

УДК: 544.653.2

АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС НА ЗОЛОТЕ В РАСПЛАВЕ $KF-AlF_3-Al_2O_3$

© 2024 г. А.Ю. Николаев^{a,b}, А.В. Суздальцев^{a, b, *}, Ю.П. Зайков^{a, b}

^a Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

* e-mail: suzdaltsev_av@ihte.ru

Поступила в редакцию 15.10.2023

После доработки 03.11.2023

Принята к публикации 17.11.2023

В условиях экономии ресурсов и снижения углеродного следа разработка выделяющих кислород анодов для технологий производства важных металлов и сплавов электролизом расплавленных солей представляется актуальной задачей. Для определения степени инертности того или иного анодного материала требуются данные о кинетике и механизме анодного процесса на материале, не подверженном окислению. В связи с этим в данной работе методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии исследован анодный процесс на золоте в легкоплавком расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ для электролитического производства алюминия. Определено влияние температуры (715 и 775°C) расплава, содержания в нем Al_2O_3 (от 0.1 до насыщения), а также скорости поляризации (0.05–1 В/с) на кинетику и некоторые особенности механизма исследуемого процесса. Сделано предположение, что выделение кислорода на золоте без растворения подложки имеет место в области перенапряжений от 0 до 0.8 В. При этом показано, что процесс включает стадии электрохимической адсорбции и десорбции промежуточного продукта, из которых первая лимитируется диффузией электроактивных анионов к аноду.

Ключевые слова: электролиз алюминия, инертный анод, золото, вольтамперометрия, хроноамперометрия, деполяризация

DOI: 10.31857/S0235010624030037

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на высокие энергозатраты и объемы отходов, производство электролитического алюминия по-прежнему востребовано, поскольку на фоне снижения спроса на чистый алюминий высокими темпами растет спрос на алюминиевые сплавы и композиционные материалы [1–4].

Одним из путей повышения эффективности алюминиевого производства является снижение температуры электролита и использование выделяющих кислород анодов [5, 6]. Возможность их использования при электролитическом производстве алюминия изучается с 1930-х гг. [7], и сегодня эта задача

выходит далеко за рамки получения алюминия [8, 9]. Применение таких анодов позволяет не только сократить расход углерода и объемы выбросов парниковых газов в атмосферу, но и обеспечить возможность получения чистых металлов и сплавов при электролизе.

Очевидным фактом является то, что все предлагаемые материалы выделяющих кислород анодов нельзя назвать полностью инертными ввиду относительно высокой растворимости оксидов в расплавах для получения алюминия. Можно отметить следующие пути развития исследований, связанных с применением выделяющих кислород анодов при электролитическом получении металлов и сплавов:

- продолжение оптимизации состава и условий синтеза анодов;
- использование анодов для получения экономно-легированных сплавов алюминия (с компонентами из анода) [10, 11];
- использование анодов в электролизерах с разделением анодного и катодного пространства или изменении взаимного размещения электродов [12, 13];
- изучение возможности использованием анодов с покрытиями на основе благородных металлов.

Независимо от направления важными с практической и фундаментальной точек зрения представляются данные о кинетике и механизме анодного процесса на материалах, максимально близких к инертным, при электрохимическом окислении ионов кислорода на них.

Ранее нами была изучена кинетика и механизм анодного процесса на платине в легкоплавких расплавах на основе системы $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре $750-780^\circ\text{C}$ [14–16]. Вслед за исследованиями в расплавах $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [17] было отмечено, что анодный процесс на платине сопровождается окислением платины.

Для сравнительного анализа в настоящей работе методами вольтамперометрии изучен анодный процесс на золоте в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученные данные необходимы для расширения фундаментальных представлений об окислении содержащих кислород ионов при получении алюминия и развитии разработок в области выделяющих кислород анодов и низкотемпературного электролиза алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения проводили в расплавах на основе $\text{KF}-\text{AlF}_3$, для приготовления которых использовали химически чистые реагенты $\text{KF}\cdot\text{HF}$, AlF_3 , NH_4F (ОАО «Вектон», Россия) и Al_2O_3 (ОК «Русал», Россия). Для очистки AlF_3 от оксидных примесей его смешивали с NH_4F и постепенно нагревали до 450°C в тигле из стеклоуглерода по ранее описанной методике [18].

Очищенный AlF_3 смешивали с $\text{KF}\cdot\text{HF}$ в необходимой пропорции и постепенно нагревали до плавления в стеклоуглеродном тигле. После плавления смеси расплав подвергался предварительному электролизу для удаления остаточных примесей (HF , H_2O , оксидов и др.). Во время предварительного электролиза в качестве катода использовали стержень из спектрально чистого углерода, а в качестве противоиэлектрода — тигель из стеклоуглерода. Концентрация Al_2O_3

в приготовленных расплавах составляла 0.1 мас. %, по данным анализатора кислорода (LECO Corp, США).

Эксперименты проводили в трехэлектродной графитовой ячейке. Расплав помещали в тигель из плотного графита, который служил противоэлектродом. В качестве рабочего электрода и подложки кислородного электрода сравнения выступала проволока из золота (диаметр 2 мм, погружение 10 мм, чистота 99.995%).

Ячейку размещали в охранном алундовом контейнере и устанавливали в печи сопротивлении с SiC-нагревателями, после чего нагревали до рабочей температуры. Температуру расплава устанавливали, измеряли и поддерживали в пределах ± 1 °С с помощью термопары S-типа и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электрохимические измерения проводили методами циклической вольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием потенциостата-гальваностата AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (Metrohm, Нидерланды). Для определения сопротивления и компенсации омического падения напряжения в измерительной цепи перед проведением измерений использовали процедуру I—Interrupt.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамическая оценка. На рис. 1 приведена термодинамическая оценка потенциалов окисления платины и золота (относительно потенциала кислородного электрода) по реакциям (1)–(5) [19].

Оксиды золота и платины термически неустойчивы при температурах выше 350 и 550 °С соответственно. Однако это не мешает окисляться данным материалам электрохимически, как было отмечено ранее [16, 17]. Согласно приведенным данным, платина может окисляться уже при перенапряжении около 0.10–0.15 В, в то время как золото — при перенапряжении выше 0.9 В. Следовательно, золото представляется более подходящим материалом для получения данных о кинетике анодного процесса на выделяющем кислород аноде во фторидно-оксидных расплавах в сравнении с платиной:



Циклическая вольтамперометрия. На рис. 2 для широкой области перенапряжений приведены вольтамперные зависимости, полученные на золоте в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с 1.3 мас. % Al_2O_3 при температуре 715 °С и скорости развертки потенциала 1 В/с.

Относительно высокая скорость развертки выбрана с целью предотвращения значительного растворения золота. Из вольтамперных зависимостей видно, что анодный процесс начинается при перенапряжении положительнее 0 В. В области

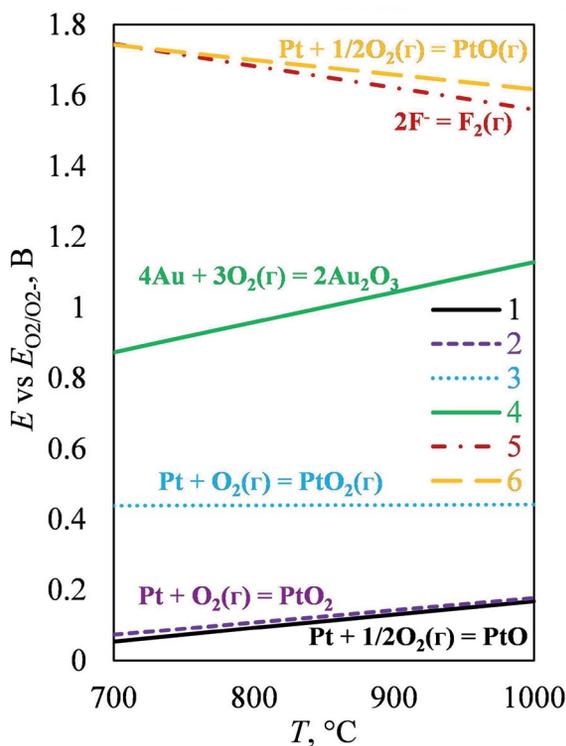


Рис. 1. Потенциалы реакций окисления платины и золота.

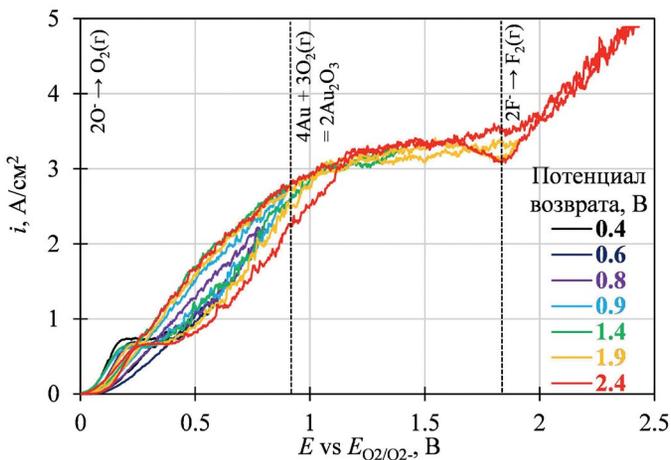


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на золоте в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с 1.3 мас.% Al_2O_3 при 715°C и разных потенциалах возврата. Скорость развертки потенциала -1 В/с .

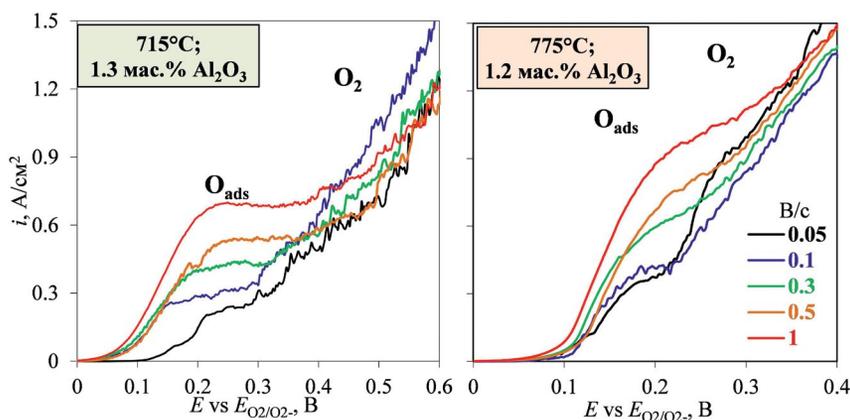


Рис. 3. Начальные участки вольтамперограмм, полученных на золоте в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 715 и 775 °С и разных скоростях развертки потенциала.

перенапряжений от 0.2 до 0.4 В формируется площадка тока при значении около 0.6–0.7 A/cm^2 , после чего наблюдается рост анодного тока с характерными колебаниями для процесса, сопровождающимся газовыделением. При перенапряжении около 1 В наблюдается тенденция выхода тока на предельное значение, а положительнее 1.8 В — вновь рост анодного тока.

В первом приближении зафиксированные наблюдения можно связать с процессами выделения кислорода, растворения золота на фоне выделения кислорода и растворения золота на фоне термодинамически возможного выделения фтора.

Исследуемый процесс при перенапряжениях до 1.0 В был изучен более детально при варьировании скорости развертки потенциала и концентрации Al_2O_3 в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3$ при температуре 715 и 775 °С. Из рис. 3 можно увидеть влияние скорости развертки потенциала на кинетику анодного процесса на золоте в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для обеих температур в области перенапряжений от 0.15 до 0.25 В на вольтамперограммах фиксируется площадка тока, величина которой повышается с увеличением скорости развертки потенциала и температуры. Более того, повышение температуры расплава с 715 до 775 °С приводит к логичному повышению анодных токов и снижению анодного перенапряжения исследуемого процесса. При дальнейшем смещении потенциала анода в положительную область начинается рост анодного тока с характерными колебаниями.

Наблюдаемые процессы можно связать протеканием анодного процесса в две электрохимические стадии — разряда содержащих кислород анионов с образованием на поверхности золота адсорбированных атомов кислорода и последующим образованием молекул кислорода.

На рис. 4 приведены начальные участки вольтамперограмм, иллюстрирующие влияние содержания Al_2O_3 в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с температурой 715 и 775 °С на кинетику анодного процесса на золоте.

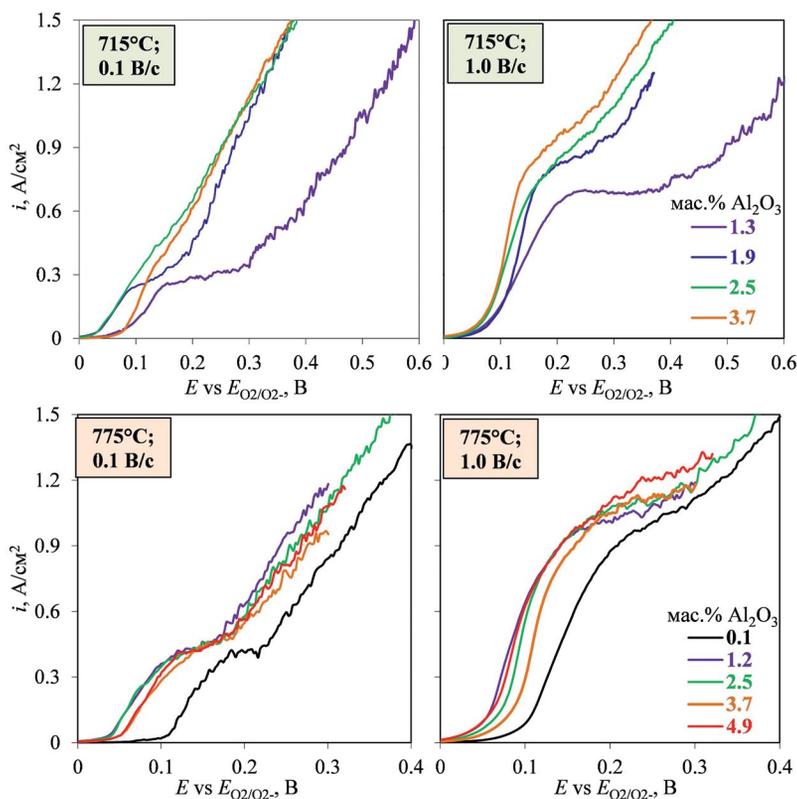


Рис. 4. Начальные участки вольтамперограмм, полученных на золоте в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с разным содержанием Al_2O_3 при 715 и 775 °С и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с.

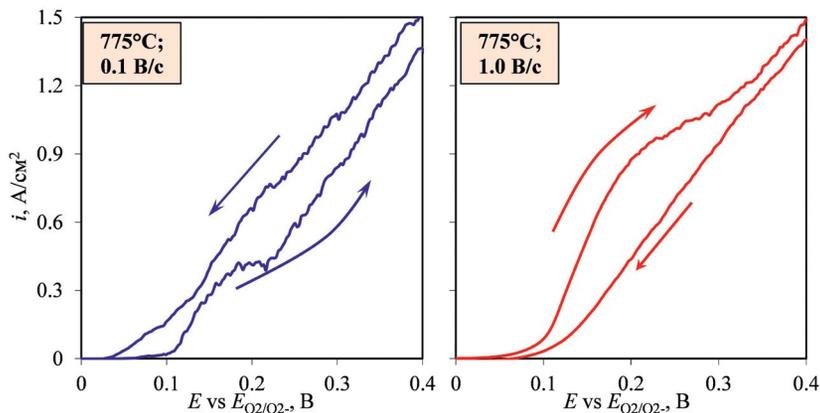


Рис. 5. Вольтамперограммы, полученные на золоте в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с 0.1 мас.% Al_2O_3 при 775°С и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с.

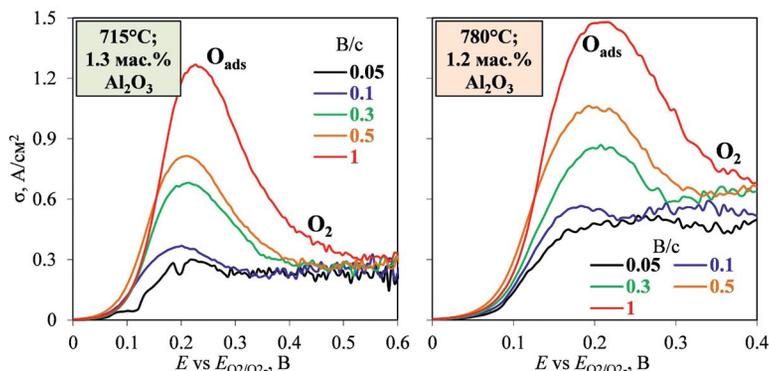


Рис. 6. Вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на золоте в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 715 и 775°C и разных скоростях развертки потенциала.

Из представленных зависимостей следует, что для температуры 775°C повышение концентрации электроактивных содержащих кислород анионов никак не сказывается на величине анодной плотности тока для площадки, связанной со стадией электрохимической адсорбции, и слабо сказывается на перенапряжении исследуемого процесса в целом.

Другая ситуация получена при температуре 715°C: повышение концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к заметному увеличению анодных токов и снижению анодного перенапряжения. Различия могут быть связаны с долей диффузионной составляющей в общем перенапряжении процесса: при повышении температуры влияние диффузионных затруднений должно нивелироваться.

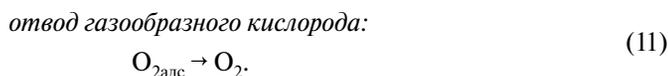
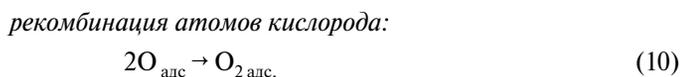
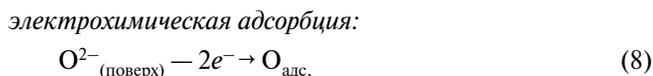
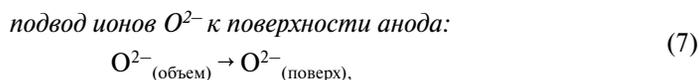
Дополнительно из рис. 5 можно отметить, что при повышении скорости развертки потенциала с 0.1 до 1.0 В/с меняется характер обратного хода вольтамперной зависимости. При низкой скорости развертки потенциала ток обратного хода зависимости выше, а при высокой — ниже тока прямого хода зависимости. Это может быть обусловлено замедленностью электрохимической десорбции кислорода, которая в свою очередь может лимитироваться стадиями рекомбинации и отвода кислорода с поверхности золота в объем расплава.

Квадратно-волновая вольтамперометрия. Вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на золоте в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 715 и 775°C и разных скоростях развертки потенциала, приведены на рис. 6. В целом они согласуются с результатами, полученными при помощи циклической вольтамперометрии.

На зависимостях в области перенапряжений около 0.2 В формируется четкий пик, предположительно характеризующий стадию электрохимической адсорбции атомарного кислорода. Потенциал пика слабо зависит от скорости развертки (или частоты реверса) потенциала, а плотность тока пика при этом повышается. Это указывает на электрохимическую обратимость исследуемого процесса.

Схема анодного процесса. На основании имеющихся представлений [20, 21] и полученных результатов можно сделать предположение, что на золотом аноде

в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ до потенциала растворения золота могут протекать следующие последовательно-параллельные процессы:



Из приведенных данных следует, что скорость суммарного процесса во многом определяется скоростью стадии электрохимической адсорбции, которая, в свою очередь, лимитируется диффузией электроактивных ионов к аноду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии исследован анодный процесс на золоте в легкоплавком расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ для электролитического производства алюминия. Показано, что в исследуемом расплаве окисление кислородсодержащих электроактивных анионов начинается при потенциале положительнее 0 В относительно потенциала газового кислородного электрода. Согласно термодинамической оценке и вольтамперным зависимостям, при потенциале около 0.9 В начинается процесс растворения золота, а при потенциале положительнее 1.8 В — разряд ионов фтора.

На основании вольтамперных измерений предположено, что выделение кислорода сопровождается двумя электрохимическими стадиями адсорбционно-десорбционного характера. Для установления природы этих стадий определено влияние температуры (715 и 775°C) расплава, содержания в нем Al_2O_3 (от 0.1 до насыщения), а также скорости поляризации (0.05–1 В/с) на кинетику исследуемого процесса в нестационарном режиме.

Показано, что при температуре 715°C скорость первой стадии зависит от содержания Al_2O_3 в расплаве и скорости развертки потенциала, в то время как при повышении температуры до 775°C влияние содержания Al_2O_3 становится менее очевидным. В то же время, согласно результатам квадратно-волновой вольтамперометрии, скорость первой стадии при температуре 715 и 775°C лимитируется диффузией электроактивных анионов к аноду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. Влияние добавки стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 // *Расплавы*. 2023. № 3. С. 274–286.
2. Скачков В.М., Пасечник Л.А., Бибанаева С.А. и др. Синтез и свойства сплавов алюминия с переходными металлами V группы // *Расплавы*. 2022. № 1. С. 82–89.
3. Гилев И.О., Шубин А.Б., Котенков П.В. Термодинамические свойства расплавов бинарной системы Al–Y // *Расплавы*. 2021. № 5. С. 469–481.
4. Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю. и др. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 5–13.
5. Ковров В.А., Храмов А.П., Зайков Ю.П. и др. Метод определения скорости окисления металлических анодов при электролизе алюминия в расплавах $\text{KF–AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2011. № 6. С. 25–39.
6. Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А. и др. Флюсы для получения сплавов алюминий–бор // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 387–396.
7. Беляев А.И., Студенцов Я.Е. Электролиз глинозема с нестораемыми (металлическими) анодами // *Легкие металлы*. 1936. № 3. С. 15–24.
8. Муллабаев А.Р., Ковров В.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Циклическая вольтамперометрия на платине в расплавах LiCl–KCl и $\text{LiCl–KCl–Li}_2\text{O}$ // *Расплавы*. 2021. № 6. С. 605–617.
9. Шишкин А.В., Шишкин В.Ю., Салюлев А.Б. и др. Электрохимическое восстановление диоксида урана в расплаве $\text{LiCl–Li}_2\text{O}$ // *Атомная энергия*. 2021. 131. № 2. С. 79–84.
10. Манн В.Х., Гусев А.О., Симаков Д.А. Метод получения алюминиевых сплавов. Патент РФ 2673597, приоритет 24.11.2016, опубликован 28.11.2018.
11. Руденко А.В., Катаев А.А., Неупокоева М.М., Ткачева О.Ю. Электролитическое получение сплавов алюминия в ячейках с малорасходуемым металлическим анодом и смачиваемым катодом // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 430–440.
12. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В. и др. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях $\text{KF–AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 214–225.
13. Rolseth S., Gudbrandsen H., Thonstad J. An inverted aluminum electrolysis cell using a high density electrolyte and an inert anode — a test of the concept // *ECS Transactions*. 2012. 50. № 11. P. 251–261.
14. Некрасов В.Н., Лимановская О.В., Суздальцев А.В. и др. Стационарный анодный процесс на платине в расплавах $\text{KF–NaF–AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2014. № 4. С. 71–79.
15. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Лимановская О.В. и др. Хроновольтамперометрия на платине в расплаве $\text{KF–NaF–AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2015. № 5. С. 12–21.
16. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. и др. Хронопотенциометрия на платине в расплаве $\text{KF–NaF–AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$ // *Chimica Techno Acta*. 2015. 3. P. 195–199.
17. Dewing E.W., Van der Kouwe E. Anodic phenomena in cryolite–alumina melts II. Chronopotentiometry at gold and platinum anodes // *J. Electrochem. Soc.* 1977. 124. P. 58–64.
18. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 155–165.
19. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at: <http://www.outotec.com/HSC>.
20. Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Мурыгин И.В., Ивановский Л.Е. Поведение оксидных анодов при электролизе хлоридных расплавов. 2. Исследование анодного процесса на керамическом электроде в расплаве $\text{CaCl}_2\text{–CaO}$ // *Расплавы*. 1992. № 1. С. 41–48.
21. Zaikov Yu., Batukhtin V., Shurov N., Suzdaltsev A. High-temperature electrochemistry of calcium // *Electrochem. Mat. & Tech.* 2022. 1. № 1. 20221007.

ANODE PROCESS ON GOLD IN $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ MELT**A. Yu. Nikolaev^{1,2}, A. V. Suzdaltsev^{1,2}, Yu. P. Zaikov^{1,2}**¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

In the conditions of resource saving and carbon footprint reduction, the development of oxygen-releasing anodes for technologies of production of important metals and alloys by electrolysis of molten salts seems to be an urgent task. To determine the degree of “inertness” of a particular anode material, data on the kinetics and mechanism of the anode process on a material not subject to oxidation are required. In this connection, the anodic process on gold in the $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt for electrolytic aluminum production was investigated by cyclic and square-wave voltammetry methods. The influence of temperature (715 and 775 °C) of the melt, the content of Al_2O_3 in it (from 0.1 to saturation), as well as the polarization rate (0.05–1 V/s) on the kinetics and some features of the mechanism of the investigated process was determined. An assumption is made that oxygen release on gold without dissolution of the substrate takes place in the region of overvoltages from 0 to 0.8 V. It is shown that the process includes the stages of electrochemical adsorption and desorption of the intermediate product, the first of which is limited by the diffusion of electroactive anions to the anode.

Keywords: silicon, electroreduction, chloride melt, voltammetry, chronoamperometry, depolarization.

REFERENCES

1. Olimov N.S., Ganiev I.N., Shirinov M.Ch. Vliyaniye dobavki strontsiya na kinetiku okisleniya promyshlennykh liteynykh alyuminiyevykh splavov AL2, AL4 i AL9 [Influence of strontium addition on oxidation kinetics of industrial cast aluminum alloys AL2, AL4 and AL9] // *Rasplavy*. 2023. № 3. P. 274–286. [In Russian].
2. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Bibanaeva S.A. et al. Sintez i svoystva splavov alyuminiya s perekhodnymi metallami V gruppy [Synthesis and properties of aluminum alloys with transition metals of group V] // *Rasplavy*. 2022. № 1. P. 82–89. [In Russian].
3. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Thermodynamic properties of binary Al–Y melts // *Rus. Met. (Metally)*. 2022. № 2. P. 115–121.
4. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A. Yu. et al. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // *Rus. Met. (Metally)*. 2018. № 2. P. 133–138.
5. Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. et al. Metod opredeleniya skorosti okisleniya metallicheskih anodov pri elektrolize alyuminiya v rasplavakh $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [Method for determining the oxidation rate of metal anodes during aluminum electrolysis in $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts] // *Rasplavy*. 2011. № 6. P. 25–39. [In Russian].
6. Tkacheva O.Yu., Kataev A.A., Redkin A.A. et al. Flyusy dlya polucheniya splavov alyuminiy–bor [Fluxes for producing aluminum–boron alloys] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 387–396. [In Russian].
7. Belyaev A.I., Studentsov Y.E. Elektroliz glinozema s nesgorayemyimi (metallichesкими) anodami [Electrolysis of alumina with non-combustible (metal) anodes] // *Legkie Metally*. 1936. № 3. P. 15–24. [In Russian].

8. Mullabaev A.R., Kovrov V.A., Molchanova N.G. et al. Tsiklicheskaya vol'tamperometriya na platine v rasplavakh LiCl–KCl i LiCl–KCl–Li₂O [Cyclic voltammetry on platinum in LiCl–KCl and LiCl–KCl–Li₂O melts] // Rasplavy. 2021. № 6. P. 605–617. [In Russian].
9. Shishkin A.V., Shishkin V.Y., Salyulev A.B. et al. Electrochemical reduction of uranium dioxide in LiCl–Li₂O melt // Atomic Energy. 2021. **131**. № 2. P. 77–82.
10. Mann V. Kh., Gusev A.O., Simakov D.A. Metod polucheniya aluminiiyevykh splavov [Method for obtaining aluminum alloys]. Patent RU2673597, priority 24.11.2016, published 28.11.2018. [In Russian].
11. Rudenko A.V., Kataev A.A., Neupokoeva M.M., Tkacheva O. Yu. Elektroliticheskoye polucheniye splavov alyuminiya v yacheykakh s maloraskhoduyemym metallicheskim anodom i smachivayemym katodom [Electrolytic production of aluminum alloys in cells with a low-consumption metal anode and wettable cathode] // Rasplavy. 2022. № 4. P. 430–440. [In Russian].
12. Nikolaev A. Yu., Yasinsky A.S., Suzdaltsev A.V. et al. Vol'tamperometriya v rasplave i suspenziyakh KF–AlF₃–Al₂O₃ [Voltammetry in the KF–AlF₃–Al₂O₃ melt and suspensions] // Rasplavy. 2017. № 3. P. 214–225. [In Russian].
13. Rolseth S., Gudbrandsen H., Thonstad J. An inverted aluminum electrolysis cell using a high density electrolyte and an inert anode — a test of the concept // ECS Transactions. 2012. **50**. № 11. P. 251–261.
14. Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdaltsev A.V. et al. Stationary anode process at the platinum in KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃ melts // Rus. Met. (Metally). 2014. № 8. P. 664–670.
15. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Limanovskaya O.V. et al. Khronovol'tamperometriya na platine v rasplave KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃ [Chronovoltammetry at the platinum in the KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃ melt] // Rasplavy. 2015. № 5. P. 12–21. [In Russian].
16. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. et al. Chronopotentiometry at platinum electrode in KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃ melt // Chimica Techno Acta. 2015. **3**. P. 190–194.
17. Dewing E.W., Van der Kouwe E. Anodic phenomena in cryolite–alumina melts II. Chronopotentiometry at gold and platinum anodes // J. Electrochem. Soc. 1977. **124**. P. 58–64.
18. Nikolaev A. Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc v oksidno–floridnykh i fluoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al–Sc master alloys in the oxide–fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
19. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at: <http://www.outotec.com/HSC>.
20. Dubovtsev A.B., Zaikov Y.P., Murygin I.V., Ivanovsky L.E. Povedeniye oksidnykh anodov pri elektrolize khloridnykh rasplavov. 2. Issledovaniye anodnogo protsessa na keramicheskom elektrode v rasplave CaCl₂–CaO [Behavior of oxide anodes during electrolysis of chloride melts. 2. Investigation of the anodic process on a ceramic electrode in CaCl₂–CaO melt] // Rasplavy. 1992. № 1. P. 41–48. [In Russian].
21. Zaikov Yu., Batukhtin V., Shurov N., Suzdaltsev A. High-temperature electrochemistry of calcium // Electrochem. Mat. & Tech. 2022. **1**. № 1. 20221007.