101 (2015) 105–113.
10. Yuan Wang and Han Bing He, The Ion Structure of NiFe₂O₄-10NiO-Based Cermet Anode in the Electrolyte. *Materials Science Forum*, 10.4028/www.scientific.net/MSF.921.119, 921, (2018) 119–127.
11. M. Oudot, L. Cassayre, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, M. Pijolat, S. Bouvet. Layer growth mechanisms on metallic electrodes under anodic polarization in cryolite-alumina melt. *Corros. Sci.* 79 (2014) 159–168.
12. Ndong G., Xue J., Feng L., Zhu J. (2015) Effect of Anodic Polarization on Layer-Growth of Fe-Ni-Cr Anodes in Cryolite-Alumina Melts. In: Jiang T. et al. (eds) 6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham, 83–90.
13. Kovrov, V.A., Khramov, A.P., Zaikov, Y.P., Chumarev V. M., Selivanov E. N. Anodic behavior of the NiO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-Cu composite during the low-temperature electrolysis of aluminum. *Russ. J. Non-ferrous Metals.* 55 (2014) 8–14.
14. P.Meyer, M.Gibilaro, L.Massot, I.Pasquet, P.Tailhades, S.Bouvet, P.Chamelot. Comparative study on the chemical stability of Fe₃O₄ and NiFe₂O₄ in molten salts. *Materials Science and Engineering: B.* 228 (2018) 117–122.
15. A. Allanore, L. Yin, D.R. Sadoway, A new anode material for oxygen evolution in molten oxide electrolysis. *Nature.* 497 (2013) 353–357.
16. Zhiyuan Li, Zhongqi Shi, Zhejian Zhang, Rongdi Liu, Ying Liu, Jing Li and Guanjun Qiao, Corrosion resistance of the ZnCr₂O₄ spinel in NaF-KF-AlF₃ bath. *Corrosion Science.* 131 (2018) 199–207.

17. Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B., Yasinskiy A.S., Popov Y.N. Conception of “Dream Cell” in aluminium electrolysis. *Light Metals* (2016) 283–288.
18. Ясинский А.С., Власов А.А., Поляков П.В., Солопов И.В. Влияние парциальной плотности глинозема на технологические параметры восстановления алюминия из криолитоглиноземных суспензий. *Цветные металлы*. 12 (2016) 33–38.
19. Yasinskiy, A.S., Polyakov, P.V., Voyshel, Y.V., Gilmanshina, T.R., Padamata, S.K. Sedimentation behavior of high-temperature concentrated colloidal suspension based on potassium cryolite. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 39, 10 (2018) 1492–1501.
20. Ясинский А.С., Поляков П.В., Юшкова О.В., Сигов, В.А. Пространственное распределение частиц при Стоксовском осаждении глинозема в высокотемпературной концентрированной суспензии-электролите для производства алюминия. *Цветные металлы*. 2 (2018) 45–50. doi: 10.17580/tsm.2018.02.05
21. Nikolaev, A.Yu., Suzdaltsev, A.V., Polyakov, P.V., Zaikov, Yu.P. Cathode process at the electrolysis of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions. *Journal of the Electrochemical Society*. 164, 8 (2017) H5315–H5321.
22. Hryn J., Tkacheva O., Spangenberg J. (2016) Initial 1000A Aluminum Electrolysis Testing in Potassium Cryolite-Based Electrolyte. In: Sadler B.A. (eds) *Light Metals* (2013). The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham 1289–1294.
23. Khramov, A.P., Kovrov, V.A., Zaikov, Y.P., Chumarev, V.M. Anodic behaviour of the $\text{Cu}_{82}\text{Al}_{18}\text{Ni}_{5}\text{Fe}_{5}$ alloy in low-temperature aluminium electrolysis. *Corrosion Science*, 70 (2013) 194–202.
24. W.Z. Shao, L.C. Feng, L. Zhen, N. Xie, Thermal expansion behavior of $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ cermets with different Cu structures. *Ceram. Int.* 35 (2009) 2803–2807.
25. W.Z. Shao, N. Xie, Y.C. Li, L. Zhen, L.C. Feng, Electric conductivity and percolation threshold research of $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ cermet. *Trans. Non-Ferro. Metal. Soc. China* SP15 (2005) 297–241.
26. Li-Chao Feng, Ning Xie, Wen-Zhu Shao, Liang Zhen, V.V.Ivanov. Exploring $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ cermet as a partially inert anode to produce aluminum in a sustainable way. *Journal of Alloys and Compounds*. 610, 15 (2014) 214–223.
27. L.C. Feng, W.Z. Shao, L. Zhen, N. Xie, Microstructure and mechanical property of $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ cermet prepared by in situ reduction-hot pressing method. *Mater. Lett.* 62 (2008) 3121–3123.
28. C.F.J. Windisch, S.C. Marschman, Electrochemical polarization studies on Cu and Cu-containing cermet anodes for the aluminum industry. *Light Met.* (1987) 351–355.

29. Padamata, S.K., Yasinskiy, A.S., Polyakov, P.V. Electrolytes and its Additives Used in Aluminum Reduction Cell: a Review. Metallurgical research and technology 116, 4 (2019) 410.

Anodic process on aluminium bronze in low-temperature cryolite-alumina melts and suspensions

Andrey S. Yasinskiy¹,

Yasinsky Andrey Stanislavovich, Cand. tech. Sciences, Associate Professor, Department of Nonferrous Metallurgy, Siberian Federal University, 79, pr. Svobodny, Krasnoyarsk, Russia, 660041, shakez@yandex.ru.

Sai Krishna Padamata, graduate student, Siberian Federal University, 79, pr., Svobodny, Krasnoyarsk, Russia, 660041.

Polyakov Peter Vasilievich, Dr. Chem. Sci., Professor, Professor, Department of Nonferrous Metallurgy, Siberian Federal University, 79, pr. Svobodny, Krasnoyarsk, Russia, 660041, p.v.polyakov@mail.ru.

Oleg Vinogradov Olegovich, Head of teaching, research and production laboratory Siberian Federal University, 79, pr. Svobodny, Krasnoyarsk, Russia, 660041.

Sai Krishna Padamata¹, Peter V. Polyakov¹, Oleg O. Vinogradov¹

¹*School of non-ferrous metals and material science, Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia*

Abstract

The work is devoted to the anodic behaviour of Cu-Al-based alloys in cryolite-alumina melts and suspensions with a cryolite ratio 1.3 and a volume fraction of the dispersed phase in suspensions 0.12 and 0.15 with analytical alumina with average particle size 5 μm . The alloys were investigated by the methods of stationary galvanostatic polarization and cyclic voltammetry. The experiments were carried out at 1023 K. Alloys Cu-9Al-5Fe (composition A1, 9 wt.% Al, 5% Fe, the rest is Cu), Cu-10Al (A2) and Cu-10Al-1.7Be (A3) were used as anodes, the possible oxidation products of the anodes were thermodynamically analyzed, and the standard electrode potentials of the corresponding reactions were calculated. The results of stationary polarization indicate the promise of the anode A2. This conclusion is supported by the low current density of anode oxidation in the pre-oxygen region of the potentials in the melt, the low partial current density of the anode oxidation in the oxygen region of the potentials in the melt, and the high current density of the onset of passivation in the suspension. In the melt, upon the polarization of the A1 anode, the limiting diffusion current with a current density of about 0.1 - 0.15 A/cm² is observed and associated with the metal oxidation. After the turn to suspensions, partial passivation of the A2 anode is observed at an anodic current density of about 0.5 - 0.6 A/cm² and a potential of about 3.2

- 3.3 V. Anode A3 undergoes partial passivation at lower current densities and potentials. After the experiments, the structure of the oxide layer was investigated. The metal is covered with a dense ≈ 0.5 -1 mm thick oxides layer. Visible cracks, damage and signs of deep corrosion were not found. The oxide layers of the samples consist mainly of Cu_2O and CuAlO_2 compounds. The transition from the saturated melt to the suspension leads to an increase in the fraction of copper (I) oxide in the oxide layer. The compounds CuO and CuAl_2O_4 are found only in the oxide layers of the anodes of composition A2. Composition A2 and suspensions with the dispersed phase volume fraction of not more than 0.12 are recommended for further research.

Keywords: aluminium, alumina, suspension, oxidation, corrosion, inert anode, cryolite melt, low-temperature electrolysis

References

1. I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, *Inert Anodes for Aluminium Electrolysis*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2007, 212 p.
2. O. Tkacheva, J. Spangenberg, B. Davis and J. Hryn. Chapter 1.6 Aluminum Electrolysis in an Inert Anode Cell. *Molten Salts Chemistry and Technology*, First Edition. Edited by Marcelle Gaune-Escard and Geir Martin Haarberg. 2014 John Wiley & Sons, Ltd. 53–69.
3. Joakim Haraldsson and Maria T. Johansson, Review of measures for improved energy efficiency in production-related processes in the aluminium industry – From electrolysis to recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10.1016/j.rser.2018.05.043, 93, (2018) 525–548.
4. R.P. Pawlek, Inert anodes: an update. *Light Metals*. (2014) 1309–1313.
5. L. Cassayre, P. Patrice, C. Pierre, M. Laurent, Properties of low-temperature melting electrolytes for the aluminum electrolysis process: a review. *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4549–4560.
6. V.A. Lebedev and Andrey A. Shoppert. Efficient Assessment of Physico-Chemical Properties of the Cryolite Melts for Research on the Improvement of Low-Temperature Aluminum Electrolysis. *Solid State Phenomena*, 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.839, 284 (2018) 839–844.
7. S. Juckena, E. Schaala, B. Tougasb, B. Davisc, D. Guaya, L. Roué. Impact of a post-casting homogenization treatment on the high-temperature oxidation resistance of a Cu-Ni-Fe alloy. *Corrosion Science* (2019) (in press, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.037>).
8. I. Galasiu, R. Galasiu, Aluminium electrolysis with inert anodes and wettable cathodes and with low energy consumption. in: M. Gaune-Escard, G.M. Haarberg (Eds.), *Molten Salts Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, (2014) 27–37.

9. E. Gavrilova, G. Goupil, B. Davis, D. Guay, L. Roué, On the key role of the Cu content on the oxidation behavior of Cu-Ni-Fe anodes for Al electrolysis. *Corrosion Sci.* 101 (2015) 105–113.
10. Yuan Wang and Han Bing He, The Ion Structure of NiFe₂O₄-10NiO-Based Cermet Anode in the Electrolyte. *Materials Science Forum*, 10.4028/www.scientific.net/MSF.921.119, 921, (2018) 119–127.
11. M. Oudot, L. Cassayre, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, M. Pijolat, S. Bouvet. Layer growth mechanisms on metallic electrodes under anodic polarization in cryolite-alumina melt. *Corros. Sci.* 79 (2014) 159–168.
12. Ndong G., Xue J., Feng L., Zhu J. (2015) Effect of Anodic Polarization on Layer-Growth of Fe-Ni-Cr Anodes in Cryolite-Alumina Melts. In: Jiang T. et al. (eds) 6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham, 83–90.
13. Kovrov, V.A., Khramov, A.P., Zaikov, Y.P., Chumarev V. M., Selivanov E. N. Anodic behavior of the NiO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-Cu composite during the low-temperature electrolysis of aluminum. *Russ. J. Non-ferrous Metals.* 55 (2014) 8–14.
14. P.Meyer, M.Gibilaro, L.Massot, I.Pasquet, P.Tailhades, S.Bouvet, P.Chamelot. Comparative study on the chemical stability of Fe₃O₄ and NiFe₂O₄ in molten salts. *Materials Science and Engineering: B.* 228 (2018) 117–122.
15. A. Allanore, L. Yin, D.R. Sadoway, A new anode material for oxygen evolution in molten oxide electrolysis. *Nature.* 497 (2013) 353–357.
16. Zhiyuan Li, Zhongqi Shi, Zhejian Zhang, Rongdi Liu, Ying Liu, Jing Li and Guanjun Qiao, Corrosion resistance of the ZnCr₂O₄ spinel in NaF-KF-AlF₃ bath. *Corrosion Science.* 131 (2018) 199–207.
17. Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B., Yasinskiy A.S. Popov Y.N. Conception of “Dream Cell” in aluminium electrolysis. *Light Metals* (2016) 283–288.
18. Yasinskiy A.S., Vlasov A.A., Polyakov P.V., Solopov I.V. Impact of alumina partial density on the process conditions of aluminium reduction from cryolite-alumina slurry parameters. *Tsvetnye Metally.* 12 (2016) 33–38.
19. Yasinskiy, A.S., Polyakov, P.V., Voyshel, Y.V., Gilmanshina, T.R., Padamata, S.K. Sedimentation behavior of high-temperature concentrated colloidal suspension based on potassium cryolite. *Journal of Dispersion Science and Technology.* 39, 10 (2018) 1492–1501.
20. Yasinskiy, A.S., Polyakov, P.V., Yushkova, O.V., Sigov, V.A. Spatial particle distribution during stokes sedimentation of alumina in high temperature concentrated suspension-electrolyte for aluminium production. *Tsvetnye Metally.* 2 (2018) 45–50.

21. Nikolaev, A.Yu., Suzdaltsev, A.V., Polyakov, P.V., Zaikov, Yu.P. Cathode process at the electrolysis of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions. *Journal of the Electrochemical Society*. 164, 8 (2017) H5315-H5321.
22. Hryn J., Tkacheva O., Spangenberg J. (2016) Initial 1000A Aluminum Electrolysis Testing in Potassium Cryolite-Based Electrolyte. In: Sadler B.A. (eds) *Light Metals (2013)*. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham 1289-1294.
23. Khramov, A.P., Kovrov, V.A., Zaikov, Y.P., Chumarev, V.M. Anodic behaviour of the $\text{Cu}_{82}\text{Al}_{18}\text{Ni}_5\text{Fe}_5$ alloy in low-temperature aluminium electrolysis. *Corrosion Science*, 70 (2013) 194–202.
24. W.Z. Shao, L.C. Feng, L. Zhen, N. Xie, Thermal expansion behavior of $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ cermets with different Cu structures. *Ceram. Int.* 35 (2009) 2803–2807.
25. W.Z. Shao, N. Xie, Y.C. Li, L. Zhen, L.C. Feng, Electric conductivity and percolation threshold research of $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ cermet. *Trans. Non-Ferro. Metal. Soc. China* SP15 (2005) 297–241.
26. Li-Chao Feng, Ning Xie, Wen-Zhu Shao, Liang Zhen, V.V.Ivanov. Exploring $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ cermet as a partially inert anode to produce aluminum in a sustainable way. *Journal of Alloys and Compounds*. 610, 15 (2014) 214–223.
27. L.C. Feng, W.Z. Shao, L. Zhen, N. Xie, Microstructure and mechanical property of $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ cermet prepared by in situ reduction-hot pressing method. *Mater. Lett.* 62 (2008) 3121–3123.
28. C.F.J. Windisch, S.C. Marschman, Electrochemical polarization studies on Cu and Cu-containing cermet anodes for the aluminum industry. *Light Met.* (1987) 351–355.
29. Padamata, S.K., Yasinskiy, A.S., Polyakov, P.V. Electrolytes and its Additives Used in Aluminum Reduction Cell: a Review. *Metallurgical research and technology* 116, 4 (2019) 410.