
Elettrochimica. — *Contributo alla conoscenza dei fenomeni anodici nelle celle per la produzione di alluminio. I) Effetti di sovratensione.* Nota II (*) di ROBERTO PIONTELLI, BRUNO MAZZA e PIETRO PEDEFERRI, presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

Per la discussione dei risultati esposti nella Nota I⁽¹⁾, è, anzitutto, opportuno richiamare le conclusioni di un precedente studio teorico⁽²⁾. La tensione fornita, in condizioni assimilabili a stazionarie, dalla PT, formata: dall'anodo studiato e da un ER reversibile isoelettrodico (cioè quella che diremo «sovratensione apparente»), si può esprimere nella forma sintetica⁽³⁾:

$$\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_\Omega + \Delta\mathcal{E}_{\text{conc}} + \Delta\mathcal{E}_{\text{el}}$$

essendo: $\Delta\mathcal{E}_\Omega$, la «tensione ohmica» tra l'ER e l'anodo in istudio; $\Delta\mathcal{E}_{\text{conc}}$, la «tensione di polarizzazione di concentrazione», e $\Delta\mathcal{E}_{\text{el}}$ la «sovratensione nei processi elettrodici».

Ciascuno di questi contributi alle tensioni misurabili si può ritenere caratterizzato da particolari leggi di dipendenza: dalla configurazione chi-

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano, Laboratorio del gruppo di ricerca «Elettroliti e processi elettrochimici» del C.N.R.

(**) Nella seduta del 10 giugno 1964.

(1) R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, «R. C. Accad. Lincei», vol. XXXVI, fasc. 6 (1964).

(2) R. PIONTELLI, «Rend. Ist. Lombardo Sc. Lett.», 92, 367 (1958); ID., «Ann. New York Acad. Sciences», 79, 1025 (1960).

(3) Per una più dettagliata analisi delle sottovoci distinguibili in $\Delta\mathcal{E}_{\text{el}}$, si rimanda alle Note precitate (ved. nota (2)).

mica attuale del sistema e dalla d.d.c., nonché dalle altre varie circostanze sperimentali, all'istante della misura. L'incertezza, sempre esistente, a proposito della configurazione chimica del sistema, obbliga a caratterizzare questa in base: alla configurazione iniziale, introducendo perciò il tempo tra le variabili esplicitamente considerate.

È, in secondo luogo, da rilevare che, per nessuno dei termini sopraelencati, è possibile una attendibile, o completa, valutazione a priori, né una definizione operativa esente da ambiguità. Infatti, anche per il termine $\Delta\epsilon_{\Omega}$, la valutazione, in base ai parametri geometrici della cella ed alla composizione chimica del bagno, sarebbe solo possibile, qualora non intervenissero complicazioni, inerenti alla effettiva geometria del volume utile di bagno; mentre, come vedremo, interviene un contributo (addirittura predominante), imputabile alla riduzione del volume stesso, in prossimità all'anodo, da parte del gas anodico.

D'altra parte, anche una definizione operativa, basata sulla caratteristica di $\Delta\epsilon_{\Omega}$ di essere il contributo alle sovratensioni apparenti, il quale: assente in ogni caso prima della circolazione di corrente, si annulli, all'atto della interruzione della corrente stessa, in tempi dell'ordine di $10^{-5} \div 10^{-6}$ sec ⁽⁴⁾ e quindi isolabile in rilievi oscillografici, urta contro la difficoltà che il contributo così definito viene necessariamente ad includere gli eventuali effetti dissipativi, che accompagnano lo scambio di cariche alla superficie elettrodica (ad esempio per l'esistenza di fenomeni di inibizione).

Dalle nostre esperienze, risulta confermata la previsione che il salto brusco di tensione, alla chiusura del circuito, corrisponde bene alla tensione di caduta ohmica, valutabile in pratica assenza di interferenze da parte dei prodotti gassosi.

Confrontando i salti di tensione: in chiusura e in apertura di circuito; si nota che il secondo è maggiore del primo: da 10 a 7 volte, a seconda del tenore di Al_2O_3 .

Il salto di tensione in apertura corrisponde: alla caduta ohmica nel bagno tra ER ed anodo; questa volta in presenza di bolle di gas ed è però comprensivo anche degli effetti dissipativi nello scambio di cariche alla superficie anodica. Come è stato rilevato, esso è bene proporzionale all'intensità di corrente.

A nostro avviso, varie considerazioni (insieme a tale proporzionalità) militano a favore dell'ipotesi che tale salto di tensione sia essenzialmente imputabile al supplemento di resistenza ohmica, derivante dalla presenza di gas nella regione anodica, con una configurazione poco influenzata dalla intensità stessa, una volta raggiunta una condizione praticamente stazionaria (a sufficiente distanza dall'EA).

L'ipotesi di un prevalente contributo ohmico, imputabile a ristagno di prodotti gassosi, trova conferma anche se si considera l'influenza che la

(4) Cioè dei tempi di rilassamento delle ripartizioni di cariche, alle quali, in sistemi del nostro tipo, è affidato il compito di sostenere il campo di « caduta ohmica ».

forma dell'anodo esercita sulle leggi di dipendenza dei contributi stessi e, pertanto, delle sovratensioni stesse: dal tempo, a pari d.d.c., e dalla d.d.c.

Gli anodi, ai quali corrispondono sovratensioni, che rapidamente si portano ad un valore tendenzialmente costante nel tempo, sono quelli (sferici; cilindrici; piani rivolti in alto), che permettono una agevole e continua evacuazione dei gas prodotti durante l'elettrolisi, con che anche la configurazione dei gas nella regione anodica di bagno diviene stazionaria. A questi anodi corrispondono anche minori contributi all'apertura. Per gli altri tipi di anodi (piani rivolti in basso e, specialmente, concavi), la cui forma favorisce il ristagno dei gas, che poi si liberano (a bolle) con discontinuità; la sovratensione oscilla ritmicamente, in relazione al prodursi delle bolle di gas, che crescono e si staccano; mentre anche i valori del salto di tensione sono variabili entro un ampio intervallo, a parità di ogni altra condizione.

In un primo intervallo di valori della d.d.c., la dispersione dei valori del salto di tensione all'apertura è praticamente proporzionale alla d.d.c.; mentre, oltre tali limiti, essa rimane pressoché costante. Nell'ordine di idee predetto, si può pensare che con gli elettrodi, per i quali il processo di sviluppo del gas assume carattere marcatamente discontinuo, oltre ad apparire le oscillazioni di sovratensione; si abbiano configurazioni del gas nella regione anodica, che, all'atto dell'interruzione della corrente, cioè della misura del contributo a rapida scomparsa alle sovratensioni apparenti, possono grandemente differire da caso a caso, giustificando la dispersione di valori del salto di tensione.

L'ipotesi anzidetta rende anche ragione: dell'influenza della d.d.c. sulla ampiezza e frequenza delle oscillazioni di tensione; nonché della maggiore loro ampiezza su anodo piano di Φ 11,3 mm, che su anodo pure piano, ma di Φ 8 mm.

Anche senza escludere un eventuale contributo di effetti dissipativi nello scambio di cariche alla superficie anodica alla sovratensione a rapida scomparsa, data la proporzionalità di questa all'intensità I di corrente, possiamo conglobare tale contributo e quello derivante dalla presenza di gas nella regione anodica, sotto forma di una «resistenza ohmica supplementare» ΔR , che porta la resistenza equivalente: dal valore ${}^R R^A$ valutabile in base alla geometria del sistema ed alla resistività del bagno, ad un valore ${}^R R^A + \Delta R$: (con $\Delta R = (7 \div 10) {}^R R^A$). Rileviamo inoltre che tale incremento è più forte nei bagni più poveri in Al_2O_3 (circostanza di notevole interesse anche ai fini delle indagini sui fenomeni di EA), nei quali il cospirare: della più elevata d.d.c. anodica (per la più efficace azione di schermo esercitata dai prodotti gassosi), con la povertà del bagno in Al_2O_3 , agevola il raggiungimento di d.d.c. limiti, rispetto ai donatori di ossigeno (che, qualunque ne sia l'effettiva natura, provengono sempre, in definitiva, da Al_2O_3).

La porzione, che diremo: «sovratensione residua», delle sovratensioni apparenti, la quale permane dopo la sottrazione dei contributi testé discussi (la cui somma potremo dire «tensione di caduta ohmica effettiva»), com-

prende quindi i termini: $\Delta\mathcal{E}_{\text{conc}}$ (cioè di polarizzazione di concentrazione) e $\Delta\mathcal{E}_{\text{el}}$, cioè la sovratensione nei processi elettrodi (5).

Una distinzione operativa tra i contributi di questi due tipi (ancora prima di un'ulteriore analisi delle diverse possibili voci del secondo) è attualmente basabile solo sull'esame delle leggi di dipendenza dal tempo della «sovratensione residua», dopo la circolazione di corrente.

Sembra ragionevole ammettere, in via di prima approssimazione, le ipotesi seguenti:

1) $\Delta\mathcal{E}_{\text{conc}}$ sia essenzialmente imputabile al deficit di donatori di ossigeno, nello strato limite anodico del bagno, rispetto alla composizione esistente nella regione a contatto con ER e che supporremo: corrispondente a quella iniziale (uniforme) del bagno;

2) la sovratensione nei processi elettrodi corrisponda ad un eccesso (rispetto all'equilibrio) del livello termodinamico dell'ossigeno, nella forma (che potrebbe essere: ionica od atomica, adsorbita, o di composto superficiale), che decide, nelle condizioni considerate, la tensione elettrodi (cioè: elettromotricamente attiva).

Secondo questa interpretazione «quasi termodinamica», alla sovratensione residua possiamo attribuire una espressione del tipo:

$$\Delta\mathcal{E}_r = \mathfrak{RT} \ln \left[\frac{(P_o^*)^A}{(P_o^*)_{\text{eq}}} \right] + \mathfrak{RT} \ln \left(\frac{c^R}{c^A} \right) \quad (6)$$

dove: P_o^* indica la fugacità di ossigeno decisiva per la tensione di elettrodo e c la concentrazione dei donatori di ossigeno, mentre con gli apici A ed R si indica che i valori si considerano rispettivamente alla superficie anodica, o nella posizione di ER.

Pertanto:

$$-\frac{d\Delta\mathcal{E}_r}{dt} = -\frac{\mathfrak{RT}}{(P_o^*)^A} \frac{d(P_o^*)^A}{dt} + \frac{\mathfrak{RT}}{c^A} \frac{dc^A}{dt}.$$

(5) Operativamente definibile, in linea di principio, quale tensione della catena, che l'elettrodo in istudio forma con un ER: isoelettrodi, piazzato a distanza trascurabile dal primo, a contatto con lo stesso bagno dell'elettrodo sotto corrente. È da rilevare che, considerando (come da noi effettuato in questa sede) la sovratensione nei processi elettrodi quale parte della sovratensione residua (a circuito aperto), si vengono implicitamente ad includere gli eventuali effetti dissipativi nello scambio di cariche nella parte della sovratensione apparente, che scompare pressoché istantaneamente all'atto dell'apertura del circuito; cioè in $\Delta\mathcal{E}_\Omega$. Pertanto, l'origine della nostra $\Delta\mathcal{E}_{\text{el}}$ è essenzialmente da ricercarsi negli effetti termodinamici degli scostamenti dall'equilibrio della configurazione chimica alla superficie elettrodi.

(6) A proposito della analoga discussione, che Holmes e Stern (ved. H. STERN, G. T. HOLMES, «J. Electrochem. Soc.», 105, 478 (1958)) dedicano ai fenomeni di spolarizzazione delle celle industriali, ci limitiamo in questa sede a rilevare (a parte considerazioni di carattere analitico) che non concordiamo con una impostazione basata sulla separata considerazione dei contributi delle due classi, che, a nostro avviso, viceversa, coesistono, in quanto le effettive curve di spolarizzazione dipendono dalle leggi di evoluzione temporale delle configurazioni chimiche, sia alla superficie elettrodi, sia nel bagno.

Supponiamo ora, sempre in via di ipotesi:

1) che la velocità, con la quale tende a stabilirsi il valore $(P_o^*)_{eq}$ di fugacità dell'ossigeno, sia esprimibile (almeno in un primo intervallo) nella forma:

$$-\frac{d(P_o^*)^A}{dt} = \varrho l (P_o^*)^A \quad (7)$$

mentre: 2) quella, con cui tende ad uniformarsi c , sia esprimibile con la:

$$\frac{dc^A}{dt} = \mathcal{H} (c^R - c^A) \quad (8).$$

Con le condizioni iniziali ⁽⁹⁾:

$$(c^A)_0 \equiv c^R - \Delta c_o \quad ; \quad (\Delta \mathcal{E}_r)_{t=0} \equiv \Delta \mathcal{E}_o,$$

otteniamo, per la velocità di spolarizzazione e per la variazione di tensione di elettrodo, le leggi temporali:

$$-\frac{d\Delta \mathcal{E}_r}{dt} = \varrho l \varrho l - \frac{\varrho \mathcal{H} k e^{-\mathcal{H}t}}{c^R + k e^{-\mathcal{H}t}} = \varrho l \varrho l + \frac{\varrho \mathcal{H} \Delta c_o e^{-\mathcal{H}t}}{c^R - \Delta c_o e^{-\mathcal{H}t}}$$

mentre: $\Delta \mathcal{E}_o - \Delta \mathcal{E}_r = \varrho l \varrho l t + \varrho l \ln \left\{ \frac{c^R - \Delta c_o e^{-\mathcal{H}t}}{c^R - \Delta c_o} \right\}.$

Poiché ϱl e \mathcal{H} hanno lo stesso ordine di grandezza; mentre è presumibile che praticamente si abbia: $\varrho l \gg \mathcal{H} \Delta c_o$, appare ammissibile ritenere che la variazione iniziale di $\Delta \mathcal{E}_r$, con legge lineare, in funzione di t , sia essenzialmente legata alla spolarizzazione per consumo dell'ossigeno attivo; seguita da un più graduale rilassamento della configurazione chimica: sia alla superficie elettrodica, sia nel bagno.

Ad orientarci sull'entità relativa delle due porzioni, ora considerate, della sovratensione residua, soccorrono i dati seguenti, che forniscono un limite inferiore per $\Delta \mathcal{E}_{el}$ e $\Delta \mathcal{E}_{conc}$, rispettivamente:

1) l'ampiezza della rapida variazione iniziale, interpretabile come parte di $\Delta \mathcal{E}_{el}$, è dell'ordine di: 230 mV, a 40 A/dm² (ved. Nota I);

2) l'influenza delle vibrazioni si traduce in una diminuzione di circa 60 ÷ 80 mV della parte più lentamente variabile nel tempo (ved. Nota I).

(7) Corrispondente, cioè, ad una cinetica del primo ordine rispetto all'ossigeno attivo (mentre le altre speci partecipanti alla reazione, in particolare il carbonio elettrodico, si suppongono in eccesso adeguato per poterne far assumere costante la massa attiva, in considerazioni orientative).

(8) In cui \mathcal{H} mette in conto i fattori (coefficiente di diffusione, spessore dello strato di diffusione, ecc.), da cui dipende la velocità di apporto diffusivo.

(9) Si suppone qui assunta l'origine dei tempi dopo circa 10⁻⁶ sec dall'interruzione della corrente; cioè ad un istante al quale si può ritenere completa la scomparsa dei contributi chimici; senza che, peraltro, si sia probabilmente avuto apprezzabile rilassamento della configurazione chimica del sistema (neppure alla superficie elettrodica, dove tale rilassamento può assumere velocità assai superiori che nel bagno).

Per concludere questa discussione (ancora preliminare) dei nostri risultati sperimentali, riteniamo necessario soffermarci su due aspetti del problema, inerenti rispettivamente:

1) all'influenza degli scostamenti dall'equilibrio della composizione dei gas svolti all'anodo;

2) al possibile intervento di fenomeni di inibizione elettrodica, in particolare, ad opera di composti fluorurati.

Su quest'ultimo punto ritorneremo nello studio, di prossima pubblicazione, sull'EA; e ci limiteremo, in questa sede, a rilevare che, nello schema « quasitermodinamico » qui adottato, astraendo da dettagliate ipotesi di meccanismo (e con riferimento a condizioni sufficientemente lontane da quelle di EA), un'influenza inibitrice del tipo precitato è una delle possibili cause (sulle quali non ci pronunciamo per ora) di eccesso del livello termodinamico effettivo dell'ossigeno elettromotoricamente attivo; mentre le sue eventuali conseguenze sugli effetti di dissipazione nello scambio di cariche alla superficie anodica, rientrano nel contributo al salto di tensione all'apertura.

Per quanto concerne il primo punto, osserviamo che, effettivamente, la composizione dei gas uscenti da una cella di produzione di alluminio si scosta dai valori del rapporto CO/CO_2 corrispondenti all'equilibrio nelle condizioni operative ⁽¹⁰⁾.

A tale scostamento corrispondono effetti di sovratensione: valutabili in $0,1 \div 0,15$ V, compresi, in base all'impostazione qui adottata, nella « sovratensione nei processi elettrodici », ed ancora ritenuti corrispondere ad un eccesso di livello termodinamico dell'ossigeno elettromotoricamente attivo.

CONCLUSIONI.

Le conclusioni delle esperienze e della discussione teorica esposte, si possono riassumere come segue.

1) Grazie ai recenti nostri progressi di tecnica sperimentale, è risultato possibile pervenire ad una precisazione delle più essenziali leggi fenomenologiche degli effetti di sovratensione anodica nelle celle per la produzione di alluminio.

2) Sono risultati operativamente distinguibili, nelle sovratensioni apparenti, contributi:

a) di caduta ohmica, del tipo: sia valutabile in base alla geometria del sistema ed alla resistività del bagno, sia legato alla interferenza delle masse gassose nella regione anodica;

b) di polarizzazione di concentrazione;

c) di reazioni elettrodiche.

(10) Non mancano addirittura motivi per ritenere che, in assenza di processi secondari di ossidazione delle cosiddette « nebbie » di formazione catodica, la composizione dei gas anodici corrisponderebbe praticamente a CO_2 . Le condizioni delle nostre esperienze si possono ritenere vicine a queste; per cui il bilancio di materie corrisponde sostanzialmente alla liberazione di CO_2 .