

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА
(ИХТЭМС КНЦ РАН)

С. А. Кузнецов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ



Апатиты
Издательство ФИЦ КНЦ РАН
2023

УДК 541.135
ББК 35.79 (24.427.17)
К89

Печатается по решению Редакционного совета по книжным изданиям
ФИЦ КНЦ РАН

Рецензенты:

В. Н. Нараев — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
технологии неорганических веществ Санкт-Петербургского государственного
Технологического института (Технического университета);

Е. В. Никитина — кандидат химических наук, доцент, старший научный
сотрудник лаборатории коррозии Института высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

Кузнецов, Сергей Александрович.

К89 Электрохимические исследования химических реакций в солевых расплавах :
монография / С. А. Кузнецов. — Апатиты : Издательство ФИЦ КНЦ РАН, 2023. —
166 с. : ил.

ISBN 978-5-91137-511-9

В монографии рассмотрены электрохимические методы исследования химических реакций в солевых расплавах, а именно реакций металл — соль, диспропорционирования, каталитического саморастворения, конкурирующего комплексообразования, полимеризации и кластерообразования. Изучены методы предотвращения протекания химических реакций, осложняющих процесс электролиза. Представлены результаты синтеза функциональных материалов с использованием химических реакций, описано их влияние на процессы электролитического получения тугоплавких металлов.

Книга предназначена для аспирантов, научных работников и специалистов в области высокотемпературной физической химии и электрохимии, получения редких тугоплавких металлов и создания новых функциональных материалов.

УДК 541.135
ББК 35.79 (24.427.17)

Фото на обложке: www.zastavki.com/rus/Nature/Volcanoes/wallpaper-44912.htm

Научное издание

Редактор Е. Н. Еремеева

Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано в печать 26.12.2023. Формат бумаги 70 × 108 1/16.

Усл. печ. л. 14,53. Заказ № 87. Тираж 500 экз.

Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН».
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14.

ISBN 978-5-91137-511-9
doi:10.37614/978.5.91137.511.9

© Кузнецов С. А., 2023
© ИХТЭМС КНЦ РАН, 2023
© ФИЦ КНЦ РАН, 2023

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL RESEARCH CENTRE “KOLA SCIENCE CENTRE
OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES”

TANANAEV INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF RARE ELEMENTS AND MINERAL RAW MATERIALS

S. A. Kuznetsov

**ELECTROCHEMICAL STUDIES
OF CHEMICAL REACTIONS IN MOLTEN SALTS**



Apatity
Publishing House of FRC KSC RAS
2023

UDC 541.135
BBC 35.79 (24.427.17)
K96

Published by the decision of the Editorial Council of FRC KSC RAS

Reviewers:

V. N. Naraev — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Technology of Inorganic Substances, St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University);
E. V. Nikitina — PhD (Chem.), Assistant Professor, Senior Researcher of Corrosion Laboratory, Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS

Kuznetsov, Sergey.

K96 Electrochemical studies of chemical reactions in molten salts : monograph / S. A. Kuznetsov. — Apatity : Publishing House of FRC KSC RAS, 2023. — 166 p.

ISBN 978-5-91137-511-9

The tutorial discusses electrochemical methods for studying chemical reactions in molten salts, namely: metal-salt reactions, disproportionation, catalytic self-dissolution, competing complexation, polymerization and clustering. Methods for preventing the occurrence of chemical reactions that complicate the electrolysis process are considered. The results of the synthesis of functional materials using chemical reactions and their influence on the processes of electrolytic production of refractory metals are presented.

The book is intended for graduate students, reseaches and specialists in the field of high temperatures physical chemistry and electrochemistry, the production of rare refractory metals and the creation of new fuctional materials.

UDC 541.135
BBC 35.79 (24.427.17)

ISBN 978-5-91137-511-9
doi:10.37614/978.5.91137.511.9

© Kuznetsov S. A., 2023
© Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, 2023
© Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ СИМВОЛЫ.....	8
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	9
ВВЕДЕНИЕ.....	10
Глава 1. МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА.....	12
1.1. Методы электрохимических исследований и аппаратура.....	12
1.1.1. Выбор материала электродов и отдельных элементов электрохимической ячейки.....	12
1.1.2. Конструкция электрохимической установки.....	12
1.1.3. Аппаратура для электроосаждения покрытий и порошков тугоплавких металлов.....	14
1.2. Подготовка исходных солей.....	15
1.2.1. Подготовка галогенидов щелочных металлов.....	15
1.2.2. Подготовка солей тугоплавких металлов.....	15
Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛ — СОЛЬ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКИЕ ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ.....	17
2.1. Определение констант равновесия реакций металл — соль в солевых расплавах по данным метода линейной вольтамперометрии.....	17
2.1.1. Вывод расчетных формул.....	19
Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КОМПЛЕКСОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СТАНДАРТНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА.....	30
3.1. Определение коэффициентов диффузии в случае обратимого процесса с образованием растворимого продукта на примере коэффициентов диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах.....	30
3.1.1. Циклическая вольтамперометрия.....	30
3.1.2. Хронопотенциометрия.....	33
3.1.3. Хроноамперометрия.....	35
3.1.4. Влияние первой координационной сферы на коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV).....	36
3.2. Определение коэффициентов диффузии в случае обратимого процесса с образованием нерастворимого продукта на примере коэффициентов диффузии комплексов Re(III) в хлоридах щелочных металлов.....	38
3.3. Определение коэффициентов диффузии в случае необратимого процесса — коэффициенты диффузии комплексов Hf(II) в расплаве NaCl-KCl.....	41
3.4. Расчетные методы определения коэффициентов диффузии на примере комплексов гафния.....	45

3.5.	Коэффициенты диффузии хлоридных и фторидных комплексов тугоплавких металлов в эквимолярной смеси NaCl-KCl.....	50
3.6.	Определение стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимого процесса — случай образования растворимого продукта на примере электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III).....	52
3.7.	Определение констант скорости переноса заряда для квазиобратимого и необратимого процессов — случай образования нерастворимого продукта на примере редокс-пары Hf(II)/Hf.....	55
Глава 4.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ МЕТАЛЛ — СОЛЬ И РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ.....	57
4.1.	Экспериментальное определение констант равновесия металл — соль и термодинамических характеристик образования соединений из элементов.....	57
4.2.	Экспериментальное определение констант равновесия реакций замещения.....	68
4.3.	Взаимодействие ниобия со своими оксифторидными комплексами на фоне расплава NaCl-KCl.....	70
Глава 5.	РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, КЛАСТЕРОБРАЗОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ.....	75
5.1.	Реакции диспропорционирования.....	75
5.2.	Реакции конкурирующего комплексобразования.....	86
5.3.	Реакции кластерообразования.....	90
5.4.	Реакции полимеризации в солевых расплавах.....	96
Глава 6.	БЕСТОКОВЫЙ ПЕРЕНОС РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ.....	97
6.1.	Бестоковый перенос тугоплавких металлов, сопровождающийся сплавообразованием.....	97
6.2.	Каталитическое саморастворение меди в расплаве NaCl – KCl, содержащем комплексы редких тугоплавких металлов.....	99
Глава 7.	НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ.....	108
7.1.	Нанесение покрытий тугоплавких металлов на стеклокерамические оболочки для горячего изостатического прессования.....	108
7.2.	Получение тонкопленочных покрытий карбидов тугоплавких металлов.....	117
7.3.	Синтез покрытий из карбидов тугоплавких металлов на углеродных волокнах.....	120
7.4.	Химические реакции при электрохимическом синтезе карбида тантала.....	124

Глава 8. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ.....	127
8.1 Химические реакции в солевых расплавах при электроосаждении гафниевых покрытий.....	127
8.1.1. Реакции диспропорционирования при электроосаждении гафниевых покрытий из хлоридно-фторидных расплавов.....	127
8.1.2. Электроосаждение гафниевых покрытий из хлоридно-фторидных расплавов на стальную и графитовую подложки.....	129
8.1.3. Реакции диспропорционирования и конпропорционирования при электроосаждении гафния из хлоридных расплавов.....	130
8.1.4. Химические реакции и микропассивирование гафниевых покрытий.....	134
8.2. Химические реакции при электролитическом получении порошков ниобия.....	140
8.2.1. Электролиз хлоридно-фторониобатных расплавов.....	140
8.2.2. Влияние плотности тока и концентрации K_2NbF_7 на выход по току при электролизе $KCl - K_2NbF_7$	140
8.2.3. Влияние состава электролита и температуры на выход по току ниобия.....	142
8.2.4. Влияние состава электролита и условий электролиза на гранулометрический состав порошков ниобия.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	147
ЛИТЕРАТУРА.....	149

ОСНОВНЫЕ СИМВОЛЫ

Me^{n+} и Me^{m+} — катионы металла (Me) в высшей (n^+) и низшей (m^+) валентности
 a — активность катионов в расплаве
 f — коэффициент активности металла в жидкометаллическом катоде
 $D_{\text{Me}^{n+}}$ и $D_{\text{Me}^{m+}}$ — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм в расплаве
 C — концентрация
 N — концентрация в мольных долях
 I — ток
 I_n — ток пика
 I^K — катодный ток
 I^A — анодный ток
 I_d — предельный диффузионный ток
 i_0 — ток обмена
 $i_{\text{корр.}}$ — ток коррозии
 E — потенциал
 E° — стандартный потенциал
 $E_{1/2}$ — потенциал полуволны
 $E_{\text{п}}$ — потенциал пика
 $E_{\text{п}/2}$ — потенциал полупика
 E^* — условный стандартный потенциал
 $E_{\text{ст.}}$ — стационарный потенциал
 n — число электронов, участвующих в процессе
 K_s — стандартная константа скорости переноса заряда
 ΔU — энергия активации
 $\gamma_{\text{Me}^{n+}}$ и $\gamma_{\text{Me}^{m+}}$ — коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм в расплаве
 δ — толщина диффузионного слоя
 α — коэффициент переноса катодного процесса
 β — коэффициент переноса анодного процесса
 v — скорость поляризации
 τ — переходное время в хронопотенциометрии
 t — время

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ЛВА — линейная вольтамперометрия
ЦВА — циклическая вольтамперометрия
ХП — хронопотенциометрия
ХА — хроноамперометрия
ЭИС — электрохимическая импеданс-спектроскопия
МВВ — реакция межвалентного взаимодействия
КПП — реакция конпропорционирования
ДПП — реакция диспропорционирования
ГИП — горячее изостатическое прессование
ЭДС — электродвижущая сила
ИХТРЭМС КНЦ РАН — Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра
Российской академии наук
ЭХАЧ — электрохимически активные частицы
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Во многих случаях солевые расплавы являются единственной средой для осуществления ряда электрохимических процессов, например, для получения электролизом щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, ванадия, редкоземельных металлов и др., которое часто сопровождается химическими реакциями. Так, например, протекание реакций металл — соль приводит к потерям металла, уменьшению выхода по току, но, с другой стороны, способствует планарному росту покрытий. Реакции диспропорционирования при получении металлов ведут к образованию металлических пленок на поверхности расплава и уменьшению выхода по току, но эти же реакции могут быть использованы для синтеза функциональных материалов. В монографии Ю. К. Делимарского («Химия ионных расплавов». Киев: Наукова думка, 1980) химические реакции в солевых расплавах были подразделены на следующие группы: взаимодействие металлов с соевыми расплавами; взаимодействие окислов с соевыми расплавами; термическая диссоциация ионных расплавов; комплексообразование в ионных расплавах; различные неорганические реакции в расплавах; органические реакции в ионных расплавах.

Следует отметить монографию Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенова и Н. И. Шурова («Взаимодействие металлов в ионных расплавах». М.: Наука: 1991), в которой систематизирован обширный материал по взаимодействию металлов в ионных расплавах и описан процесс бестокового переноса металлов их ионами в расплавленных средах.

К сожалению, в последнее время исследованию химических реакций, сопровождающих получение металлов в солевых расплавах, не уделялось должного внимания. За исключением вышеупомянутых книг как в России, так и за рубежом нет монографий, посвященных химическим реакциям в расплавленных солях, также нет монографий, обобщающих исследования химических реакций электрохимическими методами. Цель предлагаемой книги — восполнить имеющийся пробел.

Данная монография является первой, где описан предложенный автором подход определения термодинамических характеристик (условных стандартных потенциалов, констант равновесия металл — соль, образования соединений из элементов) по данным транзитных (скоротечных) — или, другими словами, нестационарных — электрохимических методов. Данный подход на начальном этапе вызвал обсуждение возможности определения равновесных термодинамических характеристик нестационарными электрохимическими методами, при использовании которых отсутствует устойчивое квазиравновесное распределение концентрации между электродом и электролитом. Дальнейшие исследования показали состоятельность и преимущества транзитных методов при определении термодинамических характеристик соевых расплавленных систем. Авторский подход получил признание и широко используется учеными из многих стран мира. Он является особенно продуктивным при изучении расплавов, содержащих актиниды, время исследования которых может быть ограничено из-за высокой радиоактивности.

В книге рассмотрены электрохимические методы исследования химических реакций в солевых расплавах, а именно: металл — соль, замещения, диспропорционирования, каталитического саморастворения, конкурирующего комплексообразования, полимеризации и кластерообразования. Проанализированы методы предотвращения протекания химических реакций, осложняющих процесс электролиза редких тугоплавких металлов. Приведены результаты синтеза функциональных материалов с использованием химических реакций.

Представленный материал в целом отражает круг интересов автора и не претендует на всеобъемлющий анализ этой области исследований.

Автор надеется, что выход в свет данной книги будет способствовать более широкому применению электрохимических методов для исследования солевых расплавов и использованию расплавов в практике.

Автор признателен профессору, доктору химических наук В. Н. Нараеву и доценту, кандидату химических наук Е. В. Никитиной за рекомендации при подготовке рукописи к изданию. Автор благодарит Н. А. Соболеву за помощь в оформлении рисунков.

Глава 1. МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Методы электрохимических исследований и аппаратура

Представленные экспериментальные результаты исследования солевых расплавов получены с применением широкого комплекса электрохимических методов: линейной вольтамперометрии (ЛВА), циклической вольтамперометрии (ЦВА), хронопотенциометрии (ХП), хроноамперометрии (ХА) и электрохимической импеданс-спектроскопии (ЭИС). Теоретические основы этих методов и особенности применения расчетных уравнений изложены в ряде монографий и статей [1–18].

1.1.1. Выбор материала электродов и отдельных элементов электрохимической ячейки

Для достижения достоверных и воспроизводимых результатов необходим правильный выбор материалов для элементов ячейки. Термостойкое стекло и кварц не могут быть использованы при исследовании хлоридно-фторидных или фторидных расплавов.

В качестве контейнера для расплава применялся тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000. Перед началом эксперимента его травили в смеси плавиковой и азотной концентрированных кислот в соотношении 3 : 1 соответственно. Затем тигель промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали в печи при температуре 473–673 К с одновременным вакуумированием. Стальную реторту подвергали механической очистке для удаления окалины, возгонов солей предыдущих экспериментов и продуктов их взаимодействия с материалом реторты, а затем при необходимости ее внутреннюю поверхность травили смесью азотной и плавиковой кислот. Далее реторту промывали, просушивали в токе сжатого воздуха, протирали ацетоном и просушивали с нагреванием до 353–363 К.

Представления о сплавообразовании с индикаторным электродом в процессе катодного разряда ионов металла изложены в работах [19–23]. Поэтому необходима тщательность при выборе материала электрода, особенно при температурах расплава выше 773–873 К. Некоторые электроды могут вступать во взаимодействие с компонентами расплава, восстанавливая ионы исследуемого металла до более низких степеней окисления, или могут образовывать соединения с компонентами расплава (окисление, коррозия), в связи с чем потенциал электрода меняется. Необходимо учитывать возможность образования карбидов исследуемого металла на индикаторном электроде из стеклоуглерода [21; 24].

1.1.2. Конструкция электрохимической установки

Электрохимическая ячейка (рис. 1.1), представляющая собой герметичную толстостенную реторту из нержавеющей стали марки Х18Н10Т (1), помещалась в силитовую печь (2). Заданная температура в ячейке поддерживалась с точностью ± 1 К при помощи регулятора «Термодат 17Е3» и контролировалась термопарой (3). В качестве контейнера для расплава (4) использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000 (5), он же являлся вспомогательным

электродом. Тигель помещался внутрь стальной реторты с рубашкой водяного охлаждения (6). Электрохимические кривые регистрировали на рабочем электроде (молибден, вольфрам, платина, серебро, стеклоуглерод СУ-2000) диаметром 1–2 мм (7) относительно электрода сравнения или квазиэлектрода сравнения из платины и стеклоуглерода (8). В качестве электрода сравнения использовали полуэлементы:

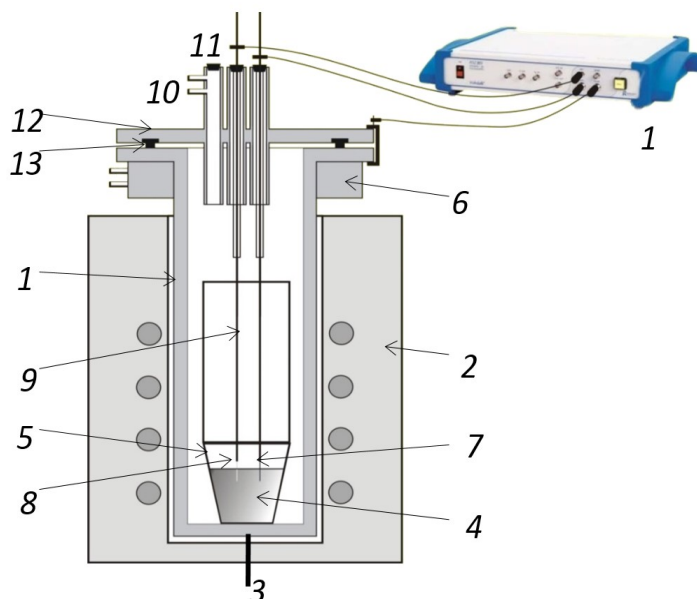
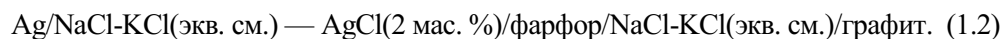


Рис. 1.1. Принципиальная схема электрохимической ячейки (обозначения в тексте)

Использование полуэлемента (1.1) позволяет надежно измерять значения потенциалов в большинстве хлоридных расплавов, однако длительное его нахождение в хлоридно-фторидных расплавах приводит к изменению их состава из-за коррозии фарфора. К использованию полуэлемента (1.2) в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих поливалентные металлы, следует относиться с известной осторожностью. Поскольку графитовая диафрагма обладает электронной проводимостью, то на ней устанавливается окислительно-восстановительный потенциал системы. Поэтому даже в хлоридно-фторидных расплавах использование полуэлемента (1.1) (электрод сравнения находится над расплавом и имеет ту же температуру, что и расплав), помещенного в расплав на короткое время измерений, является более предпочтительным, чем использование полуэлемента (1.2) [23; 25–27].

Электродвижущая сила (ЭДС) полуэлемента (1.1) относительно хлорного электрода сравнения описывается уравнением [25]:

$$E = -1.111 - 1.31 \cdot 10^{-4} T \pm 0.001 \text{ В}. \quad (1.3)$$

Электроды прикреплялись к молибденовым токоподводам (9). Металлические электроды полировали до зеркального блеска. При такой подготовке поверхности истинную площадь рабочей поверхности электрода можно считать равной площади геометрической поверхности, так как размеры шероховатостей в этом случае получаются много меньше толщины диффузионного слоя. Ячейка вакуумировалась до остаточного давления 0.66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до нужной температуры с помощью вакуумной системы, включающей в себя пластинчато-роторный насос 2НВР-5ДМ, и заполнялась очищенным и осушенным инертным газом (аргоном) через отверстие (10), после чего расплавляли электролит. Очистка проводилась с помощью прибора для очистки газов ПГ, обеспечивающей получение газов чистотой $1 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ по Н₂O и $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ по O₂ с последующим пропусканием через слой титановой губки, нагретой до 973–1023 К.

Добавки в электролит вводили через специальное отверстие (11) в крышке реторты (12), соединенной со стальной ретортой через уплотнение из вакуумной резины (13).

Для электрохимических исследований использовали динамическую электрохимическую лабораторию “VoltaLab-40 PGZ301” (14) с программным обеспечением “VoltaMaster-4” (версия б). Эксперименты проводились в интервале температур 973–1223 К.

Механизм и кинетика электродных процессов изучались в основном методами ЛВА, ЦВА и полярографии на стационарных твердых электродах.

1.1.3. Аппаратура для электроосаждения покрытий и порошков тугоплавких металлов

Аппаратура для электроосаждения покрытий и порошков достаточно традиционна, поэтому очень кратко остановимся на ее описании. При электроосаждении покрытий использовался герметичный электролизер, изготовленный из нержавеющей стали Х18Н9Т. Шлюзовое устройство позволяло заменять катоды без нарушения инертной атмосферы над расплавом [28]. В качестве контейнера при электроосаждении покрытий гафния использовался молибденовый тигель, стенки и дно которого были футерованы металлическим гафнием, служившим анодом [28; 29], а при получении ниобиевых покрытий — либо ниобиевый стакан, либо молибденовый или никелевый контейнер, футерованный листовым ниобием [30; 31].

При получении металлических порошков ниобия использовался электролизер на силу постоянного тока до 30 А, представляющий собой герметичную реторту из нержавеющей стали, футерованную изнутри плотным графитом и снабженную жидкостным затвором для выхода анодных газов. Реторта обогревалась электропечью с силитовыми нагревателями. Электролит массой 1.2–1.5 кг наплавлялся в тигле из стеклоуглерода марки СУ-2000, который служил анодом [32].

При проведении укрупненно-лабораторных испытаний по получению порошков ниобия использовался герметичный гарнисажный электролизер с затвором на силу тока до 400 А.

1.2. Подготовка исходных солей

1.2.1. Подготовка галогенидов щелочных металлов

В настоящей работе использовали хлориды марок «хч», «чда» (NaCl, KCl) и квалификации «осч» (NaF). Содержание примесных катионов в этих реактивах весьма незначительно, и оно не препятствует проведению электрохимических исследований. В то же время концентрация примесей анионов, в первую очередь кислородсодержащих примесей, значительно выше. В солях марки «осч» в больших количествах присутствует углерод из-за использования в процессах очистки органических комплексобразователей. Удаление этой механической примеси путем декантации или фильтрации через графитоволоконную ткань не дало удовлетворительных результатов. Лучшим способом удаления мелкодисперсного углерода оказалась прокалка размолотых солей на воздухе ниже температуры плавления в течение нескольких часов. Последующая перекристаллизация из водного раствора и сушка при температуре не выше 373 К обеспечивали получение солей нужного качества. Анализ литературных данных [33–35] по получению галогенидов высокой степени чистоты, в том числе и по анионным примесям, позволил остановиться на методике подготовки солей, которая характеризуется следующими основными операциями: перекристаллизация товарных продуктов, их сушка с последующей двойной перекристаллизацией из расплава индивидуальных галогенидов. Галогениды щелочных металлов помещались в стеклографитовый контейнер электрохимической ячейки. В ней фоновый электролит готовили ступенчатым нагревом в вакууме (0.66 Па) до температуры на 50–70 К ниже температуры плавления, после чего ячейка заполнялась аргоном, температура поднималась до рабочей, при которой расплав выдерживался определенное время, необходимое для стабилизации температуры.

Фторид натрия очищался двойной перекристаллизацией из расплава; NaF сушился при температуре 673–773 К в вакууме, затем нагревался до температуры на 50 К выше точки плавления, выдерживался при этой температуре в течение нескольких часов и затем медленно охлаждался со скоростью 3–4 градуса в минуту до температуры на 50 К ниже точки плавления. После затвердевания соль переносили при 393 К в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой (содержание O_2 и $H_2O \leq 2$ ppm), в боксе механически удаляли загрязнения [28].

Качество приготовленных солей (наличие кислородсодержащих примесей) контролировалось съемкой циклических вольтамперных кривых на стеклоуглеродном электроде [35].

1.2.2. Подготовка солей тугоплавких металлов

Методы получения галогенидов или комплексных галогенидов редких металлов описаны в специальной литературе [36–38]. Большинство из них взаимодействует с воздухом и влагой, особенно активно идет процесс пирогидролиза с образованием оксидов или оксигалогенидов, обладающих определенной растворимостью в расплавах. Поэтому перед их использованием необходимо методами физико-химического анализа, в первую очередь методом инфракрасной спектроскопии, убедиться в отсутствии кислородсодержащих примесей.

Гептафторониобат и гептафторотанталат калия готовили перекристаллизацией из растворов плавиковой кислоты высокочистых комплексных солей производства опытного цеха ИХТРЭМС КНЦ РАН с последующей промывкой этиловым спиртом и сушкой в вакуумном шкафу при 383–393 К.

Пентахлорид ниобия получали хлорированием порошков ниобия высокой чистоты в токе сухого хлора [36].

Соли рения и иридия получали непосредственно хлорированием металлов чистотой не менее 99.9 мас. % в солевых расплавах галогенидов щелочных металлов.

Гексафтортитанат калия марки «ч» растворяли в горячей воде (363–373 К), пропускали через горячий фильтр и охлаждали. Полученные кристаллы K_2TiF_6 сушили в вакууме при 363 К в течение 24 ч, а затем при 423 К — 6 ч [39].

При изучении электрохимического поведения и получении порошков гафния использовали соли K_2HfF_6 и $HfCl_4$. К настоящему времени гексафторогафнат калия отечественной промышленностью не выпускается. Известно, что растворы гексафторогафнатов могут быть получены обработкой гидроокисей, гидрооксифторидов или тетрафторида гафния смесью плавиковой кислоты и фторидов щелочных металлов [40–44].

В настоящей работе для получения K_2HfF_6 использовалась обработка тетрахлорида гафния марки «хч» или металлического гафния марки ГФИ-1 плавиковой кислотой и фторидом калия.

Для получения K_2HfF_6 ~100 г тетрахлорида гафния растворяли в 1 л HF (1 : 1) марки «осч». Раствор подогревали до полного растворения $HfCl_4$ и отфильтровывали. Затем вводили расчетное количество (~60 г) соли $KF \cdot 2H_2O$ марки «хч», тщательно перемешивали, упаривали до появления кристаллов соли, давали отстояться. Раствор отфильтровывали на нутч-фильтре [28].

Кристаллооптический анализ выделенных фаз проводился иммерсионным методом. Для термического анализа использовались приборы НТР-62М и ПТР-100М с Pt-Pt/Rh-термопарами. Точность измерения температуры ± 5 К; скорость нагрева 10 град/мин. Исследуемые соли помещались в платиновые тигли, эталоном служила прокаленная смесь оксида алюминия. Потерю массы образцов определяли на торсионных весах ВТ-1000. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне частот 400–3600 cm^{-1} . Образцы для съемок готовили прессованием таблеток исследуемого вещества с бромистым калием. Рентгенографический анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2. Химический анализ выполняли по стандартным методикам.

Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛ — СОЛЬ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКИЕ ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

2.1. Определение констант равновесия реакций металл — соль в солевых расплавах по данным метода линейной вольтамперометрии

Исследование реакций металл — соль (межвалентного взаимодействия, конпропорционирования) имеет большое практическое и научное значение как для практики электролиза поливалентных металлов из солевых расплавов, так и для изучения электрохимических свойств соединений переходных металлов низшей валентности, применяющихся при проведении процессов электролитического рафинирования в расплавах. Реакции металл — соль оказывают существенное влияние на выход по току при электролизе расплавов, так как образование промежуточных катионов низшей валентности, их диффузия в анолит к аноду приводят к большим потерям электроэнергии, за счет чего падает важный технологический показатель — выход по току металла.

В расплавленных солевых электролитах при высоких температурах в равновесии с металлами часто сосуществуют их ионы нескольких степеней окисления. Это затрудняет определение стандартных потенциалов из измеряемых на опыте электродвижущих сил. В методе ЭДС [45] в расчет принимается лишь пара преобладающих в равновесии с металлом ионов, а концентрацией остальных пренебрегают. Однако метод не предлагает ни способа однозначного выбора преобладающей пары ионов, ни пути определения количества валентных форм, находящихся в равновесии. Это вызывает необходимость разработки новых, более прямых методов идентификации валентных форм в солевых расплавах, что важно при изучении электролитов, содержащих ионы поливалентных металлов.

В настоящее время в практике электрохимических исследований расплавленных солевых систем для расчета констант реакций межвалентного взаимодействия применяется в основном один метод — метод измерения электродвижущих сил химических цепей образования, вытеснения, концентрационных, концентрационных амальгамных [45]. Отличающийся высокой точностью измерения ($\pm 1\text{ мВ}$) метод ЭДС имеет и ряд недостатков, главными из которых являются:

— необходимость в полуячейке электрода сравнения и неэлектроннопроводящей диафрагме для нее, что вносит неопределенность в измеряемую ЭДС, так как диффузионный потенциал, возникающий на диафрагме, не всегда удается оценить достаточно надежно расчетным или практическим путем, особые трудности возникают при использовании разноанионных или разнокатионных электролитов;

— как правило, используются расплавы, в которых в равновесии с металлическим электродом находятся катионы разных валентностей, и для установления равновесия некоторых реакций необходимо длительное время, иногда несколько десятков часов;

— метод ЭДС не позволяет определять значения константы равновесия (K) реакций, для которых $10^{-5} > K > 1$ [45]. Так, на этот недостаток обращено внимание в ряде работ [46; 47].

Методы полярографии со стационарным электродом и ЛВА открывают новые (как будет показано далее) возможности при исследовании реакций межвалентного взаимодействия (конпропорционирования (КПП)) или обратных им реакций диспропорционирования (ДПП), особенно при расчете констант равновесия этих реакций [48; 49].

Достоинствами предлагаемой методики являются:

— простота конструкции ячейки для электрохимических исследований, так как метод не требует применения электрода сравнения;

— исследуемый расплав содержит ионы только высшей валентности, измерения не осложняются реакциями ДПП. Не исключается и использование расплавов, в которых катионы низшей валентности находятся в равновесии с катионами высшей валентности и металлом, если по каким-либо причинам нельзя получить расплав, содержащий катионы высшей валентности (например, в случае их высокой летучести);

— исключается влияние диффузионных потенциалов, что характерно для ячеек с электродами сравнения сложной конструкции, например, хлорный электрод сравнения и др.;

— методика эксперимента не требует длительной выдержки во времени, что важно для систем, в которых процесс установления равновесия длителен во времени;

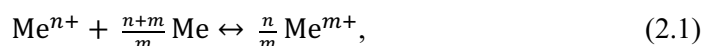
— метод позволяет определять константы равновесия со значениями $K > 1$.

Распространено мнение, что при измерении потенциалов для изучения равновесий химических реакций полярография на твердых электродах и ЛВА заметно уступают методу ЭДС. Однако с этим мнением согласиться нельзя, так как каждый из них имеет и преимущества, и недостатки. Действительно, точность измерения потенциалов в потенциометрическом методе выше, однако это преимущество не так велико, учитывая, что во многих случаях трудно полностью устранить искажающее влияние диффузионного скачка потенциала. Другое преимущество потенциометрического метода, свободного, в отличие от полярографии, от погрешностей, связанных со значительной адсорбцией реагирующих компонентов, для расплавов не имеет принципиального значения, где случаи разряда ионов с адсорбцией очень редки и характерны в основном для температуры не выше 773 К [50–53]. В то же время, по сравнению с полярографией и ЛВА, метод ЭДС, кроме выше перечисленных недостатков, имеет еще и следующие. Во-первых, надежное потенциометрическое изучение равновесия химических реакций возможно только при обратимом электродном процессе, в то же время в полярографии [54] и вольтамперометрии [55] с этой целью успешно используются и необратимые процессы. Во-вторых, обратимость электродного процесса в потенциометрии резко нарушается с уменьшением концентрации исследуемого компонента. Возможность же применения в полярографии более низких концентраций при сохранении обратимости, особенно при изучении равновесия комплексообразования, облегчает создание необходимого избытка второго компонента (лиганда) в широком интервале концентраций, при этом максимально сохраняется постоянство природы и ионной силы электролита [56].

2.1.1. Вывод расчетных формул

Ряд катионов переходных металлов в расплавленных солях восстанавливается в две и более последовательные стадии. Ограничимся рассмотрением двухстадийных процессов, характерных, например, для ионов гафния, ниобия, хрома, рения, иридия, тантала, титана, циркония и др., в хлоридных, фторидных и смешанных хлоридно-фторидных расплавах.

В общем виде реакцию межвалентного взаимодействия можно записать:



где Me^{n+} и Me^{m+} — катионы металла соответственно высшей (n^+) и низшей (m^+) валентностей.

Если металлический электрод обменивается с электролитом ионами разных валентностей, Me^{n+} и Me^{m+} , то есть когда на нем идут параллельные реакции:



то его равновесный потенциал должен удовлетворять равенству:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{mF} \ln a_{\text{Me}^{m+}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} = \\ &= E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^0 + \frac{RT}{(m-n)F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}^{m+}}}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где E^0 — стандартные потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных систем; a — активности соответствующих катионов в расплаве.

Равновесные соотношения активностей ионов низшей и высшей валентностей определяются константой равновесия реакции [45]:

$$K = \frac{(a_{\text{Me}^{m+}})^{n/m}}{a_{\text{Me}^{n+}}} \quad (2.4)$$

или в логарифмическом виде с учетом (2.3):

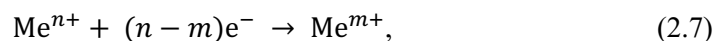
$$\ln K = \ln \frac{(a_{\text{Me}^{m+}})^{n/m}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \frac{mnF}{RT} (E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0). \quad (2.5)$$

Переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\lg K = \frac{mn}{1.984 \cdot 10^{-4} T} (E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0). \quad (2.6)$$

Таким образом, для расчета константы равновесия по методу ЭДС [45] необходимо определить разность стандартных или условных стандартных потенциалов окислительно-восстановительных потенциалов высшей и низшей валентностей.

Если восстановление катионов высшей валентности Me^{n+} до металла протекает в две последовательные стадии с образованием катионов промежуточной низшей валентности Me^{m+} по реакциям:



тогда полярографические поляризационные кривые расплава, содержащего катионы высшей валентности, будут иметь вид, аналогичный приведенным на рис. 2.1. Причем первой стадии восстановления соответствует потенциал полувольты $E_{1/2}^I$ и потенциал пика E_{Π}^I , соответственно для второй стадии — $E_{1/2}^{II}$ и E_{Π}^{II} .

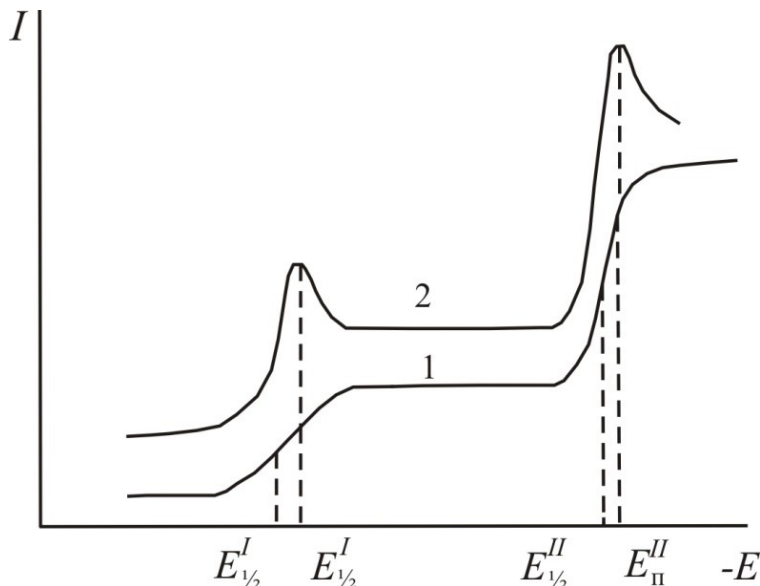


Рис. 2.1. Схематическое изображение полярографических (полярография со стационарными электродами (1), ЛВА (2)) вольтамперных кривых двухстадийных процессов восстановления поливалентных металлов

Случай I

Рассмотрим сначала случай, когда обе стадии обратимы, причем первая соответствует образованию растворимой в расплаве восстановленной формы, а вторая — образованию на катоде металлического осадка. Необходимо отметить, что этот случай мы наиболее часто встречаем на практике.

В соответствии с теорией вольтамперометрии и полярографии со стационарными электродами для первой стадии электровосстановления между потенциалом пика и потенциалом полувольты существует следующая зависимость [14]

$$E_{\Pi}^I = E_{1/2}^I - 1.11 \frac{RT}{(n-m)F}, \quad (2.9)$$

где

$$E_{1/2}^I = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^o - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{Me}^{n+}}}{D_{\text{Me}^{m+}}}} + \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{\gamma_{\text{Me}^{n+}}}{\gamma_{\text{Me}^{m+}}}, \quad (2.10)$$

$D_{\text{Me}^{n+}}$ и $D_{\text{Me}^{m+}}$ — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм, $\gamma_{\text{Me}^{n+}}$ и $\gamma_{\text{Me}^{m+}}$ — коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм.

В солевых расплавах в области концентраций металлов с мольной долей N не выше $(3 - 5) \cdot 10^{-2}$ коэффициенты активности остаются постоянными, и их можно вводить в величины условных стандартных потенциалов [45]:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^0 + \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{\gamma_{\text{Me}^{n+}}}{\gamma_{\text{Me}^{m+}}}. \quad (2.11)$$

Тогда уравнение (2.9) будет выглядеть следующим образом:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* = E_{\text{II}}^I + 1.11 \frac{RT}{(n-m)F} + \frac{RT}{(n-m)F} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{Me}^{n+}}}{D_{\text{Me}^{m+}}}}. \quad (2.12)$$

Довольно часто [57] можно приближенно считать, что $\sqrt{\frac{D_{\text{Me}^{n+}}}{D_{\text{Me}^{m+}}}} \approx 1$, поэтому $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* \approx E_{1/2}^I$. В этом случае условный окислительно-восстановительный потенциал легко рассчитывается по уравнению:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* = E_{\text{II}}^I + 1.11 \frac{RT}{(n-m)F}. \quad (2.13)$$

Как видно из уравнения (2.13), при измеренном E_{II}^I и известных m и n можно определить $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^*$. При наличии значений коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм условный окислительно-восстановительный потенциал рассчитывается по формуле (2.12).

Для второй стадии электровосстановления справедливо уравнение Берзинса — Делахея [9]:

$$E_{\text{II}}^{\text{II}} = E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \gamma_{\text{Me}^{m+}} N - 0.854 \frac{RT}{mF}. \quad (2.14)$$

Поскольку $E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \gamma_{\text{Me}^{m+}} = E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^*$, величина условного стандартного электродного потенциала оказывается связанной со значением потенциала пика следующей зависимостью:

$$E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^* = E_{\text{II}}^{\text{II}} - 2.303 \frac{RT}{mF} \ln N + 0.854 \frac{RT}{mF}. \quad (2.15)$$

Таким образом, при измеренном $E_{\text{II}}^{\text{II}}$ и известных N и m можно определить $E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^*$.

Для расчета констант равновесия по уравнению (2.6) необходимо знать разность $(E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^* - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^*)$. Чтобы рассчитать для определения искомой разности условный стандартный потенциал $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^*$, можно воспользоваться известным правилом Лютера [58]:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* = \frac{n}{n-m} E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^* - \frac{m}{n-m} E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^*. \quad (2.16)$$

Таким образом, воспользовавшись экспериментальными значениями E_{II}^I и $E_{\text{II}}^{\text{II}}$, используя уравнения (2.13, 2.15, 2.16), можно по формуле (2.6) из данных ЛВА рассчитать значение констант реакций межвалентного взаимодействия (2.1).

Вывод формулы для расчета константы равновесия может быть упрощен, при этом необходимость в формуле (2.16) отпадает.

Если из равенства (2.3) приравнять первый и последний члены

$$E = E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{mF} \ln a_{\text{Me}^{m+}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} + \frac{RT}{(m-n)F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}^{m+}}}$$

или

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ} = \frac{RT}{mF} \ln a_{\text{Me}^{m+}} - \frac{RT}{(m-n)F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}^{m+}}},$$

тогда после преобразований

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ} = \frac{RT}{m(n-m)F} \left[\ln a_{\text{Me}^{m+}}^{n-m} - \ln \left(\frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}^{m+}}} \right)^m \right],$$

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ} = \frac{RT}{m(n-m)F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{m+}}^{n-m} \cdot a_{\text{Me}^{m+}}^m}{a_{\text{Me}^{m+}}^m},$$

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ} = \frac{RT}{m(n-m)F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{m+}}^n}{a_{\text{Me}^{n+}}}.$$

Учитывая, что

$$\ln \frac{a_{\text{Me}^{m+}}^n}{a_{\text{Me}^{n+}}} = K$$

и переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ} = \frac{2.303 RT}{m(n-m)F} \lg K \quad (2.17)$$

откуда

$$\lg K = \frac{m(n-m)F}{2.303 RT} (E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ}). \quad (2.18)$$

Окончательно запишем расчетную формулу в виде, аналогичном формуле (2.6):

$$\lg K = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} (E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ} - E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ}). \quad (2.19)$$

Подставляя зависимости условного окислительно-восстановительного потенциала $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^*$ и условного стандартного потенциала $E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^*$ от потенциалов пиков уравнений (2.13) и (2.15) в уравнение (2.19), получим расчетную формулу для $\lg K$, минуя правило Лютера [58]:

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[E_{\text{II}}^{\text{I}} - E_{\text{II}}^{\text{II}} + \frac{RT}{mF} \ln N - 0.854 \frac{RT}{mF} + 1.11 \frac{RT}{(n-m)F} \right]. \quad (2.20)$$

В заключение следует заметить, что в расчетных формулах используются стандартные потенциалы $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^{\circ}$, $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ}$, $E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^{\circ}$, если для данных солевых систем известны коэффициенты активности ионов. Если же коэффициенты активности не известны, то, учитывая их постоянство в области концентрации $(3-5) \cdot 10^{-2}$ мольной доли, они входят в значения условных стандартных потенциалов [45].

В случае полярографии со стационарными электродами, как было показано выше, $E_{1/2}^I \approx E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^*$, или при известных значениях коэффициентов диффузии $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* = E_{1/2}^I + \frac{RT}{(n-m)F} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{Me}^{n+}}}{D_{\text{Me}^{m+}}}}$, а используя уравнение Кольта — Лингейна [59], нетрудно показать, что:

$$E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^* = E_{1/2}^{\text{II}} - \frac{RT}{mF} \ln \frac{N}{2}. \quad (2.21)$$

Таким образом, в случае съемки стационарных вольтамперных кривых константа равновесия описывается уравнением:

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[E_{1/2}^I - E_{1/2}^{\text{II}} - \frac{RT}{mF} \ln \frac{N}{2} \right]. \quad (2.22)$$

По сравнению с результатами, полученными при высоких скоростях поляризации, полярограммы (стационарные вольтамперные кривые) обладают несколько худшей воспроизводимостью при определении потенциалов полуволны, особенно для второй стадии. Это связано с осаждением металла на поверхности катода, приводящим к изменению поверхности электрода, что, в свою очередь, вызывает затруднения при определении предельного диффузионного тока второй стадии. Однако метод полярографии со стационарными электродами имеет все ранее перечисленные преимущества, характерные для ЛВА, по сравнению с методом ЭДС, и может успешно применяться при исследовании не только солевых расплавов, но и водных и водно-органических растворов.

Случай II

Другим часто распространенным случаем при использовании электролиза с жидкометаллическими электродами является случай обратимого перезаряда с образованием растворимой низшей валентной формы в расплаве с последующим ее разрядом и образованием разбавленного раствора (Me) в жидкометаллическом катоде (Me_1). Для стадии разряда потенциалы пика и полуволны связаны зависимостью [14]:

$$E_{\text{п}}^{\text{II}} = E_{1/2}^{\text{II}} - 1.11 \frac{RT}{mF}. \quad (2.23)$$

Для потенциала полуволны справедливо в данном случае уравнение [10]:

$$E_{1/2}^{\text{II}} = E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{Y_{\text{Me}^{m+}}}{f_{\text{Me}}} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{D_{\text{ж}} \cdot \delta}{\delta_{\text{ж}} \cdot D_{\text{Me}^{m+}}}, \quad (2.24)$$

где f_{Me} — коэффициенты активности Me в жидком металле Me_1 ; $D_{\text{ж}}$, $\delta_{\text{ж}}$ — коэффициенты диффузии атомов Me и толщина диффузионного слоя в жидкометаллическом катоде; δ — толщина диффузионного слоя в электролите.

Поскольку для разбавленных растворов Me в Me_1 коэффициент активности f_{Me} в пределах погрешности остается постоянным [60], то в работе [61] для описания электрохимического поведения таких сплавов показана целесообразность понятия условного стандартного потенциала сплавов $E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}(\text{Me}_1)}^{**}$, описываемого по аналогии с $E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0$ уравнением:

$$E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}(\text{Me}_1)}^{**} = E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{Y_{\text{Me}^{m+}}}{f_{\text{Me}}}. \quad (2.25)$$

С учетом выражения (2.24) уравнение (2.23) может быть записано:

$$E_{1/2}^{\text{II}} = E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}(\text{Me}_1)}^{**} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{D_{\text{ж}}\delta}{\delta_{\text{ж}}D_{\text{Me}^{m+}}}. \quad (2.26)$$

В работе [62] сопоставление экспериментальных и теоретических результатов показало, что $E_{1/2}^{\text{II}} \approx E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}(\text{Me}_1)}^{**}$. Близость потенциала полуволны и условного стандартного потенциала сплава обусловлены близостью параметров диффузионной кинетики в жидких солевых и металлических растворителях.

Для данного случая константа равновесия реакции межвалентного взаимодействия из стационарных вольтамперных кривых может быть рассчитана по уравнению:

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[E_{1/2}^{\text{I}} - E_{1/2}^{\text{II}} + 1.11 \frac{RT}{F} \left(\frac{2m-n}{(n-m)m} \right) \right]. \quad (2.27)$$

Случай III

Первая стадия процесса перезаряда является обратимой и растворимой, а вторая — обратимой, растворимой, с образованием в твердом электроде интерметаллического соединения. Причем коэффициент диффузии Me в материале катода Me_1 значительно меньше коэффициента диффузии $D_{\text{Me}^{m+}}$.

Нетрудно показать, что в случае стационарных вольтамперных кривых:

$$E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^* = E_{1/2}^{\text{II}} + \frac{RT}{mF} \ln f_{\text{Me}}, \quad (2.28)$$

а при высоких скоростях поляризации:

$$E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^* = E_{\text{II}}^{\text{II}} + \frac{RT}{mF} (1.11 + \ln f_{\text{Me}}). \quad (2.29)$$

Константы равновесия в данном случае могут быть определены по уравнениям:

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[E_{1/2}^{\text{I}} - E_{1/2}^{\text{II}} - \frac{RT}{mF} \ln f_{\text{Me}} \right], \quad (2.30)$$

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[E_{\text{II}}^{\text{I}} - E_{\text{II}}^{\text{II}} + 1.11 \frac{RT}{F} \left(\frac{2m-n}{(n-m)m} \right) \frac{RT}{mF} \ln f_{\text{Me}} \right]. \quad (2.31)$$

Случай IV

Первая стадия процесса перезаряда является обратимой, с образованием нерастворимого (малорастворимого) продукта в расплаве и материале катода. Вторая стадия является также обратимой и сопровождается образованием нерастворимого вещества. С учетом рассмотренного выше случая I и уравнений (2.21), (2.15) можно записать:

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[E_{1/2}^{\text{I}} - E_{1/2}^{\text{II}} - \frac{RT}{F} \ln N \left(\frac{2m-n}{(n-m)m} \right) \right], \quad (2.32)$$

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[E_{\text{II}}^{\text{I}} - E_{\text{II}}^{\text{II}} + \frac{RT}{F} \ln N \left(\frac{2m-n}{(n-m)m} \right) + 0.854 \frac{RT}{F} \left(\frac{2m-n}{(n-m)m} \right) \right]. \quad (2.33)$$

Случай V

Процесс перезаряда протекает необратимо с образованием растворимого или нерастворимого в расплаве продукта, а вторая стадия разряда происходит обратимо с образованием нерастворимого вещества. Условный стандартный потенциал $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^*$ может быть определен из циклических стационарных вольтамперных кривых по уравнению Стромберга [54]:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* = \alpha_1 E_{1/2}^I k + \beta_1 E_{1/2}^I a, \quad (2.34)$$

где α_1 и β_1 — коэффициенты катодного и анодного процессов; $E_{1/2}^I k$ и $E_{1/2}^I a$ — потенциалы полуволн соответственно катодной и анодной волн.

Необходимо отметить, что использование уравнения (2.34) имеет ряд ограничений. Одно из них состоит в том, что из-за значительного отличия в потенциалах необратимых катодной и анодной волн в электрохимической стадии этих процессов могут участвовать различные по природе частицы [54]. Другое связано с эффектом строения двойного электрического слоя. Уравнение (2.34), с учетом потенциала внешней плоскости Гельмгольца (ψ_1 — эффекта), принимает вид [55]:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^* = \alpha_1 E_{1/2}^I k + \beta_1 E_{1/2}^I a + [(Z_{\text{Me}^{m+}} - \alpha) \cdot (\psi_1^{1k} - \psi_1^{1a})], \quad (2.35)$$

где $Z_{\text{Me}^{m+}}$ — заряд ионов Me^{m+} , принимающих участие в стадии переноса электронов; ψ_1^{1k} и ψ_1^{1a} — потенциал соответственно при $E_{1/2}^I k$ и $E_{1/2}^I a$. Из уравнения (2.35) следует, что влиянием строения двойного электрического слоя на результат нахождения условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала можно пренебречь лишь в том случае, если ψ_1^{1k} и ψ_1^{1a} по величине и знаку будут одинаковыми.

Рэндлс [63] также использовал необратимую диффузионную катодно-анодную волну для определения условного стандартного потенциала, но методика его была несколько другой. Он рассмотрел по две точки на катодной и анодной волнах при условии:

$$\frac{(I^d)'_k}{(i_{\text{np}}^d)_k} = \frac{(I^d)'_a}{(i_{\text{np}}^d)_a}, \quad (2.36)$$

$$\frac{(I^d)''_k}{(i_{\text{np}}^d)_k} = \frac{(I^d)''_a}{(i_{\text{np}}^d)_a}. \quad (2.37)$$

Отсюда им было получено выражение для расчета условного стандартного потенциала:

$$E^* = \frac{1}{2} \left[E'_a + E'_k + \frac{(E'_a + E'_k) - (E''_a + E''_k)}{r-1} \right]. \quad (2.38)$$

Для метода Рэндлса остается то же ограничение, что и для метода Стромберга — условие участия в электрохимических стадиях анодного и катодного процессов одних и тех же частиц.

Для вышеуказанного случая при использовании высоких скоростей поляризации можно предложить для нахождения условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^*$ следующий путь.

Определение электрокинетического коэффициента переноса (α) по одному из уравнений [14; 15]:

$$\alpha_1 n = 1.857 \frac{RT}{(E_{\text{п}/2}^1 - E_{\text{п}}^1)F}, \quad (2.39)$$

$$\alpha_1 n = \frac{2.3RT}{2F} \left(\frac{d E_{\text{п}}^1}{d \lg v} \right)^{-1}. \quad (2.40)$$

Расчет коэффициентов диффузии $D_{\text{Me}^{n+}}$ по уравнению Деллахея [9]:

$$I_{\text{п}}^1 = 0.496 n F C S D_{\text{Me}^{n+}}^{1/2} \left[\frac{\alpha_1 n F v}{RT} \right]^{1/2}. \quad (2.41)$$

Определение стандартной константы скорости переноса заряда из циклических вольтамперных кривых [64]:

$$K'_S = \psi \left[\frac{\pi n F D_{\text{Me}^{n+}} v}{RT} \right]^{1/2}, \quad (2.42)$$

и, наконец, расчет $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}}^*$ по уравнению [8]:

$$E_{\text{п}}^1 = - \frac{RT}{\alpha_1 n F} \left[0.78 + \ln \left(\frac{\alpha_1 n F v D_{\text{Me}^{n+}}}{RT} \right)^{1/2} - \ln K'_S \right]. \quad (2.43)$$

В итоге для константы равновесия реакции МВВ получим:

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left[\alpha_1 E_{1/2}^1 k + \beta_1 E_{1/2}^1 a - E_{1/2}^{\text{II}} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{N}{2} \right], \quad (2.44)$$

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left\{ E_{\text{п}}^1 - E_{\text{п}}^{\text{II}} + \frac{RT}{mF} - 0.854 \frac{RT}{mF} + \frac{RT}{\alpha_1 n F} \cdot \left[0.78 + \ln \left(\frac{\alpha_1 n F v D_{\text{Me}^{n+}}}{RT} \right)^{1/2} - \ln K'_S \right] \right\}. \quad (2.45)$$

Уравнения (2.44) и (2.45) справедливы, если вторая стадия разряда изучается независимо от первой, например, в расплаве, содержащем лишь ионы Me^{m+} , поскольку при съемке полной вольтамперной кривой необратимость первой стадии оказывает влияние и на вторую стадию, вследствие чего уравнения (2.15) и (2.21) уже не применимы.

Случай VI

Первая стадия является обратимой, растворимой, а стадия разряда необратимой либо с образованием растворимого в расплаве или материале катода вещества, либо нерастворимого продукта. В этом случае для второй стадии по аналогии со случаем V имеем:

$$E_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}}^* = \alpha_2 E_{1/2}^{\text{II}} k + \beta_2 E_{1/2}^{\text{II}} a, \quad (2.46)$$

$$E^* = E_{\text{п}}^{\text{II}} + \frac{RT}{\alpha_2 m F} \left[0.78 + \ln \left(\frac{\alpha_2 m F v D_{\text{Me}^{m+}}}{RT} \right)^{1/2} - \ln K''_S \right]. \quad (2.47)$$

Отметим, что в случае образования нерастворимого продукта имеются определенные трудности в нахождении $E_{1/2}^I a$ и $E_{II}^I a$ (знание потенциалов пиков необходимо для расчета функции ψ , поскольку значения $E_{1/2}^I a$ и $E_{II}^I a$ зависят от количества образовавшегося продукта в катодном цикле). Поэтому стандартная константа скорости переноса заряда K_S'' определяется методом импеданс-спектроскопии [18]. Для констант равновесия в данном случае справедливы уравнения:

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} [E_{1/2}^I - \alpha_2 E_{1/2}^{II} k - \beta_2 E_{1/2}^{II} a], \quad (2.48)$$

$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left\{ E_{II}^I + 1.11 \frac{RT}{(n-m)F} - E_{II}^I - \frac{RT}{\alpha_2 m F} \cdot \left[0.78 + \ln \left(\frac{\alpha_2 m F v D_{Me^{m+}}}{RT} \right)^{1/2} - \ln K_S'' \right] \right\}. \quad (2.49)$$

Случай VII

Первая и вторая стадии являются необратимыми, с образованием растворимых или нерастворимых продуктов в расплаве. Здесь, как и в случае V, необходимо раздельное рассмотрение первой и второй стадий, что возможно, если удастся получить расплав, содержащий лишь Me^{m+} , например, за счет длительного контакта с металлом.

Расчетные формулы с учетом случаев V и VI выглядят следующим образом:

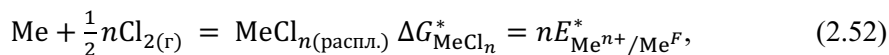
$$\lg K^* = \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} [(\alpha_1 E_{1/2}^I k + \alpha_2 E_{1/2}^{II} k) + (\beta_1 E_{1/2}^I a - \beta_2 E_{1/2}^{II} a)], \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \lg K^* = & \frac{m(n-m)10^4}{1.984 T} \left\{ E_{II}^I - E_{II}^I + 0.78 \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha_1 n} - \frac{1}{\alpha_2 m} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{\alpha_1 n} \ln \left(\frac{\alpha_1 n F v D_{Me^{n+}}}{RT} \right)^{1/2} - \frac{1}{\alpha_2 m} \ln \left(\frac{\alpha_2 m F v D_{Me^{m+}}}{RT} \right)^{1/2} \right] + \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{\alpha_2 m} \ln K_S'' - \frac{1}{\alpha_1 n} \ln K_S' \right) \frac{RT}{F} \right\}. \quad (2.51) \end{aligned}$$

Описанные выше случаи определения условных стандартных потенциалов и констант равновесия реакций металл — соль, конечно же, не охватывают все возможные варианты, но они важны не только в силу того, что очень часто встречаются на практике, но и с методологической точки зрения при рассмотрении других вариантов.

Так, другие варианты могут быть получены сочетанием уже рассмотренных выше случаев. Здесь не рассматриваются случаи, когда электродные процессы осложнены предшествующими или последующими химическими реакциями. Однако эти осложнения часто могут быть устранены при использовании соответствующей скорости поляризации. Так, использование очень высокой скорости поляризации в предельном случае должно приводить к варианту VII.

Необходимо отметить, что знание значений условных стандартных потенциалов $E_{Me^{n+}/Me}^*$ и $E_{Me^{m+}/Me}^*$ в хлоридных расплавах позволяет рассчитать термодинамические характеристики соединений при образовании их из элементов:



Если известны данные по термодинамике реакций образования жидких хлоридов этих элементов, то можно найти изменение энергии Гиббса при смешении жидких хлоридов с расплавленными хлоридами щелочных металлов с образованием разбавленных растворов:

$$G_{\text{смеш.}}^* = \Delta G_{\text{MeCl}_n}^* - \Delta G_{\text{MeCl}_{n(\text{ж})}}^0, \quad (2.54)$$

$$G_{\text{смеш.}}^* = \Delta G_{\text{MeCl}_m}^* - \Delta G_{\text{MeCl}_{m(\text{ж})}}^0. \quad (2.55)$$

В заключение данного раздела кратко остановимся на методах определения условных стандартных потенциалов и констант равновесия реакций металл — соль.

Определение констант равновесия реакций МВВ, исходя из равновесия между металлом и его ионами различных валентностей в расплавах при высоких температурах, сильно осложняется отсутствием надежных аналитических методов. Анализ же застывших и охлажденных до комнатной температуры солевых смесей может сильно исказить картину как в результате смещения равновесия при понижении температуры на многие сотни градусов, так и за счет побочных реакций при аналитических операциях в водных растворах, особенно при отсутствии защитной атмосферы.

В силу этого, а также уже указанных недостатков метода ЭДС, несомненно интересным и полезным является метод спектрофотометрического определения концентраций и идентификации ионов всех степеней окисления поливалентных металлов, находящихся в расплаве при различных редокс-потенциалах [65; 66].

В совмещенной спектроэлектрохимической ячейке [67], в которой оптическим методом можно наблюдать за изменением ионного состава расплава, поляризуя индифферентный электрод в диапазоне $-0.3 \dots -1.35$ В относительно хлорного электрода, получены электронные спектры Cr(III), Cr(II) и их суперпозиции. Раствор дихлорида хрома прозрачен в области максимального поглощения раствора трихлорида хрома 380 ... 520 нм. Полученные оптические данные позволили оценить отношение мольных концентраций $[\text{Cr(III)}]/[\text{Cr(II)}]$ и рассчитать условные стандартные редокс-потенциалы $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$. К сожалению, данный метод применим лишь в неагрессивных чисто хлоридных расплавах и непригоден в хлоридно-фторидных или фторидных расплавах из-за взаимодействия кварцевой оптической кюветы с ними. В ряде случаев метод имеет и свои спектроскопические ограничения.

Таким образом, в хлоридно-фторидных или фторидных расплавах практически единственными и надежными методами являются электрохимические. Так, в работах французских исследователей [68; 69] предложены методы определения условного стандартного потенциала $E_{\text{Ti(III)/Ti}}^*$, по данным ЛВА и ХП. Проведено их сравнение с результатами, полученными потенциометрией, и отмечена более высокая точность метода ЛВА.

Заслуживает внимание и другая электрохимическая методика, позволяющая определять условные стандартные потенциалы и константы равновесия. Она включает в себя катодную ХП, реверсивную анодно-катодную ХП с переключением тока из стационарного состояния [70]. При выводе расчетных

уравнений сделано допущение, что в результате анодного растворения $Me - ne^- \leftrightarrow Me^{n+}$ на поверхности электрода создается стационарная концентрация, что часто является неверным из-за взаимодействия ионов высшей валентности с металлом.

Из приведенных выше уравнений следует, что в ряде случаев для определения констант равновесия металл — соль необходимо знать не только термодинамические параметры (условные стандартные потенциалы), но и кинетические характеристики электродных процессов (коэффициенты диффузии и стандартные константы скорости переноса заряды). Поэтому в следующих главах будут приведены примеры определения этих кинетических характеристик.

Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КОМПЛЕКСОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СТАНДАРТНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

3.1. Определение коэффициентов диффузии в случае обратимого процесса с образованием растворимого продукта на примере коэффициентов диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах

3.1.1. Циклическая вольтамперометрия

Наши электрохимические исследования показали, что комплексы Nb(V) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах восстанавливаются в две последовательные стадии [30–32; 71–74]:



Циклическая вольтамперная кривая расплава KCl, содержащего K_2NbF_7 , представлена на рис. 3.1. Она характеризуется двумя пиками электровосстановления R_1 и R_2 , отвечающими процессам (3.1) и (3.2), и двумя пиками электроокисления Nb до Nb(IV) и комплексов Nb(IV) до Nb(V) — пики Ox_2 и Ox_1 соответственно. Аналогичные вольтамперограммы были получены во всех исследуемых солевых расплавах.

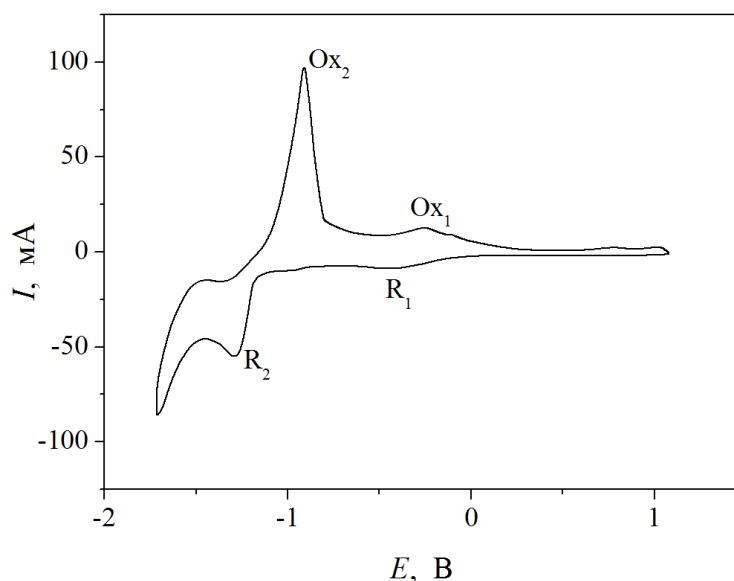


Рис. 3.1. Циклическая вольтамперограмма расплава KCl- K_2NbF_7 .
Площадь поверхности электрода из платины 0.385 cm^2 ; $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $T = 1073 \text{ K}$;
 $C_{\text{K}_2\text{NbF}_7} = 1.11 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$; квазиэлектрод сравнения — платина

При введении металлического ниобия в расплавы, содержащие комплексы Nb(V), в них наблюдалось протекание реакции металл — соль [75]:



причем равновесие этой реакции во всех электролитах существенно сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации ниобия в расплавах в 1.25 раза и трансформацией вольтамперных кривых. После достижения равновесия реакции (3.3) на вольтамперограммах в катодной области наблюдалась лишь волна электровосстановления Nb(IV) до металла, а в анодной области — волна электроокисления Nb(IV) до Nb(V):



Для определения коэффициентов диффузии Nb(IV) использовались расплавы, содержащие лишь комплексы Nb(IV).

Типичные циклические вольтамперограммы для редокс-пары Nb(V)/Nb(IV), полученные в расплаве CsCl на электроде из платины при различной скорости поляризации, представлены на рис. 3.2.

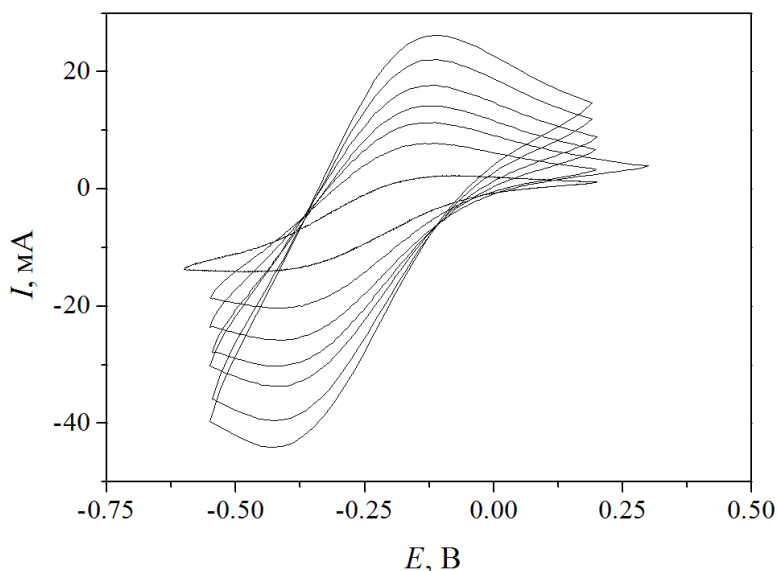


Рис. 3.2. Циклические вольтамперные кривые расплава CsCl-K₂NbF₇ на электроде из платины. Площадь поверхности электрода 0.322 см²; $\nu = 0.10$ (внутренняя кривая) и 0.30, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00 (внешняя кривая) В·с⁻¹; $T = 1023$ К; $C_{\text{K}_2\text{NbF}_7} = 1.42 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³; квазиэлектрод сравнения — стеклоуглерод

Установлено, что в расплавах хлоридов и фторидов щелочных металлов ток пика электровосстановления (3.1), по крайней мере до $\nu = 0.2$ В·с⁻¹, был прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации, в то время как потенциал пика не зависел от скорости поляризации до значений $\nu = 0.2$ В·с⁻¹. Ток пика линейно зависел от концентрации K₂NbF₇. Потенциостатический электролиз при потенциалах катодного пика не приводил к образованию на электроде твердой фазы, и электрод не претерпевал видимых изменений.

Согласно теории ЛВА [12], в изученных солевых системах до скорости поляризации $0.2 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ электродный процесс (3.1) контролируется скоростью диффузии с образованием растворимого в расплаве продукта.

Зависимость тока пика от корня квадратного из скорости поляризации для расплава $\text{CsCl-K}_2\text{NbF}_7$ представлена на рис. 3.3.

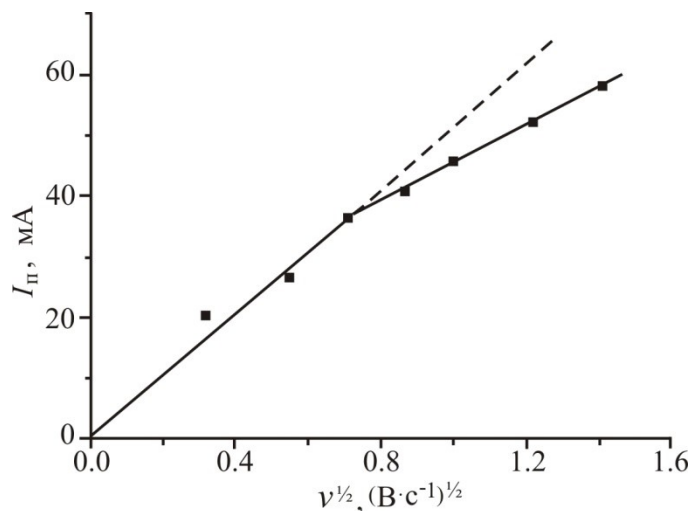


Рис. 3.3. Зависимость тока пика от скорости поляризации для процесса (3.1) в расплаве $\text{CsCl-K}_2\text{NbF}_7$. Площадь поверхности электрода из платины 0.322 см^2 ; $T = 1023 \text{ К}$; $C_{\text{K}_2\text{NbF}_7} = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$; квазиэлектрод сравнения — стеклоуглерод

Для данной системы при скорости поляризации $v > 0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ наблюдается отклонение экспериментальных точек от прямой, исходящей из начала координат, что может указывать на переход процесса от обратимого к квазиобратимому. Однако для квазиобратимого процесса обычно зависимость в координатах $I_p - v^{1/2}$ является криволинейной, а в нашем случае экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямой линией, что бывает достаточно редко. Для доказательства квазиобратимости электродного процесса при $v > 0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ были использованы дополнительные диагностические критерии: криволинейная зависимость (рис. 3.4) потенциала пика от логарифма скорости изменения потенциала (для необратимого процесса характерна линейная зависимость в указанных координатах), а также большая разница между потенциалами анодного и катодного пиков, чем расчетная величина для обратимой электродной реакции, указывают на квазиобратимость процесса (3.1).

Коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных расплавах были определены при $v = 0.1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ с использованием уравнения Рэндлса — Шевчика [8]:

$$I_p = 0.4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}, \quad (3.5)$$

здесь I_p — ток катодного пика, А; A — площадь электрода, см^2 ; C — концентрация электроактивных частиц, $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$; v — скорость поляризации, $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$; n — число электронов, участвующих в процессе.

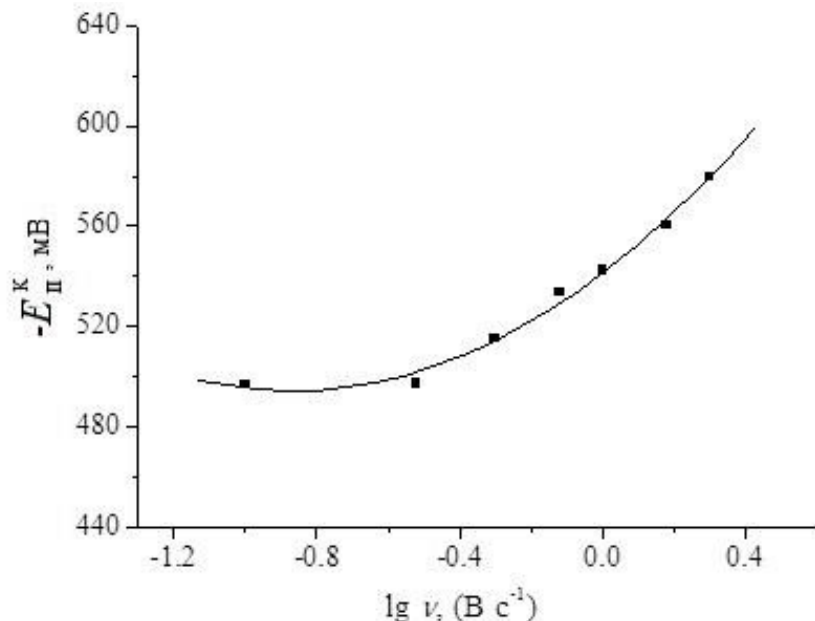


Рис. 3.4. Зависимость потенциала пика от логарифма скорости изменения потенциала в расплаве CsCl-K₂NbF₇. Площадь поверхности электрода из платины 0.322 см²; T = 1023 К; C_{K₂NbF₇} = 1.42 · 10⁻⁴ моль·см⁻³; квазиэлектрод сравнения — стеклоуглерод

Значения D комплексов Nb(IV) были найдены из измерений тока пика, отвечающего электроокислению Nb(IV) в Nb(V). Величину D определяли также из наклона прямой в координатах $I_p - v^{1/2}$ (при $0 < v \leq 0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$). Из графика зависимости, представленного на рис. 3.3, коэффициент диффузии ниобия(V) был найден равным $6.91 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 1023 К.

3.1.2. Хронопотенциометрия

Электрохимическое поведение редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) было также исследовано методом ХП. Хронопотенциограмма восстановления Nb(V) в Nb(IV) на электроде из стеклоуглерода в расплаве KCl показана на рис. 3.5.

Переходное время τ определено из величины протяженности площадки потенциала графическим методом (см. рис. 3.5). Известно, что заряджение двойного слоя сказывается на величине τ , если переходное время имеет порядок 10^{-3} с [8].

В наших измерениях переходное время на три порядка больше, поэтому влиянием заряджения двойного слоя можно пренебречь. Прямая линия получена в координатах $I - \tau^{-1/2}$ (рис. 3.6).

Также установлено, что значение корня квадратного из переходного времени возрастало линейно с увеличением добавленного в расплав K₂NbF₇ при различных значениях катодной плотности тока, с увеличением которой не наблюдался сдвиг потенциала в отрицательную область. Все вышеперечисленные критерии метода ХП указывают на то, что процесс восстановления Nb(V) в Nb(IV) контролируется диффузией [8].

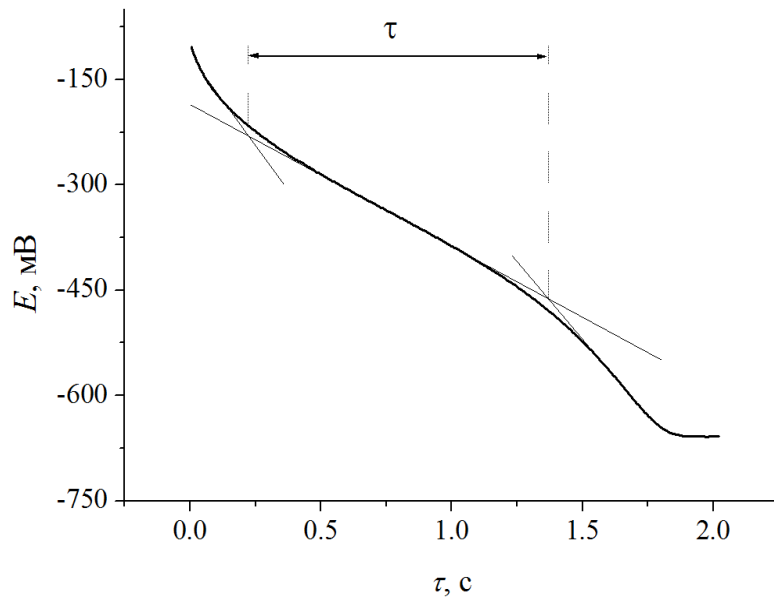


Рис. 3.5. Хронопотенциограмма процесса электровосстановления (3.1), полученная в расплаве $\text{KCl-K}_2\text{NbF}_7$ на электроде из стеклоглерида. Площадь поверхности электрода 0.659 см^2 ; $I = 40 \text{ мА}$; $T = 1123 \text{ К}$; $C_{\text{K}_2\text{NbF}_7} = 8.10 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$; квазиэлектрод сравнения — платина

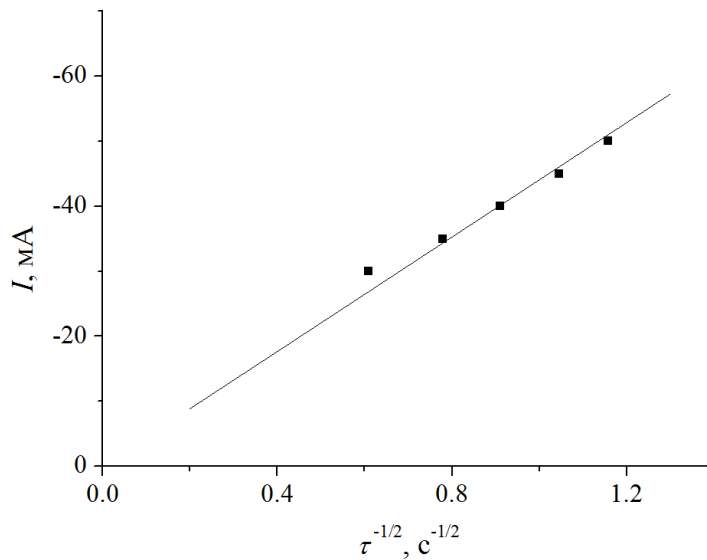


Рис. 3.6. Зависимость $I - \tau^{-1/2}$ для процесса $\text{Nb(V)} + e^- \rightarrow \text{Nb(IV)}$ на электроде из стеклоглерида в расплаве $\text{KCl-K}_2\text{NbF}_7$. Площадь поверхности электрода 0.659 см^2 ; $T = 1123 \text{ К}$; $C_{\text{K}_2\text{NbF}_7} = 8.10 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$

Обратимый процесс описывается уравнением Санда [8]:

$$I\tau^{1/2} = (nFCD^{1/2}\pi^{1/2}A)/2. \quad (3.6)$$

С помощью уравнения Санда и с учетом наклона в координатах $I - \tau^{-1/2}$ (см. рис. 3.6) коэффициент диффузии Nb(V) найден равным $1.83 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1123 К. Та же процедура была использована для процесса электроокисления Nb(IV) в Nb(V), а значение коэффициента диффузии Nb(IV) при 1123 К составляло $2.30 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

3.1.3. Хроноамперометрия

На рисунке 3.7 представлена типичная хроноамперограмма для электровосстановления Nb(V) в Nb(IV) в расплаве KF, полученная на электроде из платины. Линейная зависимость установлена между величиной тока и обратной величиной от корня квадратного из времени (рис. 3.8).

Катодный ток для обратимого процесса можно выразить уравнением Коттрелла [8]:

$$I = nFD^{1/2}AC/\pi^{1/2}t^{1/2}. \quad (3.7)$$

Из наклона в соответствующих координатах (см. рис. 3.8) был рассчитан коэффициент диффузии Nb(V), который составлял $1.28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1198 К. Значение D для Nb(IV) из данных ХА при той же температуре найдено равным $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что выше значения для комплексов Nb(V).

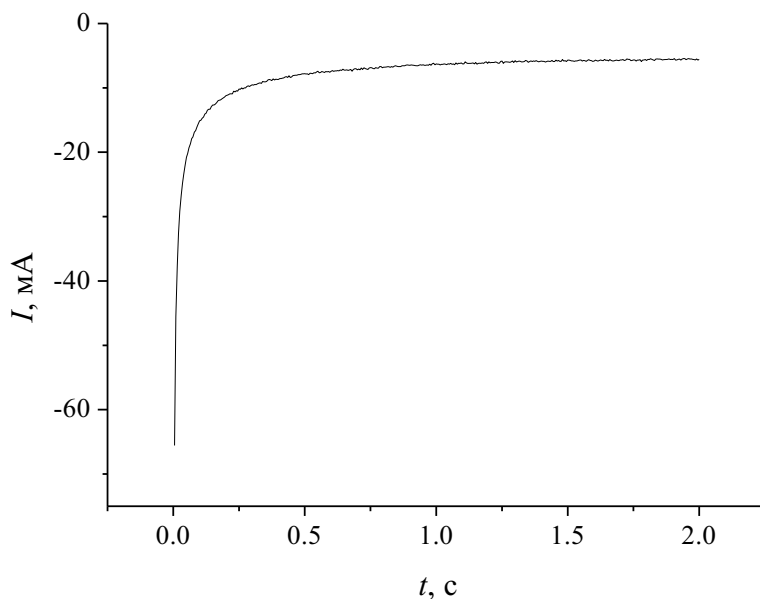


Рис. 3.7. Хроноамперограмма процесса электровосстановления Nb(V) в Nb(IV), полученная в расплаве KF-K₂NbF₇ на электроде из платины. Площадь поверхности электрода 0.165 см²; потенциал = -0.120 В относительно квазиэлектрода сравнения из стеклоуглерода; $T = 1198 \text{ К}$; $C_{\text{K}_2\text{NbF}_7} = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$

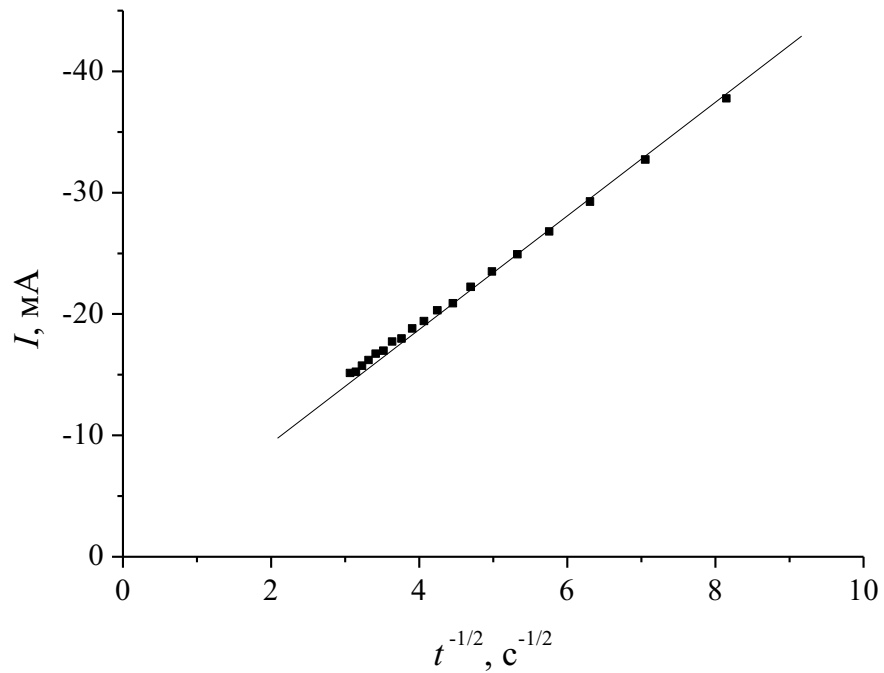


Рис. 3.8. Зависимость $I - t^{-1/2}$ для хроноамперограммы на рис. 3.7

3.1.4. Влияние первой координационной сферы на коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV)

Как показано выше, коэффициенты диффузии Nb(V) и Nb(IV) определяли с использованием различных электрохимических методов на электродах из платины и стеклоуглерода. Результаты для комплексов Nb(V) и Nb(IV), полученные в расплаве KCl-K₂NbF₇, представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1
Коэффициенты диффузии ($D \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) комплексов Nb(V) и Nb(IV) в расплаве KCl-K₂NbF₇, полученные с использованием различных электрохимических методов на электродах из стеклоуглерода и платины

Метод	Материал электрода	1073 К		1123 К		1173 К	
		$D_{\text{Nb(V)}}$	$D_{\text{Nb(IV)}}$	$D_{\text{Nb(V)}}$	$D_{\text{Nb(IV)}}$	$D_{\text{Nb(V)}}$	$D_{\text{Nb(IV)}}$
ЛВА	СУ	1.37	1.79	1.79	2.31	2.29	2.93
	Pt	1.37	1.83	1.80	2.34	2.30	2.92
ХП	СУ	1.40	1.81	1.83	2.30	–	2.90
	Pt	1.41	–	1.82	–	2.32	–
ХА	СУ	1.35	–	1.77	–	2.27	2.94
	Pt	1.32	1.82	1.80	2.30	2.32	–

Из таблицы 3.1 видно, что значения D Nb(V) и Nb(IV), полученные различными методами на электродах из платины и стеклоуглерода, хорошо согласуются друг с другом.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии была определена в интервале 973–1223 К с учетом всех данных, полученных методами ЛВА, ХП и ХА. Коэффициенты уравнения:

$$\lg D = -A - B/T \pm \Delta \quad (3.8)$$

и D при 1100 К для Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах, содержащих комплексы Nb(V) и Nb(IV), представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Коэффициенты A , B и Δ в уравнении (3.8), коэффициенты диффузии D комплексов Nb(V) и Nb(IV) при 1100 К и энергии активации процесса диффузии ΔU в расплавах хлоридов и фторидов щелочных металлов

Расплав	A	B	Δ	$D \cdot 10^5, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta U, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Комплексы Nb(V)					
NaCl-KCl	2.29	2686	0.04	1.85	51.4
KCl	2.25	2804	0.02	1.59	53.6
CsCl	1.93	3314	0.03	1.14	63.4
NaF-KF	1.91	3406	0.03	0.99	65.1
KF	1.89	3582	0.04	–	68.5
CsF	1.85	3765	0.03	0.53	72.0
Комплексы Nb(IV)					
NaCl-KCl	2.26	2600	0.04	2.38	49.7
KCl	2.23	2702	0.02	2.06	51.7
CsCl	1.86	3253	0.02	1.52	62.2
NaF-KF	1.81	3338	0.03	1.43	63.8
KF	1.80	3461	0.04	–	66.2
CsF	1.78	3588	0.03	0.91	68.6

Энергии активации процесса диффузии (ΔU) для комплексов Nb(V) и Nb(IV) также включены в табл. 3.2. Они были рассчитаны по уравнению:

$$-\Delta U/2.303R = \partial \lg D / \partial (1/T). \quad (3.9)$$

Как видно из табл. 3.2, значения D уменьшаются при изменении состава второй координационной сферы от натрия к цезию [76; 77]. Логарифмы коэффициентов диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) линейно зависят от обратной величины радиуса щелочного металла (рис. 3.9).

Подобные изменения для значений D хорошо известны. Они связаны с уменьшением контрполяризующего эффекта при переходе от Na к Cs, что вызывает уменьшение длины связи металл — лиганд в комплексах. Коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением степени окисления, в то время как энергия активации процесса диффузии увеличивается. Таким образом, значения D уменьшаются, а ΔU возрастает с увеличением ионного потенциала диффундирующих частиц [76–77]. Полученные нами результаты находятся в согласии с многочисленными данными по влиянию степени окисления центрального атома на значения коэффициентов диффузии и энергии активации процессов диффузии [57]. Переход от хлоридно-фторидного к фторидному расплаву приводит к уменьшению D комплексов Nb(V) и Nb(IV) (см. рис. 3.9), что обусловлено большей вязкостью фторидных расплавов [76–78].

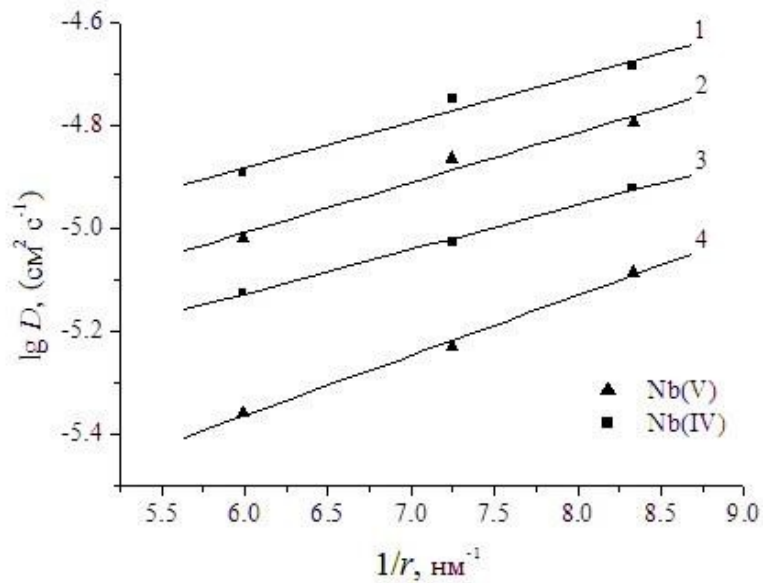


Рис. 3.9. Зависимость коэффициентов диффузии Nb(V) и Nb(IV) от радиуса катионов солевой среды (в координатах $\lg D - 1/r$); $T = 1073$ К; 1, 2 — хлоридно-фторидные расплавы; 3, 4 — фторидные. Значения D в расплаве KF получены экстраполяцией на температуру 1073 К

3.2. Определение коэффициентов диффузии в случае обратимого процесса с образованием нерастворимого продукта на примере коэффициентов диффузии комплексов Re(III) в хлоридах щелочных металлов

Нами изучалось электровосстановление рения в солевых расплавах NaCl, NaCl – KCl, KCl, CsCl [79–81]. При изучении электрохимического поведения рения в расплаве NaCl (концентрацию рения задавали непосредственно хлорированием металлического рения в хлориде натрия) на катодных вольтамперных кривых (интегральной и дифференциальной) наблюдался хорошо воспроизводимый четкий пик (рис. 3.10).

Стационарные вольтамперные кривые имели одну площадку предельного диффузионного тока. Потенциостатический электролиз при потенциалах данной волны приводит к образованию на катоде металлического рения.

На основании изучения зависимости силы тока пика и потенциала от скорости поляризации и концентрации ионов рения в расплаве (рис. 3.11) установлено, что до $v < 1.0$ В/с на катоде происходит обратимое восстановление комплексов рения до металла, а при $v \geq 1.0$ В/с процесс разряда становится квазиобратимым. Расчет числа электронов по уравнению [82]

$$E_{\Pi/2}^k - E_{\Pi}^k = 0.7725 RT/nF \quad (3.10)$$

показал, что стадия восстановления до металла — трехэлектронная. Полученные результаты находятся в соответствии с данными стационарных вольтамперных кривых. Стационарные кривые хорошо описываются уравнением Кольтаггофа — Лингейна [59] при числе электронов, равном трем.

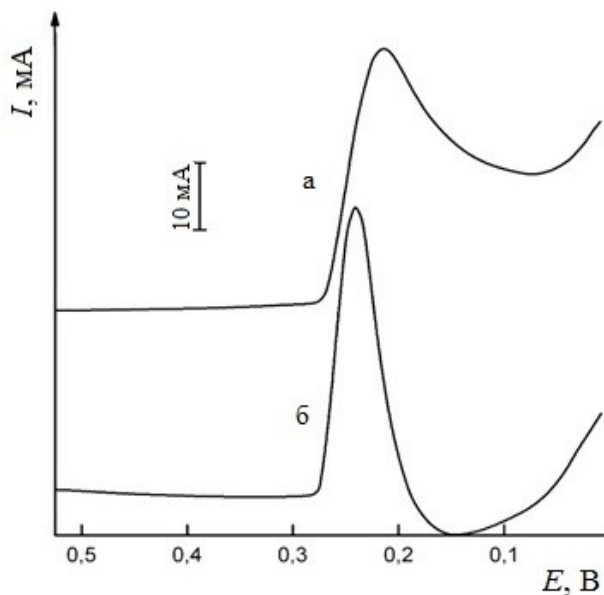
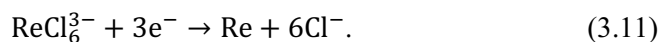


Рис. 3.10. Вольтамперные кривые, полученные на электроде из стеклоглереда в расплаве NaCl-ReCl₃; $\nu = 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 1123 \text{ К}$; $A = 0.196 \text{ см}^2$; $C_{\text{ReCl}_3} = 3.27 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$:
a — интегральная; *б* — дифференциальная

Анализ вольтамперных кривых показывает, что в расплаве NaCl присутствуют лишь комплексы Re(III), а процесс катодного восстановления описывается реакцией:



Коэффициенты диффузии Re(III) определялись по уравнению Берзинса — Делахея [8], справедливому для обратимого процесса с образованием нерастворимого осадка:

$$I_{\text{П}} = 0.611 F^{3/2} n^{3/2} A C (D \nu / RT)^{1/2} \quad (3.12)$$

Нами была отмечена (см. рис. 3.9) и в ряде работ [83–85] установлена линейная зависимость коэффициентов диффузии от обратной величины радиуса катиона соли-растворителя. Поэтому несомненный интерес представляет определение коэффициентов диффузии в расплавленных галогенидах разного катионного состава. Были определены коэффициенты диффузии (D) комплексов Re(III), причем в расплавах NaCl, NaCl – KCl и KCl для расчета D использовалось уравнение (3.12), а для расплава CsCl — уравнение для необратимого процесса электровосстановления.

Коэффициенты диффузии Re(III) в галогенидах щелочных металлов в виде зависимости

$$\lg D = -A - \frac{B}{T} \pm \Delta \quad (3.13)$$

представлены в табл. 3.3.

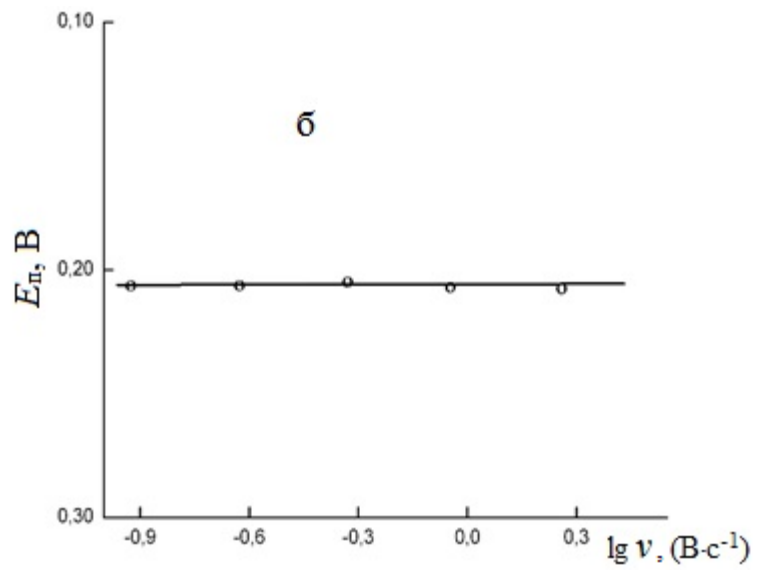
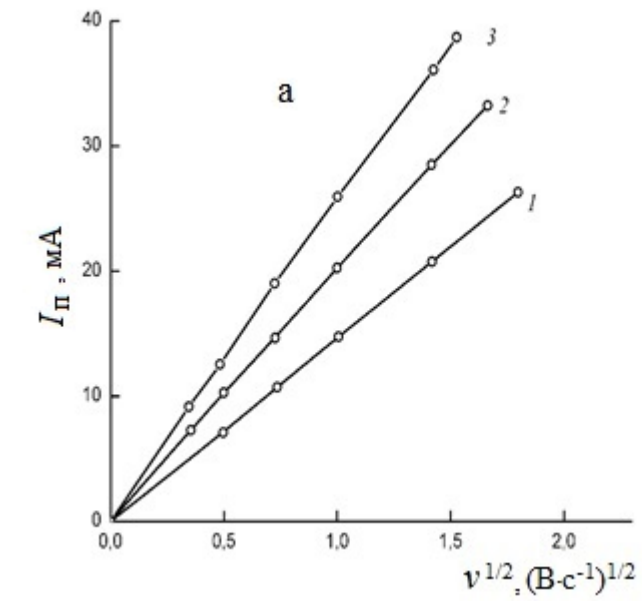


Рис. 3.11. Зависимости тока пика (а) и потенциала пика (б) от скорости поляризации в расплаве NaCl-ReCl₃; $T = 1023$ К; C_{ReCl_3} : 1 — $4.32 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³; 2 — $5.74 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³; 3 — $7.20 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³

Таблица 3.3

Коэффициенты диффузии комплексов Re(III) в галогенидах щелочных металлов

Расплав	A	B	Δ	$D, \text{см}^2/\text{с} \cdot 10^5$ при 1100 К	ΔU
NaCl	2.51	1987	0.04	4.83	38.0
NaCl-KCl	2.41	2167	0.02	4.07	41.5
KCl	2.39	2242	0.04	3.73	42.9
CsCl	2.27	2637	0.03	2.15	50.5

Примечание. ΔU — энергия активации процесса диффузии, кДж/моль.

Полученные нами результаты, так же как и многочисленные экспериментальные данные, показывают, что коэффициенты диффузии уменьшаются при переходе от хлорида натрия к хлориду цезия. Энергия активации диффузионного перемещения имеет наибольшее значение в расплаве CsCl из-за самой высокой прочности комплексов. В данном расплаве максимальной величины достигает энергия активации процесса перескока из одного комплекса в другой.

Коэффициенты диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) при 1100 К от обратной величины катионных радиусов (Å) описываются уравнением [79]:

$$D = [-1.84 + (6.78 \pm 1.08) \cdot \frac{1}{r} \pm 0.07] \cdot 10^{-5}. \quad (3.14)$$

Коэффициент корреляции данного уравнения близок к единице.

3.3. Определение коэффициентов диффузии в случае необратимого процесса — коэффициенты диффузии комплексов Hf(II) в расплаве NaCl-KCl

Дихлорид гафния готовили методом *in situ* в расплаве при длительной выдержке (8–10 ч) металлического гафния с тетрахлоридом гафния либо с расплавом NaCl-KCl [86; 87].

На рисунке 3.12 приведена зависимость соотношения катодного пика к анодному $I_{\text{Hf}}^k/I_{\text{Hf}}^a$ процесса электровосстановления-окисления $\text{Hf(IV)} \leftrightarrow \text{Hf(II)}$, которое в расплаве связано со значениями I_{Hf}^k и I_{Hf}^a простой зависимостью:

$$\frac{c_{\text{Hf(IV)}}}{c_{\text{Hf(II)}}} = \frac{I_{\text{Hf}}^k \cdot D_{\text{Hf(II)}}^{1/2}}{I_{\text{Hf}}^a \cdot D_{\text{Hf(IV)}}^{1/2}}, \quad (3.15)$$

где $D_{\text{Hf(II)}}$ и $D_{\text{Hf(IV)}}$ — коэффициенты диффузии двух- и четырехвалентного гафния.

Полноту протекания взаимодействия контролировали съемкой вольтамперных кривых. Четырехвалентный гафний переводился металлом в двухвалентное состояние, при этом катодная волна $\text{Hf(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Hf(II)}$ трансформируется в волну окисления Hf(II) до Hf(IV), а в катодной области остается волна электровосстановления Hf(II) до металла (рис. 3.13).

В области концентрации $\text{HfCl}_2 \leq 4.03 \cdot 10^{-5}$ моль/ см^3 Hf(II) устойчив в расплаве, его концентрация остается постоянной по крайней мере в течение 6–7 ч, что указывает на отсутствие реакций ДПП при температуре 973–1123 К.

Были изучены зависимости тока пика восстановления гафния до металла от скорости поляризации (v) и концентрации дихлорида гафния. Найдена пропорциональная зависимость тока пика от концентрации Hf(II) для концентраций HfCl_2 $3.02 \cdot 10^{-5} - 4.03 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ и линейная I_p от $v^{1/2}$ (рис. 3.14).

В то же время потенциал пика с ростом концентрации практически не менялся, а с ростом скорости поляризации смещался в область отрицательных потенциалов (рис. 3.15). На основании полученных диагностических критериев [12] можно классифицировать процесс электровосстановления хлоридных комплексов Hf(II) до металла как необратимый, то есть контролируемый скоростью переноса заряда. Данный вывод находится в соответствии с результатами работы [88].

Наиболее вероятно образование в расплаве комплексов HfCl_4^{2-} , поэтому реакция электровосстановления гафния может быть записана:



Значения αn_α — произведение электрокинетического коэффициента переноса на число электронов в стадии, определяющей скорость электродного процесса, находили по уравнению Мацуды — Аябе [14]:

$$E_p - E_{p/2} = -1.857 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}, \quad (3.17)$$

где E_p и $E_{p/2}$ — потенциалы пика и полупика.

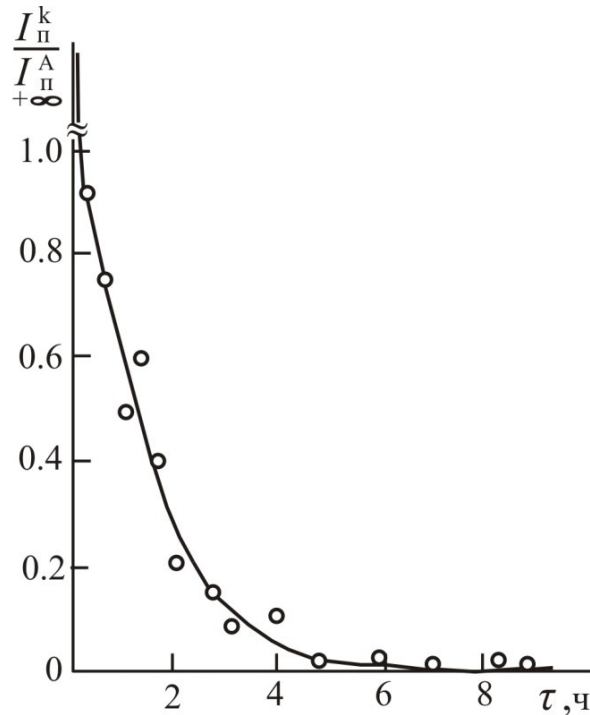


Рис. 3.12. Зависимость соотношения I_p^k/I_p^A процесса электровосстановления-окисления $\text{Hf(IV)} \leftrightarrow \text{Hf(II)}$ от времени выдержки с тетрахлоридом гафния; $T = 1023\text{K}$; $C_{\text{HfCl}_4} = 1.98 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³

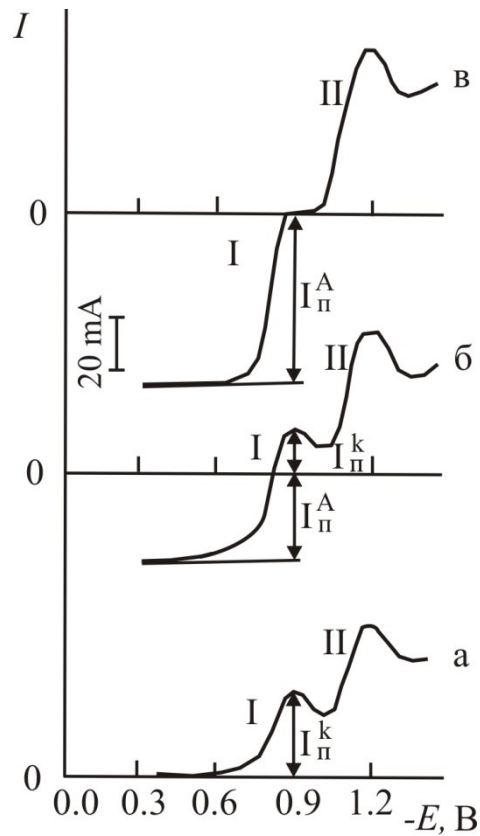


Рис. 3.13. Трансформация вольтамперных кривых при взаимодействии гафния с тетрахлоридом гафния в расплаве NaCl-KCl; $T = 1023\text{K}$; $C_{\text{HfCl}_4} = 6.21 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³:
a — до введения в расплав металла; *б* — время взаимодействия 2 ч;
в — время взаимодействия 8 ч

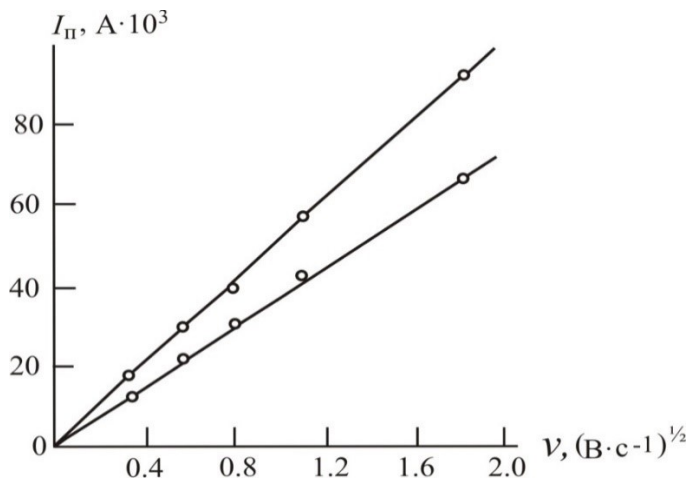


Рис. 3.14. Зависимость тока пика от скорости поляризации процесса электровосстановления (3.17). $T = 1023\text{K}$; C_{HfCl_2} :
1 — $3.02 \cdot 10^{-5}$ моль см⁻³; 2 — $4.03 \cdot 10^{-5}$ моль см⁻³; $A = 0.479\text{ см}^2$

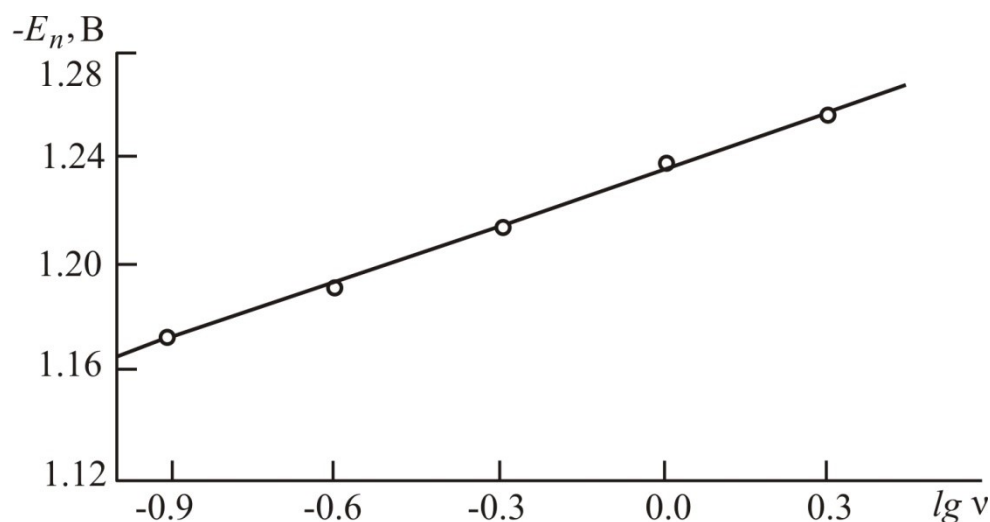


Рис. 3.15. Зависимость потенциала пика от скорости поляризации;
 $T = 1023\text{K}$; $C_{\text{HfCl}_2} = 3.02 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³

Значения αn_α , полученные нами при скорости поляризации 0.7 В/с, значительно отличались от данных работы [88].

Для уточнения значений αn_α они определялись по угловым коэффициентам (K) прямых в координатах $E_{\text{п}} - \lg v$ по уравнению [15]:

$$K = \frac{2.303RT}{2\alpha n_\alpha \cdot F}. \quad (3.18)$$

Согласно рисунку 3.15 при температуре 1023 К угловой коэффициент $K = 0.067$, тогда $\alpha n_\alpha = 1.51$.

Для определения αn_α использовалась зависимость $E_{\text{п}} - \lg I_{\text{п}}$, поскольку, как следует из уравнения тока пика необратимого процесса [13]:

$$I_{\text{п}} = 0.227 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C_o \cdot K_s \cdot \exp \left[-\frac{\alpha n_\alpha \cdot F}{RT} (E_{\text{п}} - E_o) \right]. \quad (3.19)$$

Зависимость $I_{\text{п}}$ от $E_{\text{п}}$ должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным $\frac{\alpha n_\alpha \cdot F}{2.303RT}$. Значения, полученные по различным зависимостям, сведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Значения αn_α реакции электровосстановления (3.16),
определенные по различным зависимостям

Зависимость	Температура, К		
	973	1023	1073
$E_{\text{п}} - E_{\text{п}/2}$	1.45	1.48	1.52
$E_{\text{п}} - \lg v$	1.50	1.51	1.54
$E_{\text{п}} - \lg I_{\text{п}}$	1.42	1.47	1.55

Коэффициенты диффузии определяли в интервале температуры 973–1123 К при скорости поляризации 0.7 В/с. Для расчета коэффициентов диффузии использовали уравнение Делахея, справедливое для случая необратимого электрохимического процесса [8]:

$$I_{\text{п}} = 0.496 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot A \cdot D^{1/2} \left[\frac{\alpha n_{\alpha} F}{RT} \right]^{1/2}. \quad (3.20)$$

Экспериментальные величины в координатах $\lg D - 1/T$ хорошо укладываются на прямую, которая описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg D = -2.40 - \frac{2019}{T} \pm 0.03. \quad (3.21)$$

Измеренные нами коэффициенты диффузии сравнивались со значениями, приведенными в работе [88] для концентрации HfCl_2 $3.85 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Коэффициенты диффузии Hf(II) в расплаве NaCl–KCl

Работа	Метод	αn_{α} — коэффициенты переноса			Коэффициенты диффузии D , см ² /с·10 ⁵			Энергия активации, кДж/моль
		973 К	1023 К	1073 К	973 К	1023 К	1073 К	
[88]	XII	0.63	0.68	0.69	4.52	5.56	6.64	33.3
Наши данные	ЛВА	1.45	1.48	1.52	3.35	4.23	5.23	38.6

3.4. Расчетные методы определения коэффициентов диффузии на примере комплексов гафния

Нами экспериментально были определены коэффициенты диффузии комплексов гафния в эквимольной смеси NaCl–KCl, расплаве CsCl и эвтектической смеси NaCl–KCl–CsCl. В то же время большое внимание исследователей привлекает возможность расчета коэффициентов диффузии. К сожалению, на сегодняшний день для их расчета нет общепризнанного уравнения, полученного исходя из модели строения расплавленных ионных жидкостей.

По-видимому, первым уравнением, предложенным для расчета коэффициентов диффузии в расплавленных солях, является уравнение Стокса — Эйнштейна, которое связывает коэффициент диффузии с вязкостью расплава простым соотношением [89]:

$$D = \frac{kT}{6\pi r_k \eta}, \quad (3.22)$$

где k — постоянная Больцмана; η — вязкость сред; r — радиус диффундирующего катиона.

Уравнение Стокса — Эйнштейна строго применимо к диффузии частицы радиуса r в среде с вязкостью η , если среда воспринимается этой частицей как непрерывная, то есть когда радиус значительно превышает размеры частиц среды.

Анализ экспериментальных данных показывает, что для многозарядных ионов ($Z \geq 2$) расчетный коэффициент диффузии больше экспериментального, если в уравнении использовать радиус голого катиона, и меньше экспериментального при условии, что ионы движутся в виде неразрушаемых комплексных анионов, а радиус такого комплексного аниона:

$$r_A = r_K + 2r_{X^-}, \quad (3.23)$$

где r_{X^-} — радиус лиганда.

Многочисленными работами [90] по экспериментальному определению коэффициентов диффузии показано, что уравнение Стокса — Эйнштейна позволяет оценить правильно лишь порядок величины коэффициентов диффузии и плохо описывает их изменения в зависимости от состава соли растворителя и заряда диффундирующей частицы.

Была предложена поправка [91], учитывающая прочность комплексных группировок через отношения заряда к радиусу центрального иона по уравнению:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_k} \cdot \left[\frac{2r_k}{\sqrt{Z^3}} \right]^{1/2}. \quad (3.24)$$

Данная поправка является эмпирической, и каких-либо модельных соображений относительно нее не высказывалось.

В работе [92], считая, что движение ионов в расплавленных солях можно отождествлять с движением частиц в сплошной среде, поскольку мощное силовое поле, в котором находится ион, уподобляет его окружение сплошной среде, и с учетом величины времени релаксации атмосферы противоионов вокруг перемещающегося иона получено уравнение для трансляционного переноса, например, комплексного иона:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i + (q_i^2 \cdot q_j^2 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{m_j}) / (6\epsilon r_i^2 \cdot e^2 \cdot \sqrt{kT})}, \quad (3.25)$$

где r_i — радиус и q_i — заряд дрейфующего комплексного иона $[\text{MeX}_n]^{(n-k)-}$; q_j — заряд и m_j — масса катиона во второй координационной сфере; ϵ — диэлектрическая постоянная среды, в которой находятся свободные катионы соли-растворителя вперемешку с вакансиями, окружающими комплексные ионы; e — заряд электрона.

Необходимо отметить, что для расплавленных солей нет экспериментальных значений диэлектрических постоянных. Поэтому диэлектрическую постоянную среды рассчитывают из поляризуемости ионов [93].

Расчет по уравнению (3.25) дает, как правило, несколько заниженные значения коэффициентов диффузии по сравнению с экспериментальными. Расчет по уравнениям (3.22, 3.24, 3.25) показывает, что коэффициенты диффузии возрастают в ряду от хлорида натрия к хлориду цезия, а экспериментальные уменьшаются [83–85]. Это связано с тем, что при выводе уравнений учитывается только сопротивление жидкости трансляционному переносу комплексных группировок. В то же время из автокомплексной модели расплавленных солей [92; 93] следует, что наряду с трансляционным переносом движение происходит и по механизму «перескока» перехода диффундирующего катиона из одной комплексной группировки в другую, вклад которого уменьшается по мере возрастания относительной прочности комплекса.

Было предложено в уравнение (3.25) ввести эмпирический множитель, учитывающий прочность образующихся комплексов [83]:

$$\Delta = \frac{mr^1}{r \cdot |\Delta H|} \cdot 10^2, \quad (3.26)$$

где ΔH — энтальпия образования хлорида исследуемого металла в данном растворителе, ккал/моль; m — координационное число комплекса; r^1 — радиус центрального катиона; r — радиус соли-растворителя.

Уравнение (3.25) с учетом эмпирического множителя (3.16) имеет следующий вид:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i + (q_i^2 \cdot q_j^2 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{m_j}) / (6\varepsilon \cdot r_2^2 \cdot e^2 \cdot \sqrt{kT})} \cdot \frac{mr^1}{r \cdot |\Delta H|} \cdot 10^2. \quad (3.27)$$

В работах [83–85] установлена корреляция коэффициентов диффузии от обратной величины радиуса катиона соли-растворителя ($1/r_{R^+}$) и ионного потенциала диффузанта (отношение заряда к радиусу Z/r) в расплавленных хлоридах щелочных металлов. При постоянной температуре значения коэффициентов диффузии уменьшаются в ряду от NaCl к CsCl, и между значениями $D_{Me^{z+}}$ и $1/r_{R^+}$ имеет место линейная зависимость. Эту зависимость можно использовать для оценки $D_{Me^{z+}}$ в тех хлоридах щелочных металлов или их смесях, в которых они не определены экспериментально.

Исследователи [94] на основе анализа большого массива экспериментальных значений коэффициентов диффузии получили эмпирические уравнения изменения коэффициентов диффузии от ионного потенциала диффузанта и температуры в интервале 1000–1100 К в следующих галогенидах щелочных металлов, см²/с:

NaCl

$$D = \left[\frac{145.44 - 132490/T + (6.84 - 6606/T) \cdot Z/r}{1 + (1.46 - 1320/T) \cdot Z/r} \pm 0.07 \right] \cdot 10^{-5}; \quad (3.28)$$

NaCl-KCl

$$D = \left[\frac{105.57 - 84630/T + (5.56 - 5280/T) \cdot Z/r}{1 + (0.77 - 470/T) \cdot Z/r} \pm 0.67 \right] \cdot 10^{-5}; \quad (3.29)$$

KCl

$$D = \left[\frac{-351.39 + 461290/T - (10.16 - 12600/T) \cdot Z/r}{1 - (11.12 - 13200/T) \cdot Z/r} \pm 0.47 \right] \cdot 10^{-5}; \quad (3.30)$$

CsCl

$$D = \left[\frac{275.27 - 265020/T - (0.043 + 1209/T) \cdot Z/r}{1 + (2.92 - 2780/T) \cdot Z/r} \pm 0.33 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (3.31)$$

Установленные корреляционные соотношения в работе [94] предлагается использовать в указанных растворителях для оценки коэффициентов диффузии катионов других металлов, которые не были измерены экспериментально.

Коэффициенты диффузии Hf(IV), Hf(II), рассчитанные по уравнениям (3.22, 3.24, 3.25, 3.28–3.31), и экспериментальные значения, полученные нами в расплавах NaCl – KCl и CsCl [87; 95; 96], приведены в табл. 3.6. При расчетах

использовались данные по плотности солевых расплавов [97], вязкости [98], энтальпии образования дихлорида и тетрахлорида гафния в галогенидах щелочных металлов [99].

Таблица 3.6

Экспериментальные и рассчитанные величины коэффициентов диффузии ($D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$) в расплавленных хлоридах щелочных металлов при $T = 1100 \text{ К}$

Диффузانت	Расплав	Уравнение				Эксперимент
		(3.22)	(3.24)	(3.25)	(3.28–3.31)	
Hf(IV)	NaCl	7.48	3.38	3.74	4.8	–
	NaCl – KCl	9.14	4.12	3.24	3.8	3.99
	KCl	9.83	4.44	2.81	3.3	–
	CsCl	12.0	5.44	1.95	1.6	1.97
Hf(II)	NaCl	6.04	5.11	5.92	6.7	–
	NaCl – KCl	7.38	6.24	5.20	5.8	5.82
	KCl	7.94	6.71	4.49	5.5	–
	CsCl	9.73	8.22	3.19	3.8	–

Как видно из табл. 3.6 экспериментальные значения коэффициентов диффузии в расплаве NaCl – KCl хорошо согласуются с рассчитанными по уравнению (3.29). Поэтому для определения коэффициентов диффузии в индивидуальных расплавах NaCl и KCl при температурах выше температуры плавления и до 1100 К без большой погрешности могут использоваться зависимости (3.28), (3.30).

Наблюдаемая диффузия включает в себя по крайней мере два слагаемых — трансляционный и перескоковый механизмы:

$$D = D_{\text{т.п}} + D_{\text{п}}. \quad (3.32)$$

Коэффициент диффузии за счет трансляционного переноса может быть рассчитан по уравнению (3.24). Теория абсолютных скоростей реакций дает для активационной диффузии частиц, происходящей по механизму перескока, уравнение [93]:

$$D_i^{\text{пер}} = 2.78\lambda_i^2 \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right), \quad (3.33)$$

где h — постоянная Планка. В него входят три структурно зависимые величины: длина элементарного шага диффундирующей частицы (λ_i), энтропия (ΔS) и энергия активации процесса диффузии (ΔE). Однако эти величины оценить трудно, поэтому для оценки составляющей, связанной с перескоковым механизмом, было введено эмпирическое уравнение [100]:

$$D_{\text{п}} = \frac{6.0 \cdot 10^{-3}}{100 + \Delta U} \cdot \left[\frac{2}{r_{R^+}} - 1 \right], \quad (3.34)$$

где ΔU — величина, характеризующая изменение энергии связи комплексов с радиусом катионов щелочных металлов солевой среды. Рассчитанные по уравнениям (3.4, 3.13) и экспериментальные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Экспериментальные и рассчитанные величины коэффициентов диффузии ($D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$) в расплавленных хлоридах щелочных металлов при $T = 1100 \text{ К}$

Диффузонт	NaCl – KCl			CsCl		
	$D_{\text{т. п}}$ ур-е 3.25	$D_{\text{п}}$ ур-е 3.34	D эксп.	$D_{\text{т. п}}$ ур-е 3.25	$D_{\text{п}}$ ур-е 3.34	D эксп.
Hf(IV)	1.66	2.40	3.99	1.49	0.70	1.97
Hf(II)	1.66	3.39	5.88	1.48	0.98	3.8*

* Расчет по уравнению (3.31).

Как видно из табл. 3.7 для комплексов Hf(IV) сумма $D_{\text{т. п}} + D_{\text{п}}$ дает значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными в расплавах NaCl – KCl, и CsCl. Согласование результатов для комплексов Hf(II) значительно хуже. При переходе от эквимольной смеси хлоридов натрия и калия к хлориду цезия вклад перескоковой составляющей уменьшается. Так, в расплаве NaCl – KCl для комплексов Hf(IV) он составляет 59.1 %, а в CsCl — 35.5 %. Это изменение обусловлено упрочнением хлоридных комплексов гафния за счет уменьшения контрполяризующего воздействия катионов второй координационной сферы.

Для расчета в расплавленных солях коэффициентов диффузии за счет трансляционного переноса (коллективная составляющая диффузии) может быть использовано уравнение Фишера [101], полученное для коллективной составляющей самодиффузии в жидких металлах:

$$D_{\text{кол.}} = \frac{kT \cdot \sqrt{G \cdot \rho}}{16\pi \cdot \eta^2}, \quad (3.35)$$

где ρ — плотность; η — вязкость; G — высокочастотный модуль сдвига, который можно оценить по уравнению:

$$G = \rho \cdot U^2, \quad (3.36)$$

где U — скорость ультразвука в диффузионной сфере.

Для расчета использовались значения скорости ультразвука в галогенидах щелочных металлов [102]. Не трудно видеть из уравнения (3.35), что коллективная составляющая диффузии является гидродинамической характеристикой данного растворителя, вследствие этого ее величина будет одинаковой как для самодиффузии, так и для гетеродиффузии. Из расчета по уравнению (3.35) имеем следующие значения коллективной составляющей диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; NaCl – $0.46 \cdot 10^{-5}$; NaCl – KCl – $0.64 \cdot 10^{-5}$; KCl – $0.69 \cdot 10^{-5}$; CsCl – $1.19 \cdot 10^{-5}$. Использование данных результатов приводит к значительному расхождению экспериментальных и расчетных значений коэффициентов диффузии.

При добавлении в расплав NaCl – KCl небольших количеств NaF ($[\text{F}]/[\text{Hf}] = 6$), когда физико-химические параметры среды заметно не изменяются, а гафний связан во фторидный HfF_6^{2-} и хлоридно-фторидный $\text{HfF}_5\text{Cl}^{2-}$ комплексы, коэффициенты диффузии Hf(IV) заметно уменьшаются [103].

Это уменьшение связано с изменением состава первой координационной сферы — заменой анионов хлора на более сильные лиганды — анионы фтора, которые образуют с гафнием более прочные комплексы, что снижает вклад перескоковой составляющей в значения коэффициентов диффузии [104].

Еще меньшие значения коэффициентов диффузии получены для комплексов HfF_6^{2-} в эвтектической смеси $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl}$ [105]. В данном случае уменьшение уже вызвано влиянием второй координационной сферы. Уменьшение контрполяризующего воздействия катионов второй координационной сферы за счет появления в ней крупных катионов цезия приводит к упрочнению связей гафний — фтор, что ведет к уменьшению перескоковой составляющей и значений коэффициентов диффузии [105].

3.5. Коэффициенты диффузии хлоридных и фторидных комплексов тугоплавких металлов в эквимольной смеси $\text{NaCl} - \text{KCl}$

Ниже в табл. 3.8 и 3.9 приведены значения коэффициентов диффузии — уравнение (3.10) и D при различных температурах для хлоридных комплексов на фоне расплава $\text{NaCl} - \text{KCl}$ и фторидных комплексов — мольное соотношение тугоплавкого металла к анионам фтора один к шести, а в случае Nb(V) — один к семи. Однако приведенные в табл. 3.9 значения коэффициентов диффузии определяются не только диффузией чисто фторидных комплексов, например HfF_6^{2-} , NbF_7^{2-} и т. д., но и диффузией хлоридно-фторидных комплексов $\text{HfF}_5\text{Cl}^{2-}$, $\text{NbF}_6\text{Cl}^{2-}$ и т. д. [29; 71; 106–109]. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии при 1100 К в координатах $D - Z/r$ для расплава $\text{NaCl} - \text{KCl}$ приведены на рис. 3.16. На этом же рисунке для сравнения приведены значения $D_{\text{Cu(I)}}$, имеющие малую величину ионного потенциала.

Таблица 3.8

Коэффициенты диффузии хлоридных комплексов тугоплавких металлов на фоне эквимольной смеси $\text{NaCl} - \text{KCl}$

Диффузانت	A	B	Δ	$D, \text{см}^2/\text{с} \cdot 10^5$				$\Delta U,$ кДж моль ⁻¹
				973 К	1023 К	1073 К	1100 К	
Hf(II)	2.40	2019	0.03	3.35	4.23	5.23	5.82	38.6
Cr(II)	2.43	2118	0.03	2.47	3.16	3.94	4.41	38.7
Re(III)*	2.41	2167	0.02	2.31	2.97	3.72	4.17	41.5
Ir(III)*	2.39	2200	0.02	2.23	2.88	3.63	4.07	42.1
Cr(III)	2.44	2294	0.03	1.59	2.08	2.64	2.98	43.9
Hf(IV)	2.36	2243	0.03	2.16	2.80	3.55	3.99	42.9
Nb(IV)*	2.21	2461	0.02	1.83	2.42	3.14	3.57	47.1
Nb(V)*	2.23	2506	0.03	1.56	2.10	2.72	3.11	48.0

* Данные получены впервые.

Таблица 3.9

Коэффициенты диффузии фторидных комплексов тугоплавких металлов на фоне эквимольной смеси NaCl – KCl

Диффузант	A	B	Δ	$D, \text{см}^2/\text{с} \cdot 10^5$				$\Delta U, \text{кДж моль}^{-1}$
				973 К	1023 К	1073 К	1100 К	
Cr(II)*	2.15	2449	0.03	2.15	2.86	3.70	4.20	46.9
Re(III)*	2.22	2462	0.03	1.78	2.36	3.06	3.48	47.1
Cr(III)*	2.24	2524	0.04	1.47	1.96	2.56	2.92	48.3
Hf(IV)	2.14	2583	0.03	1.60	2.16	2.84	3.25	49.5
Nb(IV)*	2.26	2600	0.02	1.12	1.51	1.99	2.28	49.8
Ir(IV)*	2.35	2579	0.02	1.00	1.35	1.76	2.02	49.4
Nb(V)*	2.29	2686	0.04	0.89	1.24	1.61	1.85	51.4

* Данные получены впервые.

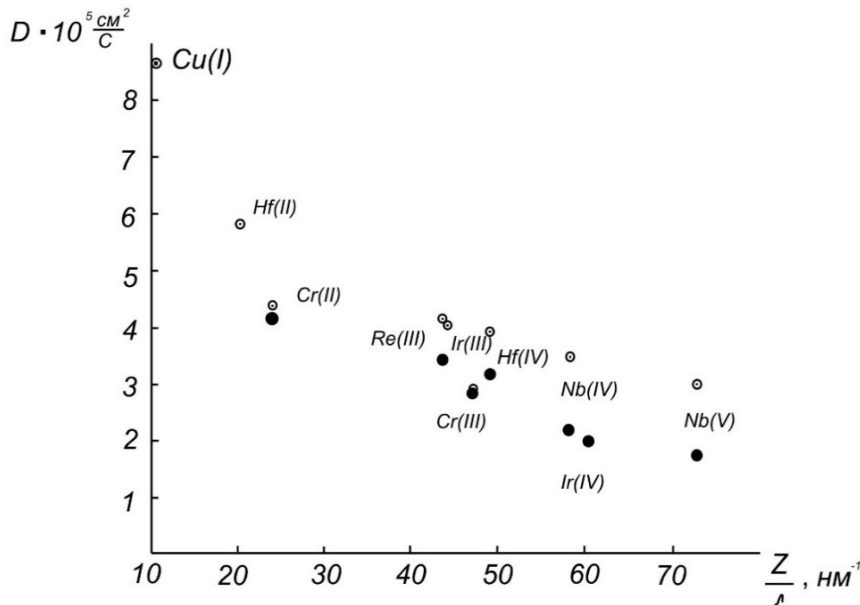


Рис. 3.16. Зависимость коэффициентов диффузии от ионного потенциала диффузанта при 1100 К в расплаве NaCl-KCl: о — хлоридные комплексы; ● — фторидные комплексы

Как следует из табл. 3.8 и 3.9 и рис. 3.16, коэффициенты диффузии понижаются с увеличением ионного момента диффузанта и при переходе от хлоридных комплексов к фторидным. Уменьшение D связано с повышением прочности комплексов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению вклада перескоковой составляющей диффузии. Особенно большое уменьшение $D_{\text{п}}$ наблюдается при переходе от хлоридных комплексов к фторидным, поскольку при таком переходе возрастают значения $D_{\text{т.п.}}$.

Зависимость D от Z/r для фторидных комплексов схожа с зависимостью для хлоридных комплексов. Однако для первых наблюдается резкое уменьшение D в области Z/r от 10 до 20 нм⁻¹, а для хлоридных в более широкой области — от 10 до 30 нм⁻¹ [110]. Из рис. 3.16 можно видеть, что для хлоридных комплексов в области 43.5–72.7 нм⁻¹ зависимость D от Z/r является линейной, а для фторидных эта область простирается от 24 до 72.5 нм⁻¹. Для нахождения D для этих областей Z/r можно рекомендовать следующие эмпирические уравнения, см²/с [110]:

для хлоридных комплексов

$$D = [(5.71 \pm 0.17) - 3.61 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Z}{r} \pm 0.02] \cdot 10^{-5}, \quad (3.37)$$

для фторидных комплексов

$$D = [(5.55 \pm 0.72) - 5.37 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Z}{r} \pm 0.01] \cdot 10^{-5}. \quad (3.38)$$

Уравнения (3.37) и (3.38) можно использовать для оценки коэффициентов диффузии хлоридных и фторидных комплексов металлов, для которых нет экспериментальных данных.

3.6. Определение стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимого процесса — случай образования растворимого продукта на примере электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III)

Типичные вольтамперные кривые для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆, представлены на рис. 3.17.

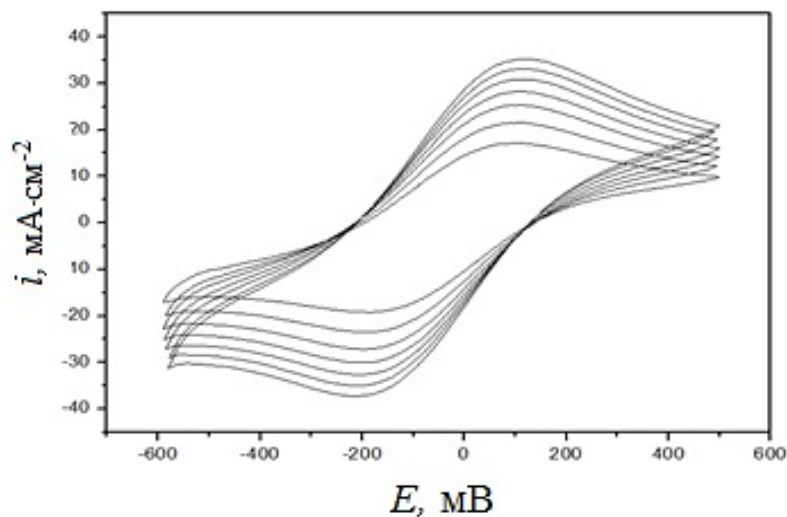


Рис. 3.17. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ при $T = 1023$ К. Скорости поляризации ($V \cdot c^{-1}$): 0,75 (внутренняя кривая); 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0. $C(K_2TiF_6) = 1,85 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³

Стандартные константы скорости переноса заряда определяли по методу Николсона [11], разработанному для квазиобратимых процессов. Поэтому находилась такая область скорости поляризации, в которой процесс



является квазиобратимым. Для этого были изучены зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации (рис. 3.18). Согласно теории ЛВА [12], отклонение экспериментальных точек от прямой на рис. 3.18, а при $0.75 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1} \leq v \leq 2.0 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ указывает на квазиобратимость процесса (3.39), что подтверждается также криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости поляризации (см. рис. 3.18, б).

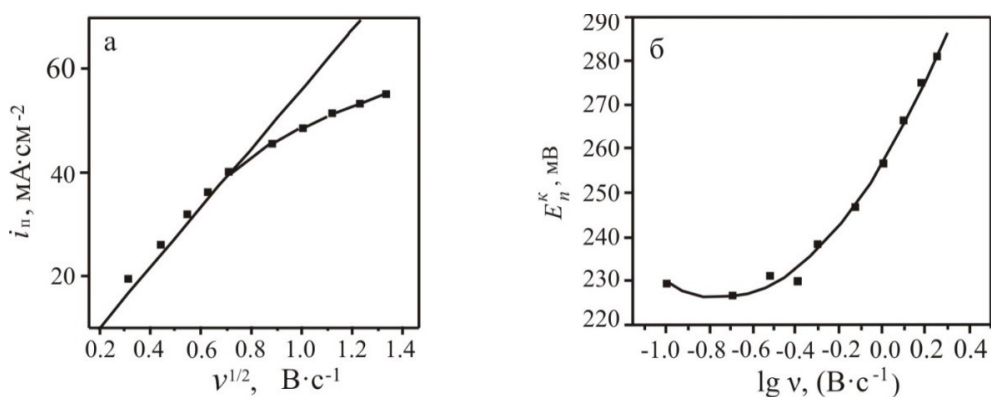


Рис. 3.18. Зависимость плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации при $T = 1023 \text{ К}$.
 $C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$

Теория определения стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимых редокс-процессов, не осложненных образованием нерастворимого продукта, по данным метода ЦВА, развита в работе Николсона [64]. В ней установлена корреляция между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{K_s (D_{\text{ox}} / D_{\text{red}})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{\text{ox}} n F v) / RT}}, \quad (3.40)$$

где $\alpha = 0.5$ коэффициент переноса.

Для расчета стандартной константы скорости переноса заряда необходимо данные ΔE_p и ψ , приведенные в работе [64] для температуры 298 К, пересчитать на рабочую температуру по уравнениям [95]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T \cdot 298}{T}, \quad (3.41)$$

$$\psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (3.42)$$

Значения функции ψ_T , полученные по уравнениям (3.41) и (3.42), позволили с использованием зависимости (3.40) и величин коэффициентов диффузии [111] рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III).

При определении K_s особое внимание уделялось возможному влиянию нескомпенсированного сопротивления на экспериментальные данные. При протекании фарадеевского тока через рабочий электрод влияние омического падения потенциала при использовании метода ЦВА приводит в случае процесса электровосстановления к более отрицательным значениям $E_p(K)$, а в случае электроокисления — к более положительным $E_p(A)$. Это ведет к увеличению разности потенциалов пиков ΔE_p , уменьшению тока пика и увеличению ширины пика. Вышеперечисленные эффекты увеличиваются с ростом сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения, концентрации электрохимически активных частиц (ЭХАЧ) и увеличением скорости развертки потенциала. Таким образом, влияние нескомпенсированного сопротивления приводит к уменьшению K_s . Особенно компенсация омического падения потенциала необходима для систем с высокими значениями стандартных констант скорости переноса заряда, то есть для систем, слабо отличающихся от обратимого поведения. “VoltaLab 40” с пакетом прикладных программ “VoltaMaster 6” позволяет использовать несколько методов для компенсации омического сопротивления. В данном исследовании в основном использовался режим автоматической обратной связи.

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда в уравнении (4.2) использовалось значение $\alpha = 0.5$, поскольку для данной величины α — коэффициента переноса — в оригинальной работе [64] установлена зависимость между функцией ψ и ΔE_p . К тому же для экспериментально определенных в данном исследовании величин ψ значения ΔE_p практически не зависят от α в интервале значений α от 0.3 до 0.7 [8].

Как видно из рис. 3.19, стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры, что обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [112; 113].

Температурная зависимость стандартной константы скорости переноса заряда для расплава CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_s = (6.39 \pm 0.90) - (4600 \pm 910)/T \quad (3.43)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.97$.

Энергия активации, рассчитанная из температурной зависимости, составила 88.1 кДж·моль⁻¹ [111]. Используя вышеописанный алгоритм были определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах NaCl-KCl_{экв}-NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆ [114], KCl-KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ [115] и для редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в галогенидных расплавах [116–127].

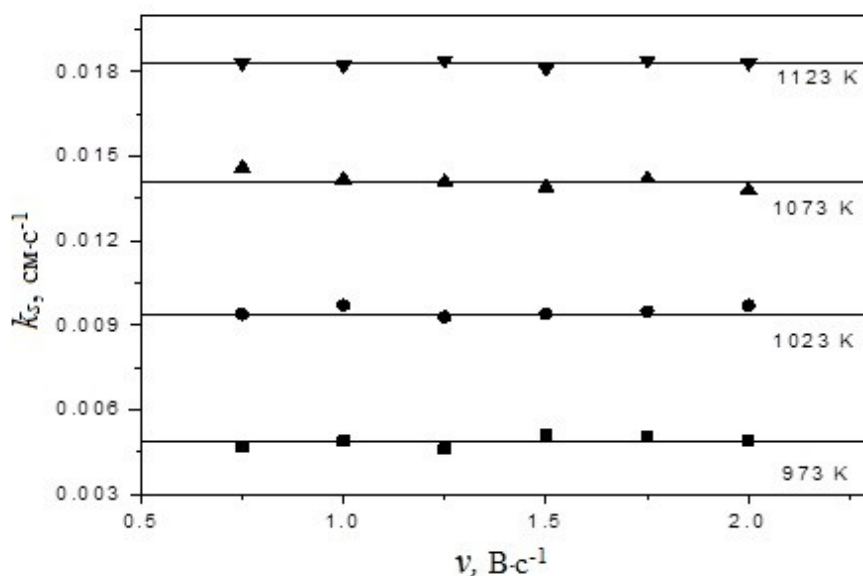


Рис. 3.19. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ при различных скоростях поляризации

3.7. Определение констант скорости переноса заряда для квазиобратимого и необратимого процессов — случай образования нерастворимого продукта на примере редокс-пары Hf(II)/Hf

В случае образования нерастворимого продукта на электроде, например металла, метод Никольсона [64] для определения стандартных констант скорости переноса заряда не может быть использован. Это связано с тем, что разница потенциалов катодного и анодного пиков зависит от количества осажденного на электроде металла в катодном полуцикле, то есть от потенциала реверса при катодной поляризации. В этом случае для квазиобратимого и необратимого процессов константы скорости могут быть определены методом ЭИС [18].

Типичная комплексная диаграмма импеданса (кривая Найквиста) на вольфрамовом электроде, полученная в расплаве NaCl-KCl-HfCl₂, представлена на рис. 3.20.

Она состоит из двух частей: одна емкостная петля на более высокой частоте обусловлена кинетическим контролем за счет электрохимического переноса заряда на границе электрод — электролит, а прямая линия с наклоном около 45° на низкой частоте относится к диффузии частиц Hf(II).

Следующее уравнение может быть использовано для сопротивления переноса заряда (R_{CT}) при потенциале разомкнутой цепи [18]:

$$R_{CT} = RT/nFi_0 = RT/n^2F^2K_s C_{\text{Hf(II)}}^{\alpha} \quad (3.44)$$

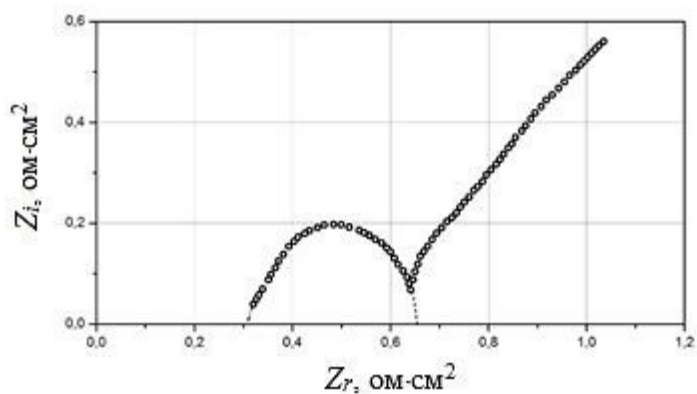


Рис. 3.20. Найквист-кривая, полученная на вольфрамовом электроде в расплаве NaCl-KCl-HfCl₂ при потенциале разомкнутой цепи -0.95 В относительно хлорсеребряного электрода сранения; C_{HfCl₂} = 5.02·10⁻⁵·моль·см⁻³. Интервал частоты 100 мГц ≤ ω ≤ 100 КГц

Как видно из рис. 4.4, сопротивление переноса заряда (R_{CT}) при температуре 1073 К равно 0.34 Ом·см². Расчет по уравнению (4.6) показал, что $K_s = 2.1 \cdot 10^{-4}$ см с⁻¹ [128].

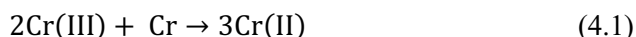
Конечно, метод импеданс-спектроскопии может быть использован для нахождения констант скорости переноса заряда для квазиобратимых и необратимых процессов с образованием растворимых продуктов. В этом случае уравнение для определения сопротивления переноса заряда имеет следующий вид [18]:

$$R_{CT} = RT/n^2F^2K_sC^{1-\alpha}_{Ox}C^{\alpha}_{Red}. \quad (3.45)$$

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ МЕТАЛЛ — СОЛЬ И РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

4.1. Экспериментальное определение констант равновесия металл — соль и термодинамических характеристик образования соединений из элементов

Для проверки предложенной методики расчета констант равновесия реакций межвалентного взаимодействия методом ЛВА (см. главу 2) было изучено равновесие реакции



в эвтектическом расплаве LiCl-KCl [48; 49]. Для этой солевой смеси имеются литературные данные величин стандартных электродных потенциалов $E_{\text{Cr(II)/Cr}}^0$, $E_{\text{Cr(III)/Cr}}^0$ и окислительно-восстановительного потенциала $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^0$, полученные с использованием потенциометрического метода [129]. Электровосстановление хрома в данном солевом расплаве протекает в две обратимые последовательные стадии: перезаряд Cr(III) до Cr(II) с образованием растворимой формы в расплаве и разряд Cr(II) до металла [49; 130; 131] (рис. 4.1).

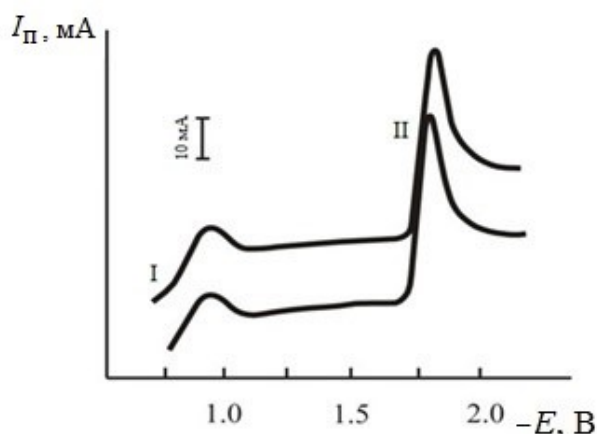


Рис. 4.1. Вольтамперограммы в расплаве LiCl-KCl-CrCl₃ на электроде из платины. $C_{\text{CrCl}_3} = 4.13 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³; $\nu = 0.5$ В·с⁻¹; $T = 723$ К. Кривые смещены по оси потенциалов и сняты через 3 мин; E — относительно хлорного электрода сравнения

В силу этого константа равновесия реакции (4.1) определялась по уравнению (2.18) и описывалась следующим эмпирическим уравнением [48; 49]:

$$\lg K^* = 5.55 + \frac{4073}{T} \pm 0.17. \quad (4.2)$$

Для температуры 723 К логарифм константы равновесия, рассчитанный по уравнению (2.18), имеет значение 11.2, а по литературным данным [129] для этой же температуры значение $\lg K = 11.1$, что говорит о хорошем согласовании полученных нами методом ЛВА данных [48; 49] с данными потенциометрического метода [129].

Поскольку для вычисления константы равновесия необходимо определить лишь E_{II}^{I} и $E_{\text{II}}^{\text{II}}$ и съемка вольтамперной кривой занимает при скорости поляризации 0.5–1.0 В/с не больше 2–4 с, то потенциалы могут измеряться относительно квазиэлектрода сравнения, в качестве которого может использоваться любой индифферентный в данном расплаве металлический электрод.

Однако если исследователь хочет получить данные по термодинамике образования соединений из элементов, то измерения необходимо проводить относительно хлорного электрода сравнения или какого-либо другого электрода, для которого известна зависимость потенциала относительно хлорного электрода. В нашем случае измерения проводились относительно серебряного электрода сравнения Ag/LiCl – KCl– AgCl (5 мол. %) и пересчитывались на хлорный электрод. Условные стандартные потенциалы $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$ и $E_{\text{Cr(II)/Cr}}^*$ определялись по уравнениям (2.13) и (2.15), а $E_{\text{Cr(III)/Cr}}^*$ — с использованием правила Лютера (2.16). Получены следующие зависимости условных стандартных потенциалов хрома в эвтектической смеси LiCl – KCl [49]:

$$E_{\text{Cr(II)/Cr}}^* = -1.870 + 3.08 \cdot 10^{-4} T \pm 0.001, \quad (4.3)$$

$$E_{\text{Cr(III)/Cr}}^* = -1.736 + 4.90 \cdot 10^{-4} T \pm 0.003. \quad (4.4)$$

Отметим, что в работе [132] установлены температурные зависимости равновесного потенциала $E_{\text{Cr(II)/Cr}}^0$ в эвтектике LiCl – KCl при различных концентрациях хрома, но они не являются надежными при температуре 973 К и выше, так как значения потенциалов при одинаковых температурах в расплаве LiCl – KCl имеют более отрицательные значения, чем в расплаве NaCl – KCl. Это находится в противоречии с многочисленными экспериментальными данными по влиянию солевого расплава на равновесные потенциалы.

В наших работах [133; 134] показано, что электровосстановление трихлорида хрома в расплаве эквимолярной смеси NaCl – KCl происходит по той же схеме, что и в расплаве LiCl – KCl. Для эквимолярной смеси хлоридов натрия и калия определены в широком интервале температур условные стандартные потенциалы методом ЛВА [133]. Потенциалы пиков измерялись относительно серебряного электрода сравнения Ag/NaCl – KCl– AgCl (2 мас. %) и пересчитывались на хлорный. Экспериментальные и расчетные данные представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Потенциалы пиков процессов электровосстановления
 $\text{Cr(III)} + e^- \rightarrow \text{Cr(II)}$, $\text{Cr(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$ и условные электродные потенциалы.
 Скорость поляризации 0.5 В/с; $N_{\text{CrCl}_3} = 1.57 \cdot 10^{-3}$ м. д.

T, К	E_{II}^{I} , В	$E_{\text{II}}^{\text{II}}$, В	Условные стандартные потенциалы, В			lg K*
			$E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$	$E_{\text{Cr(II)/Cr}}^*$	$E_{\text{Cr(III)/Cr}}^*$	
973	-0.758	-1.934	-0.679	-1.627	-1.312	9.79
1023	-0.728	-1.925	-0.647	-1.603	-1.284	9.40
1073	-0.701	-1.914	-0.615	-1.576	-1.257	9.01
1123	-0.674	-1.906	-0.583	-1.552	-1.229	8.66

Условный стандартный окислительно-восстановительный потенциал находился по уравнению (2.12) с учетом коэффициентов диффузии Cr(III) и Cr(II). Получена следующая температурная зависимость:

$$E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^* = -1.302 + 6.4 \cdot 10^{-4} T \pm 0.005, \quad (4.5)$$

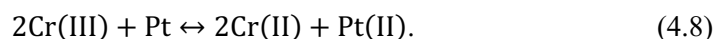
условный стандартный потенциал $E_{\text{Cr(II)/Cr}}^*$ рассчитывался по уравнению (2.15), и его температурная зависимость описывается уравнением:

$$E_{\text{Cr(II)/Cr}}^* = -2.118 + 5.04 \cdot 10^{-4} T \pm 0.003. \quad (4.6)$$

Условный стандартный потенциал $E_{\text{Cr(III)/Cr}}^*$ находился с использованием правила Лютера (2.16), он имеет следующую температурную зависимость:

$$E_{\text{Cr(III)/Cr}}^* = -1.849 + 5.52 \cdot 10^{-4} T \pm 0.003. \quad (4.7)$$

Необходимо отметить, что потенциал $E_{\text{Cr(II)/Cr}}^*$, найденный нами, хорошо согласуется с данными ряда исследований [67; 135], а значения $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$ заметно отличаются от литературных данных работы [135]. Эти различия обусловлены тем, что окислительно-восстановительный потенциал измерялся на платиновом электроде в расплаве, в котором начальные концентрации Cr(III) и Cr(II) были одинаковы и считалось, что они остаются неизменными в процессе измерения. Однако равновесный потенциал платины в данном расплаве частично перекрывает область потенциалов перезаряда ионов хрома [136]. Это делает возможным растворение платины по реакции:



Таким образом, платиновый электрод в расплаве NaCl – KCl, содержащем Cr(III), не является индифферентным [133]. Поэтому на вольтамперных кривых (рис. 4.2, а) в расплаве NaCl – KCl – CrCl₃ на платиновом электроде фиксируется лишь одна катодная волна (II) $\text{Cr(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$ и волна растворения (I) $\text{Pt} - 2e^- \rightarrow \text{Pt(II)}$. Процесс перезаряда $\text{Cr(III)} + e^- \rightarrow \text{Cr(II)}$ не наблюдается, а при использовании электрода из стеклогуглерода он четко фиксируется [133] (см. рис. 4.2, б).

В работе [137] Фленгасом измерены условные стандартные потенциалы хрома в галогенидах щелочных металлов, в том числе и в расплаве NaCl-KCl. Полученные данные практически не отличаются от результатов работы [135], опубликованной в 1959 г., поскольку в качестве индикаторного электрода использовалась платина.

Наши данные по условному стандартному редокс-потенциалу $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$ хорошо согласуются с результатами спектроэлектрохимических измерений [67], но отличаются от работы [70], по-видимому, в силу не совсем корректного допущения, сделанного авторами при выводе уравнений.

Константа равновесия реакции (5.1), по нашим данным [133], может быть определена в NaCl – KCl по уравнению (2.20):

$$\lg K^* = 1.41 + \frac{8158}{T} \pm 0.72. \quad (4.9)$$

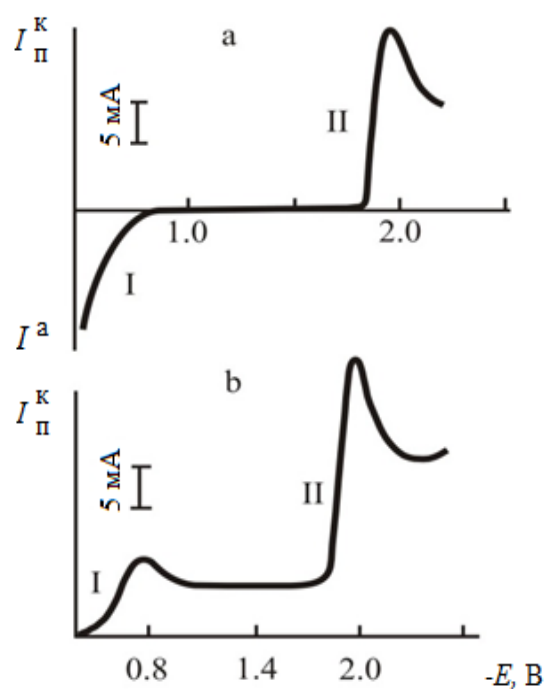


Рис. 4.2. Вольтамперограммы в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃:
a — электрод из платины: (I) Pt – 2e⁻ → Pt(II); (II) Cr(II) + 2e⁻ → Cr;
b — электрод из стеклогуглерода: (I) Cr(III) + 2e⁻ → Cr(II); (II) Cr(II) + 2e⁻ → Cr;
*C*_{CrCl₃} = 4.21 · 10⁻⁵ моль · см⁻³; *v* = 0.5 В · с⁻¹; *T* = 1023 К;
E — относительно хлорного электрода сравнения

Условные стандартные величины изменения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов разбавленных растворов дихлорида и трихлорида находились из уравнений:

$$\Delta G_{\text{CrCl}_2(\text{распл.})}^* = 2FE_{\text{Cr(II)/Cr}}^* \quad (4.10)$$

$$\Delta G_{\text{CrCl}_3(\text{распл.})}^* = 3FE_{\text{Cr(III)/Cr}}^* \quad (4.11)$$

В таблице 4.2 приведены найденные по уравнениям (4.10–4.11) зависимости для указанных реакций в расплавах LiCl – KCl [49] и NaCl – KCl [133].

Таблица 4.2

Условные стандартные величины измерения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов ди- и трихлорида хрома

Солевой расплав	Cr(<i>T</i>) + Cl ₂ = CrCl ₂ (распл.)	Cr(<i>T</i>) + 3/2Cl ₂ = CrCl ₃ (распл.)
	кДж/моль	кДж/моль
LiCl – KCl (эвтектика)	-361 + 59 10 ⁻³ <i>T</i>	-503 + 142 10 ⁻³ <i>T</i>
NaCl – KCl	-409 + 97 10 ⁻³ <i>T</i>	-535 + 160 10 ⁻³ <i>T</i>

Первые члены этих уравнений представляют собой энтальпии, а температурные коэффициенты — энтропии, взятые с обратным знаком. Наблюдаемые изменения при переходе от расплава LiCl – KCl к солевой смеси NaCl – KCl обусловлены тем, что меняются энтальпии и энтропии растворения в результате специфического взаимодействия дихлорида и трихлорида хрома с хлоридами щелочных металлов, приводящего к образованию комплексных ионов CrCl_4^{2-} и CrCl_6^{3-} [138].

Относительная прочность этих комплексов, как видно из табл. 4.2, выше в расплаве NaCl – KCl. Условные стандартные значения энтропии реакций также связаны с изменением частоты собственных колебаний частиц в комплексах по мере их относительного упрочнения.

Литературные данные [139] по термодинамике реакции образования жидкого дихлорида хрома в интервале 1088–1123 К позволяет представить изменение $\Delta G_{\text{CrCl}_2(\text{ж})}^0$ с температурой в виде уравнения:

$$\Delta G_{\text{CrCl}_2(\text{ж})}^0 = -352 + 79 \cdot 10^{-3} T \quad \text{кДж/моль.} \quad (4.12)$$

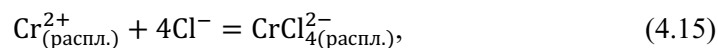
Изменение энергии Гиббса при смешении жидкого дихлорида хрома с солевыми расплавами в случае разбавленных растворов в расплаве LiCl-KCl равно [49]

$$\Delta G_{\text{смеш.}}^* = -8 + \{-19 + 19.14 \lg [\text{Cr(II)}]\} \cdot 10^{-3} T \quad \text{кДж/моль,} \quad (4.13)$$

в расплаве NaCl-KCl [133]:

$$\Delta G_{\text{смеш.}}^* = -56 + \{18 + 19.14 \log [\text{Cr(II)}]\} \cdot 10^{-3} T \quad \text{кДж/моль.} \quad (4.14)$$

Полученные значения $\Delta G_{\text{смеш.}}^*$ показывают, что смешение дихлорида хрома с расплавами — экзотермический процесс в результате реакции комплексообразования [138]:



а относительная устойчивость комплексных ионов CrCl_4^{2-} выше в расплаве NaCl – KCl.

С целью дальнейшей отработки методики были определены условные стандартные потенциалы $E_{\text{Cu(I)/Cu}}^*$ в расплаве NaCl – KCl [140]. Вольтамперограммы расплава NaCl – KCl, содержащего монохлорид меди, приведены на рис. 4.3. Как видно из рис. 4.3, а, нестационарные вольтамперные кривые характеризуются одним пиком электровосстановления с потенциалом -1.64 В относительно хлорного электрода сравнения и имеют хорошую воспроизводимость. Один пик фиксируется и на дифференциальной вольтамперной кривой (см. рис. 4.3, б). Потенциостатический электролиз при потенциалах данной волны приводит к образованию на электроде осадка меди. На основании диагностических критериев метода ЛВА установлено, что процесс



является обратимым. Используя экспериментальные данные потенциала пика процесса электровосстановления и коэффициенты диффузии Cu(I), по уравнению (2.15) получена следующая зависимость:

$$E_{\text{Cu(I)/Cu}}^* = -1.368 + 2.4 \cdot 10^{-4} T \pm 0.003. \quad (4.17)$$

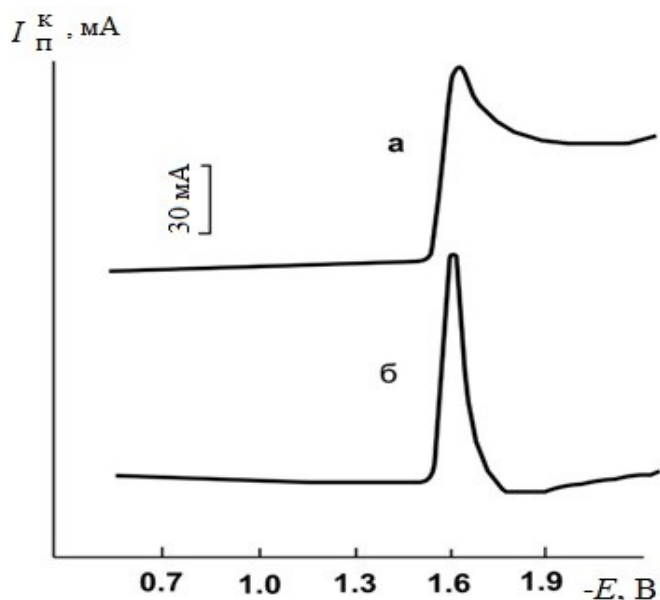


Рис. 4.3. Вольтамперные кривые, полученные в расплаве NaCl-KCl-CuCl при $v = 0.5 \text{ В/с}$; $T = 1023 \text{ К}$; $C_{\text{CuCl}} = 6.7 \cdot 10^{-3} \text{ м. д.}$, $A = 0.290 \text{ см}^2$. Кривые сняты с интервалом 30 с и смещены по оси токов

Найденные нами значения хорошо согласуются с данными других исследователей [137; 141], полученными потенциометрическим методом.

При съемке циклической вольтамперной кривой (рис. 4.4) кроме волны II, отвечающей электроокислению $\text{Cu} - e^- \rightarrow \text{Cu(I)}$, наблюдается хорошо воспроизводимая волна III. Расчет числа электронов для данной волны показывает, что она отвечает одноэлектронному переходу. Вследствие этого волна III соответствует процессу:



Волна IV отвечает электроокислению анионов хлора. Условный редокс-потенциал рассчитывался по уравнению (2.12), и его температурная зависимость описывается следующим уравнением:

$$E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^* = -0.685 + 4.49 \cdot 10^{-4} T \pm 0.001. \quad (4.19)$$

Полученные нами данные по значению $E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^*$ очень хорошо согласуются с результатами ряда исследований [135; 141].

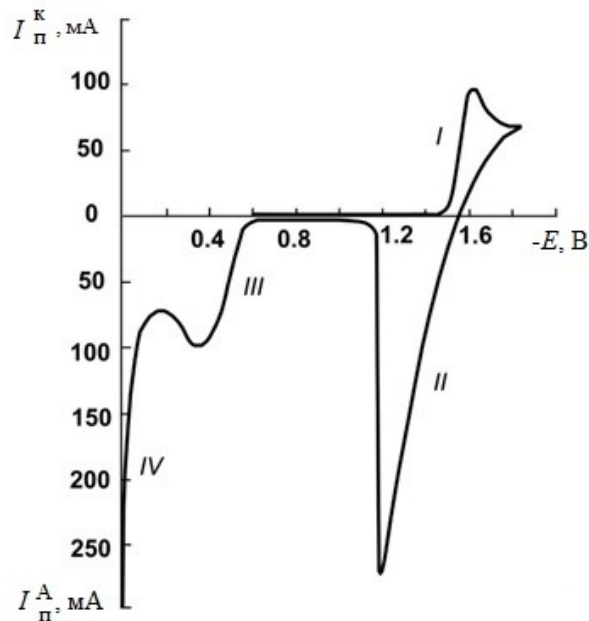


Рис. 4.4. Циклическая вольтамперная кривая, полученная в расплаве NaCl-KCl-CuCl при $\nu = 0.5$ В/с; $T = 1023$ К; $C_{\text{CuCl}} = 6.7 \cdot 10^{-3}$ м. д.; $S = 0.290$ см²

Значения логарифма константы равновесия реакции



линейно зависят от обратной температуры [140]

$$\lg K^* = 0.56 + \frac{3927}{T} \pm 0.01. \quad (4.21)$$

Изменение энергии при смешении жидкого монохлорида меди с расплавленной смесью NaCl – KCl, когда образуются разбавленные растворы, равно [140]:

$$\Delta G_{\text{смеш.}}^* = -22 + \{4.9 + 19.14 \lg [\text{Cu(I)}]\} \cdot 10^{-3} T \text{ кДж/моль}. \quad (4.22)$$

Найденные значения $\Delta G_{\text{смеш.}}^*$ показывают, что смешение монохлорида меди с эквимольной смесью NaCl – KCl — экзотермический процесс в результате реакции комплексообразования. Исходя из имеющихся данных, наиболее предпочтительно образование в данной системе комплексов CuCl_3^{2-} [142; 143]. Таким образом, Cu^+ , имея небольшой ионный потенциал в расплаве NaCl – KCl, образуют комплексы.

Приведенные выше экспериментальные результаты показывают надежность предложенной методики для определения условных стандартных потенциалов, констант равновесия реакций металл — соль и термодинамических характеристик соединений при образовании их из элементов.

По данной методике были определены константы равновесия реакции:



для расплавов систем $KCl - K_2NbF_7$ и $KCl - KF - K_2NbF_7$ [144]. Двухступенчатое восстановление комплексов $Nb(V)$ обуславливает взаимодействие между металлом и расплавом с образованием $Nb(IV)$ по реакции (4.23), константа равновесия которой определяется равенством:

$$K = \frac{[Nb(IV)]^5}{[Nb(V)]^4} \quad (4.24)$$

Для расплавов разных составов получены температурные зависимости в виде уравнения:

$$\lg K^* = A + \frac{B}{T} \pm \Delta \quad (4.25)$$

Коэффициенты данного уравнения приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Константы равновесия реакции (5.23) в расплавах $KCl - KF - K_2NbF_7$.

$$C_{K_2NbF_7} = 2 - 4 \text{ мас. \% [144]}$$

Солевой расплав		A	B	±Δ	-ΔH*	ΔS*·10 ³
KCl	KF					
мас. %	мас. %	-	-	-	кДж/моль	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
100	-	3.918	5455	0.3	104	75
80	20	4.736	6060	0.4	116	91
60	40	4.814	6429	0.2	123	92
40	60	5.200	6667	0.4	128	100

Поскольку $\Delta G^* = -2.303RT \cdot \lg K^*$, $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, то в табл. 4.3 приведены значения ΔH^* и ΔS^* для реакции межвалентного взаимодействия (4.23).

Как следует из табл. 4.3, равновесие реакции (4.23) очень сильно сдвинуто в сторону образования комплексов $Nb(IV)$; величина константы равновесия возрастает с уменьшением температуры и концентрации хлорида калия.

В работах [145; 146], по данным метода ЛВА, с использованием уравнения (2.20) были определены константы равновесия:



Описанные выше экспериментальные данные сводятся к случаю I (см. главу 2). Однако при изучении электрохимического поведения хрома в расплаве $LiCl - KCl - CrCl_3$ установлено, что стадия перезаряда $Cr(III) + e^- \leftrightarrow Cr(II)$ при скорости поляризации $v \geq 1.0$ В/с и температуре 723–823 К протекает необратимо. На это указывает сдвиг потенциала катодного пика в отрицательную область с увеличением скорости поляризации, а также большая разность катодного и анодного пиков. Так, при температуре 723 К

и $v = 1.0$ В/с она достигает 0.317 В. Таким образом, при высоких скоростях поляризации для нахождения условного стандартного потенциала $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$ необходимо воспользоваться расчетными уравнениями, справедливыми для случая V, — уравнения (2.42) и (2.43).

Заметим, что функция ψ табулирована в зависимости от разности катодного и анодного пиков лишь для комнатной температуры. Из нашего анализа следует, что величина ψ пропорциональна $T^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{1}{T}\right) \right]^{\alpha-1}$, однако вкладом экспоненциального члена ввиду его близости к единице можно пренебречь.

Отношение токов катодного и анодного пиков практически не отличалось от единицы, что свидетельствует о равенстве коэффициентов переноса, то есть $\alpha = 0.5$. Все экспериментальные и расчетные данные сведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Условные стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$ в расплаве LiCl – KCl при скорости поляризации 1.0 В/с

T	$-E_{\text{п}}^k$	$-E_{\text{п}}^a$	$E_{\text{п}}^a - E_{\text{п}}^k$	$(\Delta E_{\text{п}})_{298}$	Ψ_{298}	Ψ_T	K_s	$D_{\text{Cr(III)}}$	$E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$
К	В			—	—	см/с·10 ³	см ² /с	В	
723	0.927	0.610	0.317	0.131	0.307	0.478	7.2	0.45	-0.851
773	0.880	0.538	0.342	0.132	0.284	0.458	8.4	0.71	-0.800
823	0.852	0.474	0.378	0.137	0.265	0.440	9.7	1.10	-0.754

Значения условных стандартных потенциалов $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$ находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными при скорости поляризации $v \leq 0.25$ В/с — уравнение (2.12).

Подробно механизм электровосстановления тетрахлорида гафния в расплаве NaCl – KCl рассмотрен в работе [95]. Отметим, что при скорости поляризации $v \leq 0.6$ В/с и концентрации тетрахлорида гафния $\geq 6.1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ процесс перезаряда $\text{Hf(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Hf(II)}$ осложнен реакцией ДПП комплексов Hf(II). Поэтому в данном исследовании потенциалы пиков, отвечающие процессам электровосстановления комплексов Hf(IV), измеряли при скорости поляризации $v > 0.7$ В/с. При таких условиях съемки электродный процесс не осложнен химическими реакциями в объеме расплава и является обратимым [95].

На основании экспериментальных данных $E_{\text{п}}^I$ в интервале температур 973–1123 К с использованием уравнения (2.12) и значений коэффициентов диффузии Hf(IV) и Hf(II) [147] установлена следующая зависимость:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = -2.528 + 4.0 \cdot 10^{-4} T \pm 0.001. \quad (4.26)$$

Электровосстановление комплексов Hf(II) до металла протекает необратимо и контролируется скоростью переноса заряда [87]. Поэтому были определены стандартные константы скорости переноса заряда с использованием метода

импеданс-спектроскопии [128] (см. главу 4) и затем условные стандартные потенциалы $E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*$ с использованием уравнения (2.47), которые описывались следующей зависимостью:

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = -2.690 + 5.3 \cdot 10^{-4} T \pm 0.002. \quad (4.27)$$

Условный стандартный потенциал $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^*$ определялся по уравнению Лютера:

$$2E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* + E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*. \quad (4.28)$$

Значения $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^*$ при различных температурах аппроксимировались уравнением:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = -2.604 + 4.6 \cdot 10^{-4} T \pm 0.001. \quad (4.29)$$

Условные стандартные потенциалы гафния в эквимольной смеси NaCl – KCl могут быть определены и из стационарных вольтамперных кривых [148]. Стационарная вольтамперная кривая расплава NaCl – KCl – HfCl₄ при концентрации тетрахлорида гафния $1.07 \cdot 10^{-3}$ м. д. (такая низкая концентрация позволяет избежать осложнения стадии перезаряда реакцией ДПП) характеризуется наличием двух волн. Был проведен полулогарифмический анализ $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$ и $E - \lg(I_d - I)$ этих волн. Для первой волны перезаряда (рис. 4.5) прямолинейной является зависимость $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$, то есть полярограмма первой волны описывается уравнением Гейровского — Ильковича. Расчет числа электронов для волны I с учетом углового коэффициента в координатах $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$ показывает, что число электронов на первой стадии близко к двум.

Как видно из рис. 4.5, для волны II линейной является зависимость $E - \lg(I_d - I)$, то есть для волны разряда справедливо уравнение Кольтгофа — Лингейна. Расчет числа электронов по этому уравнению позволяет сделать вывод о переносе двух электронов на второй стадии электровосстановления.

Таким образом, при низкой скорости поляризации, отвечающей стационарным процессам, стадии перезаряда $\text{Hf(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Hf(II)}$ и разряда $\text{Hf(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Hf}$ являются обратимыми.

С использованием экспериментальных данных потенциалов полувольт по уравнениям (2.10) и (2.21) получены следующие эмпирические зависимости [148]:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = -2.475 + 3.6 \cdot 10^{-4} T \pm 0.003, \quad (4.30)$$

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = -2.579 + 4.6 \cdot 10^{-4} T \pm 0.001, \quad (4.31)$$

а по правилу Лютера [58]:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = -2.527 + 4.1 \cdot 10^{-4} T \pm 0.002. \quad (4.32)$$

Константы равновесия реакции



рассчитывались по уравнениям (2.48) и (2.49) — случай VI — или по зависимости

$$\lg K^* = \frac{8 \cdot 10^4}{1.984 T} (E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* - E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*). \quad (4.34)$$

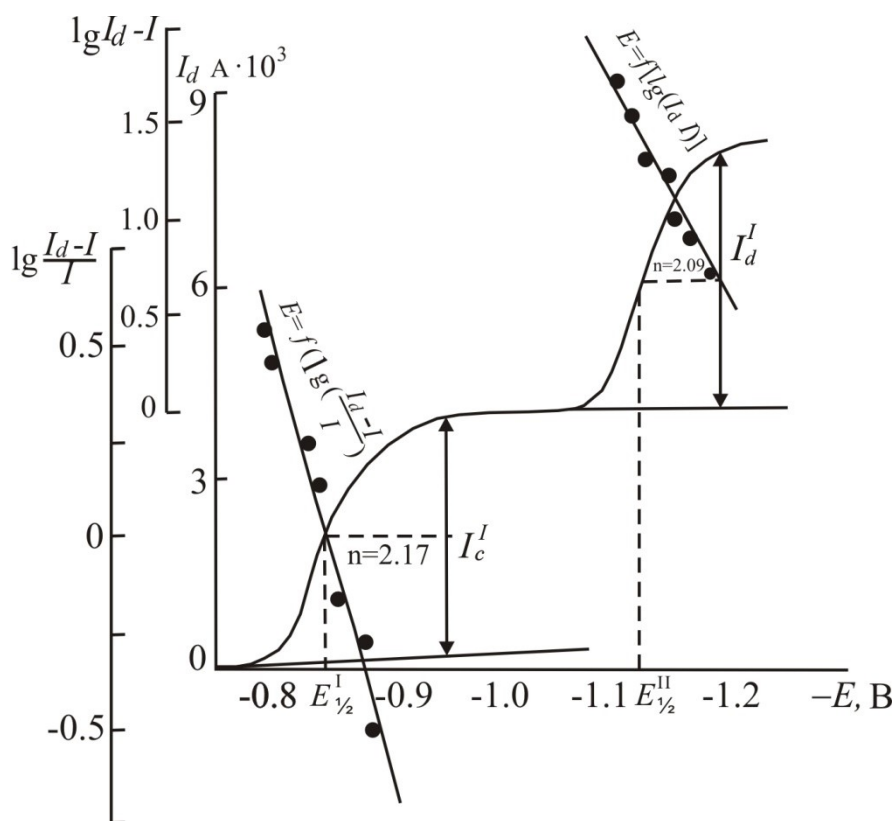


Рис. 4.5. Стационарная вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-HfCl₄ и графики зависимости $E - \lg(I_d - I)/I$ и $E - \lg(I_d - I)$,
 $C_{\text{HfCl}_4} = 1.07 \cdot 10^{-3}$ м. д., $\nu = 0.005$ В/с; $T = 973$ К

Расчетные значения логарифма константы равновесия линейно зависят от обратной температуры и описываются уравнением (4.25). Значения коэффициентов A и B , полученные нами, сведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Константы равновесия реакции (4.33) в расплаве эквимольной смеси NaCl – KCl

Работа	A	B	$\pm \Delta$
Нестац. [128]	-2.747	3388	0.06
Стац. [148]	-1.971	2057	0.03

Условные стандартные величины изменения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов разбавленных растворов HfCl₂ и HfCl₄ в расплавленной эквимольной смеси определялись по уравнениям:

$$\Delta \bar{G}_{\text{HfCl}_2}^* = 2F \cdot E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* \quad (4.35)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{HfCl}_4}^* = 4F \cdot E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* \quad (4.36)$$

В таблице 4.6 приведены условные стандартные величины изменения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов ди- и тетрахлорида гафния в расплаве NaCl – KCl.

Таблица 4.6

Условные стандартные величины изменения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов HfCl₂ и HfCl₄ в эквимольной смеси NaCl – KCl

Работа	Реакция образования, кДж/моль	
	Hf _(тв) + Cl _{2(г)} = HfCl _{2(распл.)}	Hf _(тв) + 2Cl _{2(г)} = HfCl _{4(распл.)}
Нестац. [128]	-519 + 94·10 ⁻³ T	-1005 + 178·10 ⁻³ T
Стац. [147]	-498 + 89·10 ⁻³ T	-975 + 158·10 ⁻³ T

Первые члены уравнений в табл. 4.6 представляют собой энтальпии, а температурные коэффициенты — энтропии, взятые с обратным знаком.

Ниже в табл. 4.7 приведены экспериментальные данные констант равновесия реакций металл — соль в чисто хлоридном расплаве NaCl – KCl, полученные из нестационарных вольтамперных кривых.

Таблица 4.7

Константы равновесия реакций металл — соль в эквимольной смеси NaCl – KCl

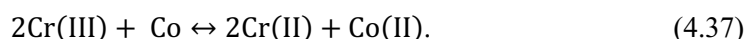
Реакция	A	B	±Δ	-ΔH*	ΔS*·10 ³
	-	-	-	кДж/моль	кДж/моль·град
Hf(IV) + Hf ↔ 2Hf(II)	-2.47	3388	0.06	65	-46.0
4Nb(V) + Nb ↔ 5Nb(IV)	-3.79	14301	0.20	274	-72
2Cr(III) + Cr ↔ 3Cr(II)	1.41	8158	0.72	156	27
3Re(IV) + Re ↔ 4Re(III)	1.94	9989	0.10	191	37
3Ir(IV) + Ir ↔ 4Ir(III)	-2.49	7601	0.30	146	-48

Как видно из табл. 4.7, равновесие реакций смещено в сторону образования комплексов с более низкой степенью окисления.

Известно, что ценность любого метода определяется как его работоспособностью, так и легкостью экспериментального измерения. Мы считаем, что предлагаемый подход удовлетворяет обоим требованиям.

4.2. Экспериментальное определение констант равновесия реакций замещения

Предложенная методика (см. главу 2) применима не только для определения констант равновесия металл — соль, но и, например, для реакций замещения в солевых расплавах. Правомерность предложенной методики была доказана при определении константы равновесия реакции замещения:



Введение металлического кобальта в расплав эвтектической смеси LiCl – KCl, содержащей CrCl₃, приводит к окислению кобальта и переходу его в солевой расплав. Хлоридные комплексы Cr(III) являются окислителями всех металлов, окислительно-восстановительный потенциал которых находится

отрицательнее потенциала перезаряда $\text{Cr(III)} + e^- \rightarrow \text{Cr(II)}$. На вольтамперной кривой такого расплава помимо катодных волн, характерных для хрома, наблюдается при более положительном потенциале, чем потенциал разряда комплексов Cr(II) до металла, волна, отвечающая разряду $\text{Co(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$ (рис. 4.6).

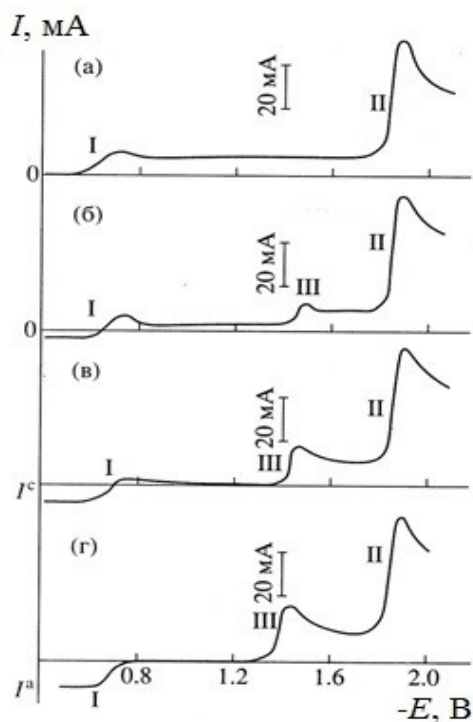


Рис. 4.6. Вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CrCl_3 . $C_{\text{CrCl}_3} = 1.36 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $v = 0.5$ В/с, площадь электрода $A = 0.170$ см², $T = 1023$ К:
a — до введения в расплав металлического кобальта;
б — через 5 мин после введения; *в* — 10 мин; *г* — 40 мин

Значения потенциалов $E_{\text{Cr(III)/Cr(II)}}^*$ и $E_{\text{Co(II)/Co}}^*$, которые можно определить из вольтамперных кривых, позволяют рассчитать константу равновесия реакции (4.37). Внесем лишь небольшие изменения в расчетную формулу (2.20):

$$\lg K^* = \frac{x y 10^4}{1.984 T} \left[\Delta E + 2.303 \frac{RT}{yF} \ln N - 0.854 \frac{RT}{yF} + 1.11 \frac{RT}{xF} \right], \quad (4.38)$$

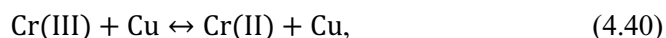
где x — число электронов стадии перезаряда; y — число электронов при электровосстановлении металла, перешедшего в расплав; ΔE — разность потенциалов пиков перезаряда комплексов хрома и разряда комплексов кобальта; N — концентрация в мольных долях окисляемого металла (кобальта) в электролите.

По данным метода ЛВА, константа равновесия реакции (6.1) в интервале температуры 723–873 К описывается уравнением [149]:

$$\lg K^* = 6.87 - \frac{1329}{T} \pm 0.02. \quad (4.39)$$

При температуре 723 К, по нашим данным, $\lg K^* = 5.03$, а по литературным данным, $\lg K^* = 5.02$ [136; 137], то есть наблюдается очень хорошее соответствие.

При определении константы равновесия реакции

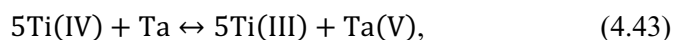
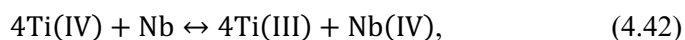


для которой получено уравнение

$$\lg K^* = 4.03 + \frac{665}{T} \pm 0.03 \quad (4.41)$$

установлено, что в расплаве NaCl – KCl совместное присутствие комплексов Cu(I) и Cr(II); Cr(III) не оказывает влияние на значения $E_{\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}}^*$ и $E_{\text{Cu(II)}/\text{Cu}}^*$, по крайней мере до концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ м. д. Это же относится и к расплаву LiCl – KCl, содержащему комплексы хрома и кобальта.

С использованием уравнения (4.38) в расплаве NaCl – KCl – K_2TiF_6 были определены константы равновесия реакции [150]:



получены следующие эмпирические уравнения:

для реакции (4.42)

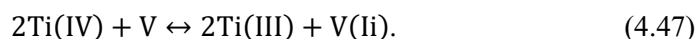
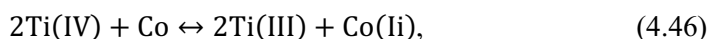
$$\lg K^* = -9.61 + \frac{20625}{T} \pm 0.1, \quad (4.44)$$

для реакции (4.43)

$$\lg K^* = -9.29 + \frac{21875}{T} \pm 0.1. \quad (4.45)$$

Большие величины констант равновесия указывают на то, что равновесие реакций практически нацело сдвинуто вправо.

В исследованиях [151–154] были определены константы равновесия для реакций замещения:



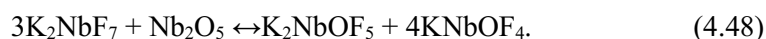
4.3. Взаимодействие ниобия со своими оксифторидными комплексами на фоне расплава NaCl-KCl

Чаще всего для рафинирования ниобия, электроосаждения покрытий используются расплавы, содержащие галогениды щелочных металлов и гептафторониобат калия [155]. Вольтамперная кривая такого расплава в присутствии металлического ниобия характеризуется волной окисления комплексов NbF_5^- до NbF_7^{2-} и волной электровосстановления NbF_5^- до металла [71]. Присутствие оксианионов в расплаве в виде монооксифторидных комплексов характеризуется появлением дополнительной волны с потенциалом пика на 0.10–0.15 В положительнее потенциала пика фторидного комплекса [71; 156; 157]. Эксплуатация такого расплава приводит к осаждению ниобиевых покрытий или порошков с повышенным содержанием кислорода [158].

Причина этого факта не находила должного объяснения, поскольку разряд монооксифторидных комплексов ниобия (при определенных параметрах электролиза) приводит к образованию на катоде ниобия [159], а не его оксидных соединений. В работе [160] была предпринята попытка объяснить повышенное содержание кислорода в ниобии разложением метаниобата калия с выделением кислорода. Однако известно, что метаниобаты калия и натрия разлагаются лишь в вакууме 0.013 Па и имеют высокую термическую устойчивость до температуры 1473 К не только на воздухе, но и в вакууме [161]. Электролиз расплавов проводится в атмосфере инертного газа или при электролизе оксифторидного расплава в атмосфере воздуха, поэтому предложенный механизм [160] загрязнения кислородом ниобия нельзя считать состоятельным. К тому же электрохимический контроль электролита указывает на отсутствие ниобатных комплексов в расплаве.

Можно предположить, что причина повышенного содержания кислорода в металле обусловлена взаимодействием ниобия со своими оксифторидными комплексами.

Для простоты взаимодействие изучалось в расплаве NaCl-KCl, содержащем лишь оксифторидные комплексы ниобия, что достигается при соотношении $K_2NbF_7 : Nb_2O_5 = 3 : 1$, так как взаимодействие между компонентами проходит по реакции:



Интегральная вольтамперная кривая такого расплава характеризуется единственной волной с потенциалом пика -1.23 В (рис. 4.7).

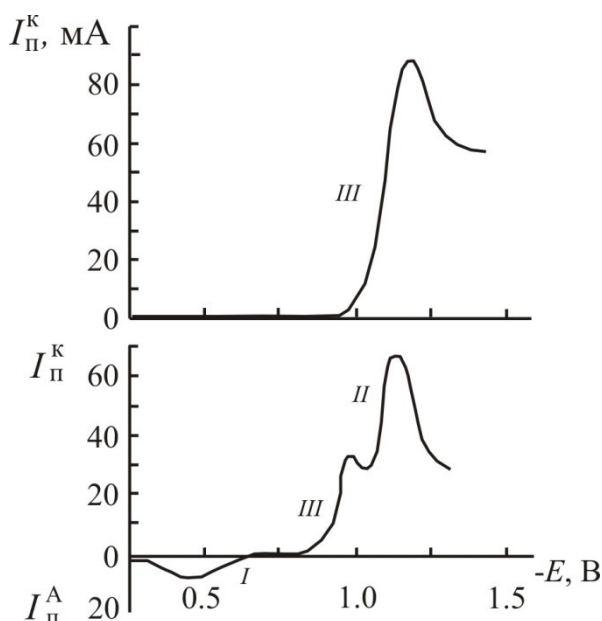
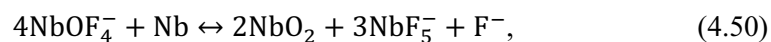
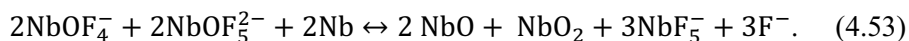


Рис. 4.7. Трансформация вольтамперных кривых оксифторидного расплава при выдержке с металлическим ниобием. $C_{K_3NbOF_6} = 2.5$ мас. %; $v = 0.75$ В/с; $T = 1073$ К

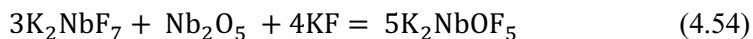
Введение металлического ниобия и выдержка его в расплаве приводят к образованию фторидных комплексов ниобия NbF_5^- , появление которых характеризуется волнами в анодной и катодной областях с потенциалами пиков соответственно -0.43 и -1.12 В (см. рис. 4.7). Для Nb(IV) характерно также формирование комплексов с координационным числом, равным шести, поэтому не исключено образование фторидных NbF_6^{2-} и фторидно-хлоридных $\text{NbF}_5\text{Cl}^{2-}$ комплексов. Такая трансформация вольтамперных кривых связана с частичным «раскислением» оксифторидного расплава металлическим ниобием. На поверхности металлического ниобия (использовались крупные, хорошо сформированные дендриты электролитического происхождения с большой реакционной поверхностью) методом рентгенофазового анализа доказано присутствие оксидов ниобия NbO и NbO₂. То есть взаимодействие описывается следующими химическими реакциями [75; 157; 162; 163]:



Суммируя реакции (4.49–4.52) получим:



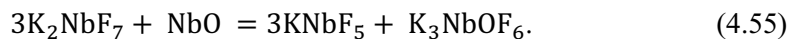
Привес электролитического ниобия за счет образования оксидов ниобия в 100 г расплава $\text{K}_2\text{NbF}_7:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 3:1$ (содержание K_2NbF_7 30 мас. %) составлял 3.05 г за 3 ч. Введение в этот расплав фторида калия в отношении



приводит к снижению скорости раскисления расплава металлическим ниобием (привес составляет 0.98 г за то же время). Еще более низкая скорость раскисления отмечена в расплаве, содержащем лишь комплексы K_3NbOF_6 .

Таким образом, скорость взаимодействия оксифторидного расплава с металлическим ниобием очень сильно зависит от того, в составе какого комплекса находится кислород.

В подтверждение вышесказанного приведем результаты по электролитическому получению ниобия из «эквивислородных» расплавов, то есть из расплавов с одинаковым содержанием кислорода, причем кислород вводился в расплав растворением NbO, NbO₂, Nb₂O₅, K₂NbOF₅. Количество кислорода соответствовало пределу растворения NbO по реакции:



Как видно из табл. 4.8, несмотря на одинаковое содержание кислорода в расплаве, получены осадки с различным содержанием кислорода.

Таблица 4.8

Содержание кислорода в порошках ниобия при электролизе расплава
 $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ с содержанием кислорода 0.508 мас. %.
 Количество электричества 0.5 А·ч.

Кислород задан в расплаве в виде	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅	K ₂ NbOF ₅
Содержание кислорода (мас. %) в катодном осадке	0.30	0.64	0.56	0.46

Наименьшее содержание кислорода в осадке получено, когда источником кислорода является NbO, и наибольшее, если кислород задан в расплаве в виде NbO₂. Было установлено, что при растворении NbO₂ в расплаве присутствуют лишь комплексы NbOF₄⁻ [157; 164]. Если растворяется Nb₂O₅, в расплаве сосуществуют комплексы NbOF₄⁻ и NbOF₅²⁻, причем комплексов NbOF₄⁻ в 4 раза больше, чем NbOF₅²⁻ [157]. При растворении NbO в расплаве предположительно существуют лишь монооксифторидные комплексы NbOF₆³⁻. Существование различных комплексов в расплаве определяет и разную скорость раскисления расплава. Скорость раскисления уменьшается в ряду NbOF₄⁻, NbOF₅²⁻, NbOF₆³⁻, то есть с увеличением числа анионов фтора в монооксифторидном комплексе или с увеличением заряда комплекса [157; 164].

Все вышеописанные результаты получены при использовании ниобия электролитического происхождения. Использование компактного ниобия (ниобиевый прокат) показывает, что скорость раскисления расплава металлом значительно падает. Так, прибыль веса металла при выдержке в 100 г расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (30 мас. % K₂NbF₇, отношения 3K₂NbF₇ : Nb₂O₅ = 3 : 1) составляет 0.30 г за 3 ч, то есть на порядок ниже, чем при использовании ниобия электролитического происхождения.

Взаимодействие компактного ниобия с оксифторидными комплексами изучалось также методом обратного вращения диска. После эксперимента на поверхности диска наблюдался тускло-серый тонкий налет NbO, а на поверхности этого налета россыпь кристаллов NbO₂ (рис. 4.8).

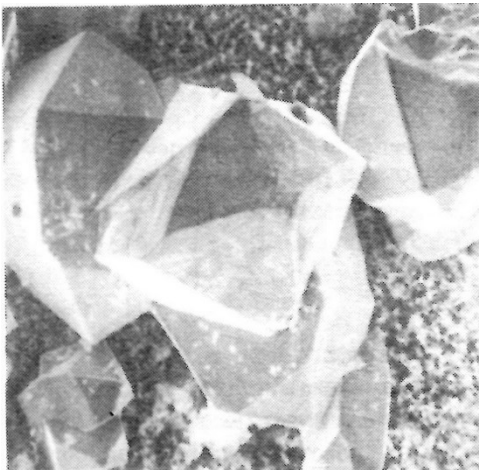


Рис. 4.8. Растровая электронная фотография ниобиевой пластины после взаимодействия в расплаве NaCl-KCl, содержащем оксифторидные комплексы ниобия. $T = 1073 \text{ K}$, время выдержки в расплаве 8 ч. Мелкие кристаллы — NbO, крупные — NbO₂ ($\times 200$)

Заметим, что при длительной выдержке ниобия со своими оксифторидными комплексами независимо от их состава в конечном итоге скорость раскисления расплава будет определяться кинетикой взаимодействия ниобия с комплексами NbOF₆³⁻. Так, при совместном присутствии в расплаве

комплексов NbOF₄⁻ и NbOF₅²⁻ установлено, что в начале происходит уменьшение интенсивности широкой полосы поглощения в интервале 780–870 см⁻¹,

характеризующей колебания мостиковых связей Nb–O–Nb в комплексе NbOF_4^- . Интенсивность узких полос поглощения в области $920\text{--}950\text{ см}^{-1}$, характерных для изолированных комплексов NbOF_5^{2-} , несколько увеличивается. Дальнейшее взаимодействие расплава с ниобием приводит к уменьшению интенсивности полос в области $920\text{--}950\text{ см}^{-1}$, по данным рентгенофазового анализа, в расплаве появляются комплексы NbF_5^- и NbOF_6^{3-} . Таким образом, наблюдается постепенный переход от комплексов состава NbOF_4^- к составу NbOF_6^{3-} . Это связано с тем, что при взаимодействии ниобия с оксифторидными комплексами, например, по реакциям (4.51), (4.52) освобождаются анионы фтора, которые, в свою очередь, присоединяются к комплексу NbOF_4^- вплоть до состава NbOF_6^{3-} .

Полученные результаты доказывают, что повышенное содержание кислорода в ниобии при электролизе расплавов, содержащих оксифторидные комплексы, связано со взаимодействием катодного осадка с ними, например, по реакции (4.53) [165]. Это позволяет предложить метод очистки от оксисоединений ниобия солевых расплавов, заключающийся в выдержке ниобия с электролитом с последующим его удалением из расплава. С другой стороны, существует возможность загрязнения кислородом высокочистого анодного материала, который используется при электроосаждении покрытий и эксплуатируется длительное время. Потенциалы растворения NbO и NbO_2 более электроположительны, чем ниобия, но, тем не менее, по мере выработки анодного материала и его зашламливания могут создаться условия, когда сам анодный материал будет поставщиком кислорода в расплав.

Описанное выше взаимодействие ниобия со своими оксифторидными комплексами с образованием на его поверхности оксидов установлено лишь для ниобия. Оно не отмечено ни для Hf , Cr , Re , Ir , ни для других тугоплавких металлов, таких как Ta , Ti , Zr , W , Mo [90; 157]. По-видимому, оно связано с тем, что равновесный потенциал ниобия во фторониобатных расплавах, содержащих оксифторидные комплексы ниобия, имеет более отрицательные значения, чем потенциалы разряда оксифторидов, а наименьшая скорость взаимодействия ниобия с комплексами NbOF_6^{3-} обусловлена наименьшей разностью потенциалов.

Глава 5. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ

5.1. Реакции диспропорционирования

В настоящем разделе рассмотрены процессы, обратные реакциям металл — соль (конпропорционирования), — реакции диспропорционирования.

При электролитическом получении и рафинировании редких тугоплавких металлов в хлоридных расплавах с растворимым анодом, таких как титан [166; 167], цирконий [168], тантал и ниобий [155], основные электродные процессы осложнены реакциями ДПП. Последние нежелательны, поскольку значительно снижают выход по току, приводят к образованию металлических пленок на поверхности электролита, нарушающих процесс электролиза, и оказывают влияние на формирование катодных осадков. В то же время реакции ДПП могут быть использованы для нанесения покрытий [166; 169] или получения мелкодисперсных порошков [169]. Во всех приведенных работах протекание реакции ДПП связывается с наличием температурных и концентрационных градиентов с их изменением. Анализ литературных данных по реакциям ДПП редких металлов



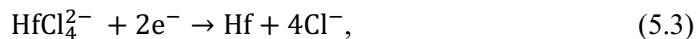
где $m^+ > n^+$, показывает, что процесс выделения металла в результате создания температурного градиента для ряда металлов, например титана, неэффективен, поскольку условная константа равновесия реакции



в расплаве NaCl — KCl при 1000 К составляет 10^5 [67].

Это накладывает серьезные ограничения на использование процессов ДПП для получения порошков или покрытий тугоплавких металлов. В то же время при исследовании электровосстановления титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, рения, иридия было установлено, что характер электровосстановления перечисленных металлов зависит от анионного состава расплава и изменяется при переходе от расплавов чисто хлоридных к хлоридно-фторидным и оксифторидным [23; 110; 170; 171]. Результаты исследований показывают, что самая низкая термодинамически стабильная степень окисления металлов в оксифторидном, фторидном и хлоридно-фторидном комплексах часто выше, чем их низшая степень окисления в хлоридных комплексах.

На рисунке 5.1, *a* представлена вольтамперная кривая расплава хлоридов натрия и калия, содержащего дихлорид гафния [103]. На вольтамперограмме волна *I* отвечает процессу электровосстановления:



а волна *II* электроокислению комплексов гафния по реакции:



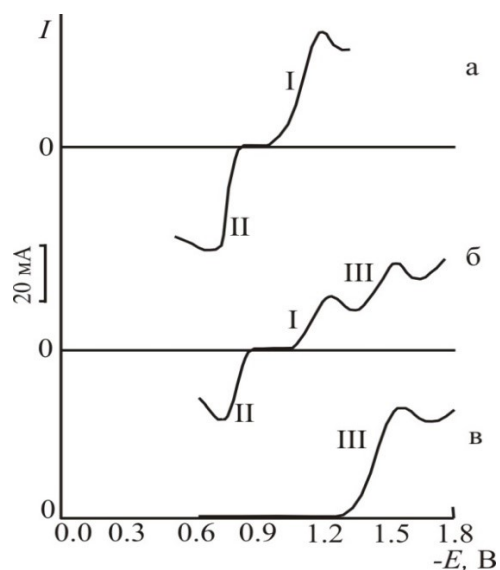
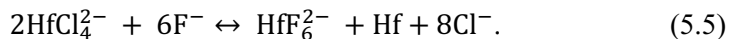


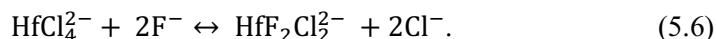
Рис. 5.1. Трансформация вольтамперных кривых расплава NaCl-KCl-HfCl₂ (а) при введении в него анионов фтора:
 б — [F⁻] / [Hf] = 2; в — [F⁻] / [Hf] = 3.
 I — Hf(II) → Hf; II — Hf(II) → Hf(IV); III — Hf(IV) → Hf.
 C_{HfCl₂} = 4.8 · 10⁻⁵ моль/см³; v = 0.75 В/с; T = 1073 К

При введении в расплав ионов фтора на вольтамперных кривых наблюдается уменьшение высот волн I и II и некоторое их смещение в область отрицательных потенциалов, а в катодной области появляется дополнительная волна III с потенциалом пика -1.56 В (см. рис. 5.1, б), отвечающая разряду Hf(IV) + 4e⁻ → Hf из фторидно-хлоридных или фторидных комплексов гафния [29; 104]. Уменьшение волн I и II объясняется не только образованием фторидных комплексов гафния, но и общим уменьшением содержания гафния в расплаве. При достижении мольного отношения фтора к гафнию [F]/[Hf] ≥ 3 на вольтамперной кривой остается лишь одна катодная волна (см. рис. 5.1, в) и прекращается падение общей концентрации гафния в расплаве. Стенки тигля или изделия, находящегося в объеме расплава, после эксперимента покрыты металлическим гафнием, мелкодисперсный металлический порошок гафния обнаружен и в объеме застывшего электролита [103].

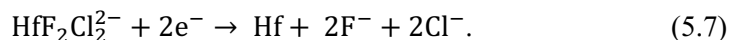
Совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что в рассматриваемых условиях механизм образования металлического гафния состоит в следующем: при введении анионов фтора в расплав происходит замещение анионов хлора в хлоридном комплексе Hf(II) и образуются фторидные комплексы HfF₆²⁻; стабилизация высшей степени окисления гафния одновременно сопровождается образованием мелкодисперсного гафния по реакции [103]:



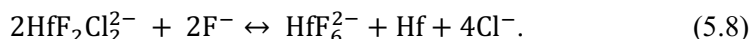
Раздвоение катодной волны при соотношении [F]/[Hf] < 3 может быть объяснено тем, что при введении анионов фтора в расплаве образуются хлоридно-фторидные комплексы гафния, например:



Однако при вышеуказанном соотношении гафния и фтора механизм электровосстановления хлоридно-фторидного комплекса остается двухэлектронным:



Генерируемые на электроде анионы фтора вступают во взаимодействие с хлоридно-фторидными комплексами и вытесняют из первой координационной сферы анионы хлора:



Образование более прочных комплексов HfF_6^{2-} у поверхности электрода приводит, как и в обычном потенциометрическом титровании, к скачку потенциала, что и вызывает появление на вольтамперной кривой дополнительной волны, отвечающей разряду гафния из фторидных комплексов [29; 104].

На рисунке 5.2 приведена вольтамперная кривая $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{TiCl}_2$ и показана ее трансформация при введении в расплав анионов фтора [172]. Наблюдается переход от двух волн окисления $\text{Ti(II)} - e^- \rightarrow \text{Ti(III)} - e^- \rightarrow \text{Ti(IV)}$ и катодной волны, отвечающей процессу $\text{Ti(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$, к одной анодной волне $\text{Ti(III)} - e^- \rightarrow \text{Ti(IV)}$ и волне в катодной области $\text{Ti(III)} + 3e^- \rightarrow \text{Ti}$. Процесс введения анионов фтора также сопровождается уменьшением общей концентрации титана в расплаве примерно в 1.5 раза [172; 173]. В отличие от гафния, в случае титана не удается выделить волну, отвечающую разряду титана из фторидных комплексов (в присутствии еще хлоридно-фторидных комплексных группировок); наблюдается лишь смещение потенциала волн в отрицательную область.

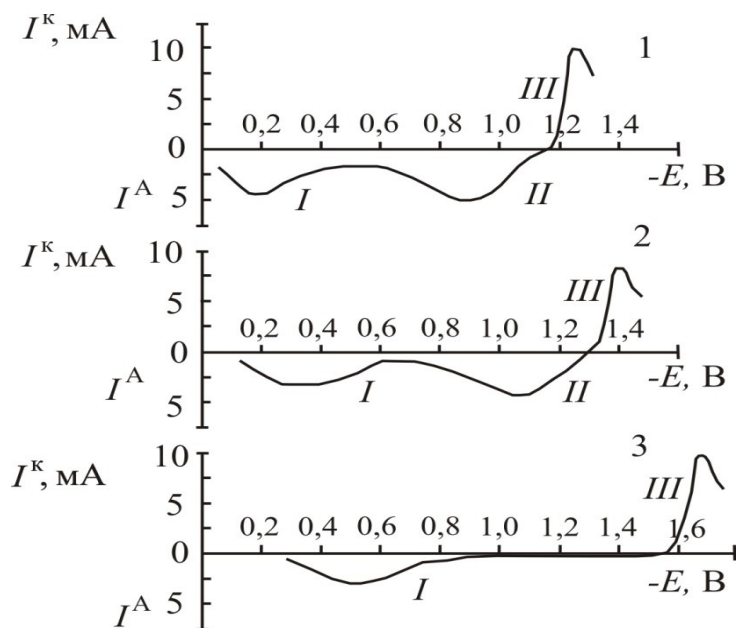
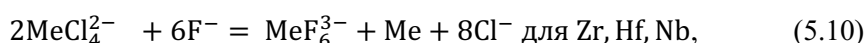


Рис. 5.2. Изменение вольтамперных кривых расплава NaCl-KCl-TiCl_2 при добавках анионов фтора: кривые 1, 2: I — $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$; II — $\text{Ti(II)} \rightarrow \text{Ti(III)}$; III — $\text{Ti(II)} \rightarrow \text{Ti}$; кривая 3: I — $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$; III — $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti}$

Условием раздвоения катодной волны в отсутствие большого избытка более сильного лиганда является определенное соотношение между скоростью обмена лигандов и скоростью развертки потенциалов.

Эффективным для изучения реакций ДПП является и потенциометрический метод. Введение анионов фтора в расплав $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{TiCl}_2$ вызывает резкое изменение потенциала платиновой проволоки, погруженной в расплав, вследствие осаждения титана на платину. Через 2 мин после добавки фтор-ионов разность потенциалов между платиной и титановой пластиной становится близкой к нулю.

Титрованием хлоридных расплавов фторидом натрия установлены точки эквивалентности реакций замещения хлора фтором в ионных оболочках центральных атомов переходных металлов [174–178]:



Точки эквивалентности реакций определялись как момент завершения перехода от одного механизма электродной реакции к другому. В случае циркония, гафния, тантала в расплаве образуются фторидные комплексы металлов в высшей степени окисления, поскольку термодинамически стабильные комплексы с более низкой степенью окисления этих металлов в хлоридно-фторидных расплавах не существуют, а для титана и ниобия образование таких комплексов установлено. Необходимо отметить, что точки эквивалентности реакций (5.9)–(5.11) достигаются всегда при несколько меньшем отношении $[\text{F}]/[\text{Me}]$, что указывает, скорее всего, на сосуществование в расплаве, наряду с фторидными комплексами, небольшого количества хлоридно-фторидных $\text{MeF}_5\text{Cl}^{3-}$ для титана, $\text{MeCl}_5\text{F}^{2-}$ для циркония, ниобия, гафния и $\text{MeF}_6\text{Cl}^{2-}$ для тантала. Вероятно, потенциалы разряда этих смешанных хлоридно-фторидных комплексов близки к потенциалам разряда фторидных комплексов и на вольтамперных кривых эти процессы происходят в очень узком неразрешимом интервале потенциалов. В то же время образование фторидных и хлоридно-фторидных комплексов очень часто удается фиксировать при съемке циклических вольтамперных кривых в ее анодной составляющей вольтамперограммы [29; 106].

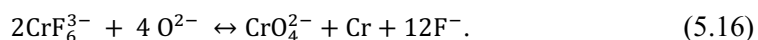
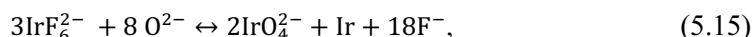
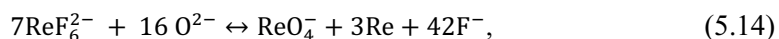
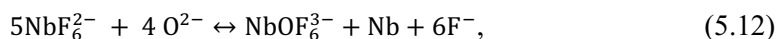
Надо отметить, что реакции (5.9)–(5.11) могут протекать и с участием нерастворимых низших соединений. При электролизе расплава $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{NbCl}_5$ на катоде выделяются нерастворимые в расплаве кластерные соединения NbCl_x , в частности $\text{NbCl}_{2.33}$ [179; 180]. Введение фтор-ионов вызывает растворение кластерного соединения с образованием в расплаве комплексов NbF_6^{2-} и металлического ниобия [174; 176; 178].

Реакции ДПП при комплексобразовании с успехом могут быть использованы для получения порошков или покрытий тугоплавких металлов [181], так как в результате реакций ДПП происходит одновременное и неизбежное образование порошка металла в объеме расплава и покрытия на поверхности стенок реактора и погруженных в расплав изделиях. Регулированием отношения площади поверхности к объему расплава можно снизить долю протекания нежелательного процесса.

Применение легкоплавких хлоридных расплавов эвтектического состава, например LiCl – KCl, позволяет по реакциям (5.9)–(5.11) получать порошки тугоплавких металлов повышенной дисперсности [181], так как с понижением температуры дисперсность порошков возрастает. Более перспективным, на наш взгляд, является использование реакции ДПП для нанесения покрытий. В этом случае имеется возможность регулирования толщины покрытия путем изменения отношения [F]/[Me] в рамках стехиометрии реакций (5.9)–(5.11).

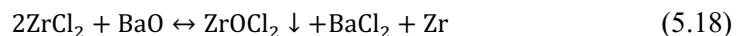
Исключительно полезными реакции ДПП могут оказаться при нанесении покрытий на изделия сложной конфигурации, внутренние поверхности труб (путем введения анионов фтора в полость трубы), материалы, не проводящие электрический ток. Как было показано выше, при протекании реакции ДПП в хлоридных расплавах образуются фторидные и хлоридно-фторидные комплексы металлов. Для последующего электролитического осаждения такие фторидно-хлоридные ванны имеют существенные преимущества перед чисто хлоридными. Реакции ДПП с последующим электролизом расплава позволяют получать сплошные качественные металлические покрытия вследствие образования большого числа центров кристаллизации.

Реакции ДПП происходят в хлоридно-фторидных или во фторидных расплавах, содержащих четырехвалентные ниобий, рений, иридий или трехвалентный хром, если в электролит ввести еще более сильные лиганды — анионы кислорода [176–178]:

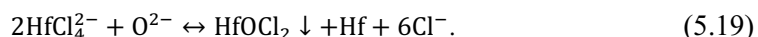


В данном случае происходит обмен анионов фтора на анионы кислорода, сопровождающийся стабилизацией более высокой степени окисления металлов в комплексах.

Реакции ДПП имеют место и при комплексообразовании с анионами кислорода в чисто хлоридном расплаве. Так, при введении в расплав, содержащий низшие хлориды титана, циркония или гафния, достаточно хорошо растворимых окислов BaO или CaO при определенном отношении MeCl₂ к MeO на вольтамперных кривых фиксируются лишь волны, отвечающие фоновому расплаву NaCl – KCl. Барий и кальций, имеющие более отрицательные потенциалы разряда, чем щелочные металлы, на вольтамперных кривых не фиксируются. Анализ верхней части застывших электролитов показывает, что содержание гафния, циркония, титана в них соответствует следовым количествам. Донная часть электролитов, по данным рентгенофазового анализа, состоит в основном из оксихлоридов титана, циркония или гафния, а стенки контейнера покрываются металлической пленкой; наблюдаемые факты можно объяснить протеканием следующих реакций [174; 176–178]:



или, например, в ионной форме:



Реакции (5.17)–(5.19) не только указывают на важность вопроса индифферентности оксидов, в первую очередь кварца как наиболее распространенного контейнерного материала для расплавленных солей при электролизе низших хлоридов тугоплавких металлов, но и, на наш взгляд, являются одной из причин часто наблюдаемого образования металлической пленки на поверхности расплава и оксидов.

Ниже в табл. 5.1 приведены степени окисления соединений переходных металлов в солевых расплавах при переходе от чисто хлоридных расплавов к хлоридно-фторидным и оксифторидным [172–178]. Кроме электрохимических исследований в солевых расплавах для идентификации степени окисления металлов проводили анализ застывших проб электролита методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализов, электронно-парамагнитного резонанса, инфракрасной, колебательной, рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Как видно из табл. 5.1, для 3d-металлов трудность получения высоких степеней окисления усиливается при переходе от титана к меди. Это может быть объяснено с точки зрения простого электростатического подхода, поскольку при переходе от титана к меди увеличивается эффективный заряд ядра, что приводит к увеличению потенциалов ионизации. Конечно же, такое объяснение надо признать весьма упрощенным.

Отметим, что высокие степени окисления более характерны для 4d- и 5d-элементов, чем для 3d-металлов. Это объясняется увеличением радиальной протяженности 4d- и 5d-орбиталей, приводящей к большему перекрыванию орбиталей анионов и катионов и, следовательно, к усилению ковалентности.

Во многих случаях стабилизация более высоких степеней окисления наблюдается при переходе от чисто хлоридных расплавов к хлоридно-фторидным и оксифторидным [172–178]. Выявленная закономерность в солевых расплавах, содержащих d-элементы, находится в соответствии с многочисленными данными по стабилизации высших степеней окисления в растворах, твердой фазе и расплавах, где при стабилизации высших степеней окисления преимущество имеют маленькие высокозаряженные анионы-лиганды типа F^- и O^{2-} -ионов [90; 182; 183]. Действительно, дефицит электронов на ионе в высшей степени окисления делает его нестабильным. Поэтому лиганд должен восполнить эту недостачу электронов на атоме металлов, передав свои электронные пары на свободные орбитали центрального иона. Такой лиганд должен быть достаточно электроотрицательным, чтобы перенос электрона не был необратимым [184].

Что касается максимальных степеней окисления металлов, полученных в хлоридно-фторидных и оксифторидных расплавах, то можно констатировать, что они часто совпадают. В то же время для стабилизации высших степеней окисления таких элементов, как хром, ниобий, рений, иридий, оксифторидные расплавы имеют преимущество перед хлоридно-фторидными. По-видимому, в этих расплавах удается одновременно воспользоваться эффектами электроотрицательности фтора и обусловленным кислородом стабилизирующим влиянием делокализации электронов. Наивысшая степень окисления +7 получена для рения в оксифторидных расплавах в составе комплексов ReO_4^- [79–81]. Возможно, это связано с более высокой энергией кулоновского взаимодействия кислорода с металлом или обусловлено большей ковалентностью связи металл — кислород по сравнению со связью металл — фтор. Ковалентность приводит к переносу электронов от аниона к катиону, эффективный заряд которого уменьшается, а следовательно, уменьшается, и необходимый для его образования потенциал ионизации.

Таблица 5.1

Степени окисления соединений переходных металлов в солевых расплавах

3d-элементы	Солевые расплавы		4d-элементы	Солевые расплавы		5d-элементы	Солевые расплавы	
	хлоридные	хлоридно-фторидные		хлоридные	хлоридно-фторидные		хлоридные	хлоридно-фторидные
Ti	II-IV	III-IV	Zr	II, IV	IV	Hf	II, IV	IV
Cr	II-III	II-III	Nb	II-V	V	Ta	II-V	V
Co	II	II	Pd	II, IV	IV	Re	III-IV	III-IV
Cu	I-II	II				Ir	III-IV	IV

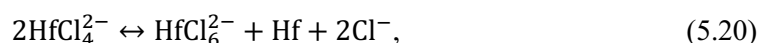
Всё описанное выше относится к стабилизации высших степеней окисления за счет изменения состава первой координационной сферы комплексов, но в ряде случаев удается повысить степень окисления d-элементов и за счет изменения состава второй координационной сферы.

При изучении электрохимического поведения рения [79] в солевом расплаве NaCl (концентрацию рения задавали непосредственно хлорированием металлического рения в расплаве) на циклических вольтамперных кривых имеются один четкий пик восстановления комплексов рения, соответствующий ему пик электроокисления металла и волна окисления хлора. Расчет числа электронов показал, что стадия электровосстановления до металла — трехэлектронная. Таким образом, в расплаве NaCl присутствуют лишь комплексы Re(III) [79].

Исследования, проведенные в расплаве KCl и CsCl, показывают, что при хлорировании рения в них образуются комплексы Re(IV). Они разряжаются в две стадии: одно- и трехэлектронную. При смешении расплава NaCl, содержащего рений, с расплавами KCl и CsCl при вытеснении из второй координационной сферы катионов натрия и замены их на калий или цезий в расплаве образуются комплексы Re(IV). Образование комплексов Re(IV) фиксировали на циклических вольтамперных кривых по появлению волны электроокисления $\text{Re(III)} - e^- \rightarrow \text{Re(IV)}$ [176; 178; 185].

Образование комплексов Re(IV) для расплавов системы NaCl – KCl наблюдается при содержании KCl ~ 60 мол. %, а для расплавов NaCl – CsCl при концентрации CsCl ~ 75 мол. %. Необходимость большей концентрации CsCl обусловлена меньшим ионным потенциалом цезия по сравнению с калием [176; 178; 185].

Установлено, что при введении в расплав NaCl – KCl – HfCl₂ хлорида цезия в количестве ≥ 70 мол. % происходит реакция ДПП [185]:



которая обусловлена вытеснением из второй координационной сферы комплексов HfCl_4^{2-} катионов калия и натрия. Процесс замещения катионов калия и натрия на цезий сопровождается стабилизацией высшей степени окисления гафния с одновременным образованием порошка металла в объеме расплава и металлической пленки на поверхности [185].

Полученные результаты объясняются тем, что с образованием связи между хлором и переходным элементом (первая координационная сфера комплекса) в значительной степени конкурирует образование связи между хлором и щелочным металлом, находящимся во второй координационной сфере. Чем сильнее ионный характер этой связи, тем выше эффективный заряд хлора и тем более ковалентной станет связь между d-элементом и хлором. Усиление ковалентного характера связи способствует повышению устойчивости соединения. В этой связи для стабилизации более высокой степени окисления из щелочных металлов явно предпочтительней оказывается использование цезия.

С помощью представления Люкса о кислотно-основных свойствах ионных расплавов [186] можно сделать вывод, что повышение основности расплава приводит к стабилизации более высокой степени окисления 3d-, 5d-элементов.

Причем в ряде случаев стабилизация может быть достигнута при повышении основности расплава не только за счет изменения анионного, но и катионного состава расплава [176; 178; 185].

Проводя аналогию с водными растворами, отметим, что в них установлено повышение стабильности высоких степеней окисления всех переходных металлов в щелочных средах и падение стабильности в кислых средах.

Другой, практически неизученной в солевых расплавах возможностью повышения степеней окисления металлов является образование гетероядерных комплексов [187]. Нами было установлено, что при введении солей алюминия (AlCl_3 , Na_3AlF_6) в расплав $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ наблюдается переход от двухстадийного механизма разряда к одностадийному. Такой переход объясняется образованием в расплаве иных, чем NbF_7^{2-} , электрохимически активных частиц, из которых удастся реализовать перенос пяти электронов в узком неразрешимом интервале потенциалов. Такими частицами могут явиться гетероядерные комплексы $[\text{Al}_m\text{NbF}_7]^{3m-2}$. Переход к одностадийному пятиэлектронному разряду в данных расплавах указывает на стабилизацию высшей степени окисления ниобия в составе гетерокомплексов. Действительно, введение AlF_6^{3-} в расплав, содержащий лишь комплексы Nb(IV) (рис. 5.3, а), приводит к уменьшению волн I, II, отвечающих процессам окисления и восстановления комплексов Nb(IV) (см. рис. 5.3, б) и появлению новой волны III разряда гетероядерных комплексов (см. рис. 5.3, в, г). Процесс образования гетерокомплексов со степенью окисления +5 подтверждается образованием порошка ниобия в объеме расплава и покрытия карбида ниобия на стенках стеклоуглеродного тигля [187].

В расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$, содержащем хлоридные комплексы Cr(III) и Cr(II), также удастся стабилизировать комплексы Cr(III) за счет введения в него AlCl_3 [188]. Вольтамперная кривая расплава $\text{NaCl} - \text{KCl}$, содержащего комплексы Cr(II) и Cr(III), имеют два пика: анодно-катодный, отвечающий процессу электровосстановления-окисления $\text{Cr(III)} + e^- \leftrightarrow \text{Cr(II)}$ с потенциалом -0.7 В, и катодный пик восстановления $\text{Cr(II)} + e^- \rightarrow \text{Cr}$ при потенциале -1.9 В относительно хлорного электрода сравнения (рис. 5.4, а). При введении в расплав AlCl_3 наблюдается уменьшение высот вышеуказанных пиков и появляется новый острый пик при потенциале -1.6 В (см. рис. 5.4, б).

Потенциостатический электролиз при потенциалах данной волны приводит к образованию на электроде металлического хрома, а анализ диагностических критериев метода ЛВА указывает на обратимость данного процесса. Расчет числа электронов показывает, что процесс разряда сопровождается переносом трех электронов.

Введение в расплав AlCl_3 приводит к изменению цвета застывших проб расплава. Если изначально они имели зеленый цвет, характерный для соединений Cr(II), поскольку соотношение Cr(II)/Cr(III) в расплаве составляло 30 : 1, то введение AlCl_3 приводит к появлению розовой окраски. ЭПР-анализ закаленных проб расплава (рис. 5.5) показывает, что при определенном соотношении алюминия к хрому концентрация Cr(III) возрастает в 10–12 раз [188]. КР-спектры фиксируют появление новых линий, которые, по-видимому, характеризуют гетероядерные комплексы хрома и алюминия.

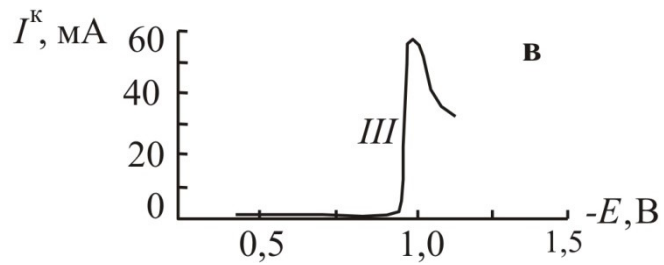
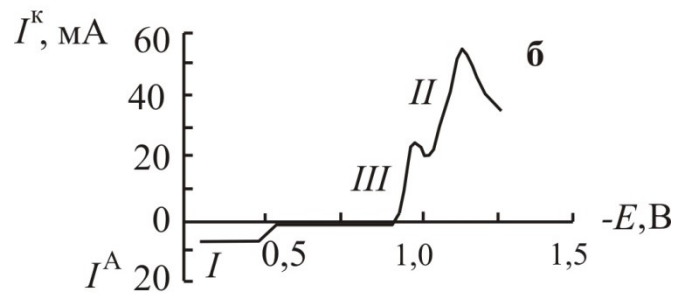
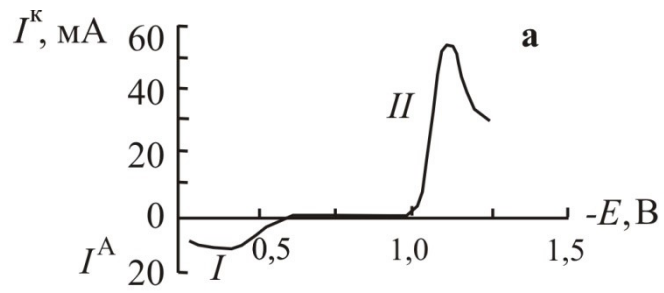


Рис. 5.3. Трансформация вольтамперных кривых расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{NbF}_7$ (2 мас. %), находящегося в равновесии с металлическим ниобием при введении в расплав K_3AlF_6 ; $\nu = 0.7 \text{ В/с}$; $T = 1073 \text{ К}$; мольное соотношение $[\text{AlF}_6^{3-}]/[\text{Nb(IV)}]$:
a — 0; *б* — 0.6; *в* — 1.7

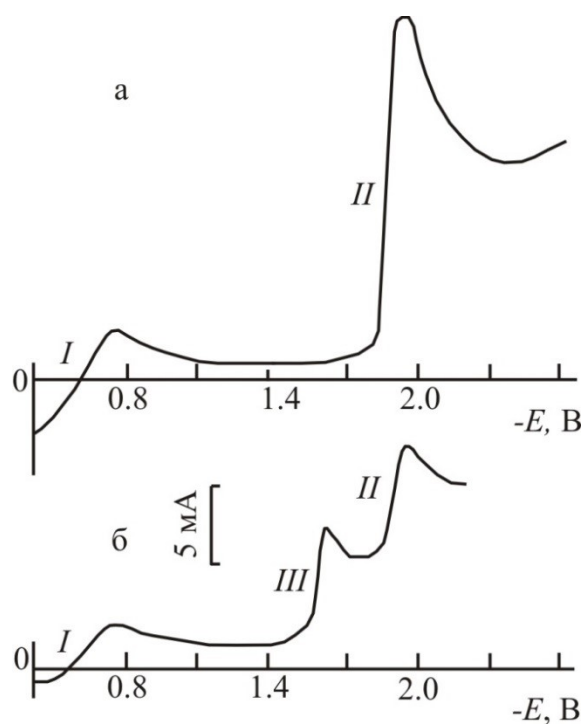


Рис. 5.4. Трансформация вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CrCl₂-CrCl₃ (а) при введении в него AlCl₃ (б); $\nu = 1.0$ В/с; $T = 1023$ К.
Мольное соотношение $[Al^{3+}]/[Cr] = 1 : 2$

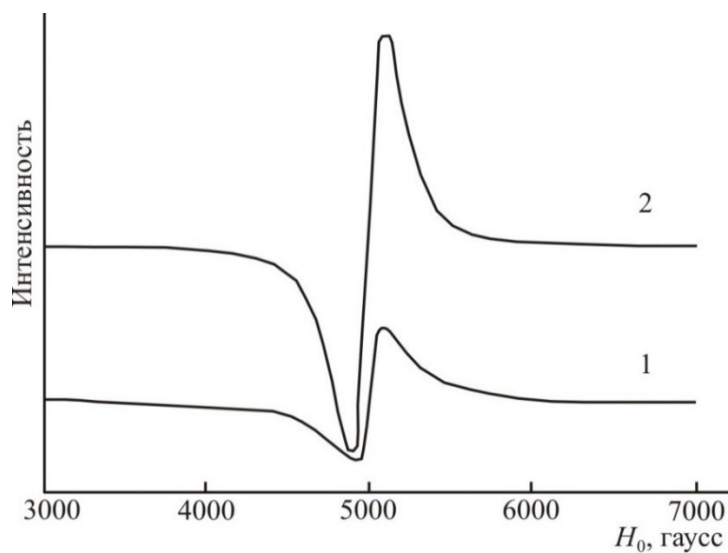
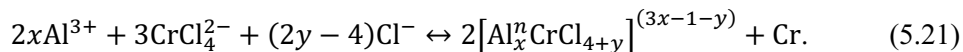


Рис. 5.5. Изменение интенсивности спектра ЭПР Cr(III):
1 — расплав NaCl-KCl-CrCl₂-CrCl₃; 2 — после введения добавки AlCl₃;
мольное соотношение $[Al^{3+}] / [Cr] = 1 : 1.5$

Отметим, что образование нейтральных гетероядерных комплексов Cr(II) и алюминия $\text{Cr}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ в расплаве AlCl_3 при температуре 500 К было зафиксировано в ряде работ [189]. В нашем случае процесс образования гетероядерных комплексов сопровождается стабилизацией Cr(III) предположительно по следующей реакции [187]:



Стабилизация Cr(III) одновременно сопровождается диспергированием металлического хрома в объеме расплава.

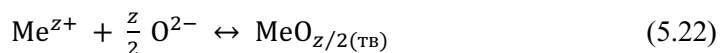
Таким образом, проведенные исследования показали, что реакции ДПП протекают не только за счет наличия температурных и концентрационных градиентов, но и за счет изменения анионного состава расплава, при изменении катионного состава реакционной среды, при образовании гетероядерных комплексов в солевом расплаве.

Установлены условия стабилизации различных степеней окисления для целого ряда тугоплавких металлов в солевых расплавах.

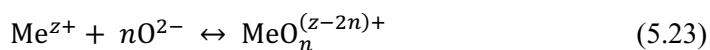
5.2. Реакции конкурирующего комплексообразования

Кислород является одной из наиболее вредных примесей в металлическом ниобии, сильно влияющей на его механические свойства. Так, увеличение содержания кислорода в ниобии с 0.02 до 0.1 мас. % приводит к увеличению твердости от 100 до 160 кг/мм² [190]. Существует множество путей попадания кислорода в расплав при электролитическом получении или рафинировании ниобия: из анодного материала; за счет остаточной влаги в солях, составляющих электролит; загрязнение оксифторидами фторсолей в процессе их получения и сушки; из-за недостаточной герметичности электролизера; присутствия влаги и кислорода в нейтральном газе и т. д. Любой путь попадания кислорода в ванну приводит к появлению в ней оксифторидных комплексов, например, состава NbOF_6^{3-} .

Появление оксифторидных комплексов в расплаве приводит к загрязнению ниобия кислородом в силу причин, указанных в главе 4. В случае осаждения ниобиевых и других покрытий уровень примесей оксисоединений в расплаве должен быть весьма малым, чтобы не нарушать осаждение сплошных осадков. Неуспех ранних попыток получения сплошных катодных осадков в значительной мере обусловлен недостаточно хорошей очисткой расплавов от оксиионов. Чтобы избежать загрязнения металла кислородом приходится прилагать большие усилия для тщательной подготовки исходных солей и герметизации аппаратуры. В главе 4 также предложен один из методов очистки расплава, содержащего ниобий, от оксисоединений. Однако, заметно удорожая процесс, эти меры не всегда приводят к желаемому результату. В монографии А. Н. Барабошкина [90] указано, что дополнительная очистка от оксисоединений может быть достигнута добавлением в расплав мощных акцепторов ионов кислорода — соединений, у которых энергия Гиббса реакций типа



или



велика, а потенциалы восстановления как самих добавок, так и продуктов реакций более отрицательны, чем потенциалы осаждения металла. Термодинамические расчеты показывают, что наиболее эффективными в хлоридных расплавах должны быть добавки хлоридов бериллия, алюминия, гафния, циркония, редкоземельных металлов.

Нами для маскировки ионов кислорода в составе комплексов NbOF_6^{3-} использованы добавки акцепторов кислорода, у которых сродство к кислороду больше, чем у ниобия, а потенциалы восстановления самих добавок и образующихся продуктов реакции более отрицательны, чем потенциалы выделения ниобия. Показано, что такими добавками могут быть следующие комплексные фториды: K_2TaF_7 , K_2ZrF_6 , K_2HfF_6 , K_2TiF_6 , K_3AlF_6 [191–193]. Как видно из рис. 5.6, введение комплексной соли, например тантала, приводит к исчезновению волны IV, соответствующей разряду оксифторидного комплекса ниобия, и появлению волн V и VI. Волна V отвечает восстановлению фторидного комплекса тантала, а волна VI — оксифторидного. Исчезновение волны IV и появление волн V и VI указывает на то, что происходит переход кислорода из анионной оболочки ниобия в анионную оболочку тантала по реакции:

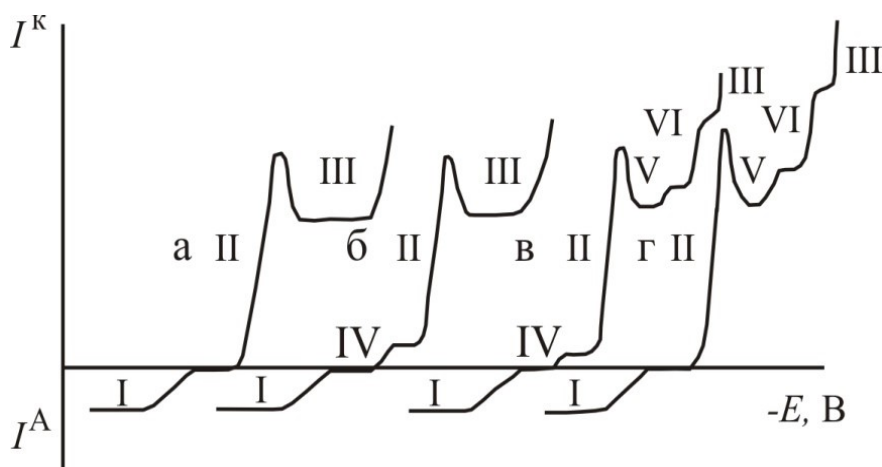
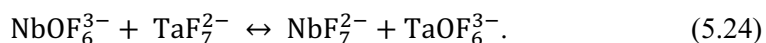


Рис. 5.6. Вольтамперные кривые расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ без добавок (а, б) и с добавками (в, г) комплексных солей

Аналогичный переход кислорода наблюдается и в случае других добавок — акцепторов кислорода.

Важным является знание содержания в ниобии примесей металлов, входящих в состав комплексных солей. Наибольшее загрязнение ниобия следует ожидать металлическим танталом, поскольку разница условных стандартных потенциалов $E_{\text{Nb(IV)/Nb}}^* - E_{\text{Ta(V)/Ta}}^*$ для пары ниобий — тантал наименьшая и составляет при температурах 973 и 1123 К соответственно 0.138 и 0.190 В [194; 195]. Зависимости содержания тантала в металлическом ниобии (данные нейтронно-активационного анализа) от концентрации тантала в электролите и катодной плотности тока представлены на рис. 5.7 [194; 195].

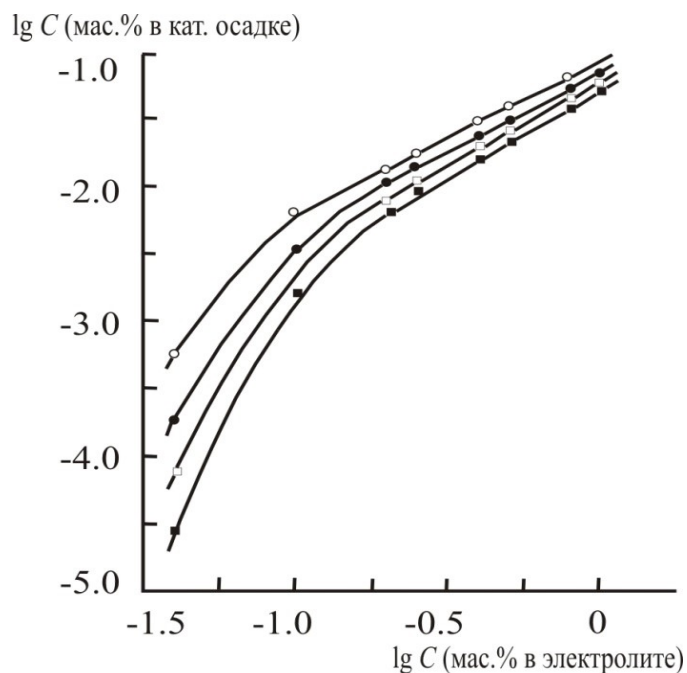


Рис. 5.7. Зависимость содержания тантала в ниобии (в осадке) от концентрации тантала в электролите $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ (30 мас. %), катодной плотности тока и температуры: ■ — 0.1 A/cm^2 , 1123 К; □ — 0.1 A/cm^2 , 1023 К; ● — 1.0 A/cm^2 , 1123 К; ○ — 1.0 A/cm^2 , 973 К

С использованием добавок комплексных фторидов тантала, титана, циркония и алюминия были получены ниобиевые покрытия с содержанием кислорода < 0.01 мас. %. Акцепторные свойства разработанных электролитов были подтверждены и при электролитическом получении ниобиевых порошков с использованием анодов из ниобия с большим содержанием кислорода (около 1 мас. %).

Аноды-стержни диаметром 6 мм и высотой 40 мм выплавлялись из натрийтермического порошка в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона. Шесть анодов равномерно размещались в кольцевом пространстве, образованном внутренними стенками молибденового тигля ($\Phi_{\text{внут.}} = 40$ мм, высота 80 мм) и цилиндрической диафрагмой диаметром 28 мм и высотой 50 мм, изготовленной из молибденовой перфорированной жести толщиной 0.2 мм.

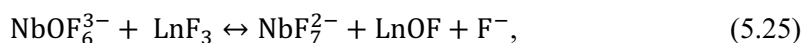
Катодом служил полированный стержень диаметром 5 мм. Тигель помещался в герметичную реторту. Электролит (начальная масса 130 г) содержал 20 мас. % K_2NbF_7 и 10 мас. % K_2TiF_6 . Опыты по выяснению поведения кислорода при электролизе требовали особо тщательной защиты катодного продукта от окисления. Поэтому помимо длительной откачки электролизера при постепенно повышавшейся температуре и многократных промывок гелием высокой чистоты в этих опытах для дополнительной очистки атмосферы использовался также геттер — тонкая циркониевая стружка, размещенная в реторте вокруг тигля с расплавом. Так как в течение всего периода нагрева от 473 К до рабочей температуры 1023 К и электролиза в рабочем пространстве реторты находилась одна и та же порция гелия, то к моменту подъема катода

с продуктом из электролита атмосфера электролизера успевала за счет длительного контакта с геттером освободиться в значительной степени от следов влаги и кислорода. Основному электролизу предшествовал вспомогательный (очистной) электролиз в течение 6 ч на токе 0.2 А ($D_k = 0.02$ А/см²). Основной электролиз проводили при силе тока 5 А (исходная плотность тока 0.55 А/см²), температуре 1023 К в течение 5 ч.

Содержание кислорода в среднем по осадку (масса металла в осадке около 20 г) составило, по данным масс-спектроскопического анализа, 0.06 мас. %, что значительно ниже его содержания в катодных продуктах электролиза в расплаве NaCl – KCl – K₂NbF₇ при использовании таких же анодов (0.15–0.20 мас. %). Слиток, выплавленный в луночной электронно-лучевой печи из кристаллов полученного ниобия при продолжительности плавки около 1 мин, имел твердость по Виккерсу 75 кг/мм².

Заметим, что добавки K₂ZrF₆ и K₂HfF₆ имеют преимущество перед другими комплексными фторидами, поскольку при перераспределении кислорода образуются малорастворимые в расплаве оксифториды циркония и гафния. Недостатком соединений K₂TaF₇, K₂TiF₆, Na₃AlF₆ является то, что при переводе ниобия из оксифторидных соединений во фторидные катионы вводимых солей образуют оксифториды, растворимые в расплаве. И, хотя потенциал их электровосстановления отрицательнее потенциала разряда ниобия, по мере накопления оксифторидов в расплаве происходит сдвиг потенциала, при котором они выделяются на катоде, что при высокой катодной плотности тока неизбежно приводит к совместному разряду ниобия с катионами акцептора и загрязнению ниобия как кислородом, так и металлом, входящим в состав комплексной соли.

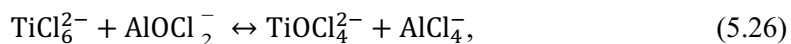
Эффективными добавками – акцепторами кислорода являются и смеси фтористых солей редкоземельных металлов или индивидуальные соли. Действие фторидов солей редкоземельных металлов заключается в том, что катионы этих солей, так же как и выше предложенные акцепторы, обладают большим сродством к кислороду, чем ниобий, и переводят его из оксифторидных соединений во фторидные по реакции [191; 193]:



где LnF₃ — фторид или смесь фторидов редкоземельных элементов.

Оксифториды редкоземельных металлов в расплаве не растворяются и выпадают в осадок (шлам), поэтому их участие в электродных реакциях и загрязнение ими или кислородом образующихся покрытий исключаются. Введенные добавки редкоземельных фторидов будут предохранять электролит от гидролиза до тех пор, пока они полностью не израсходуются, то есть не перейдут в осадок. В этом случае в электролит вводят порцию фторидов редкоземельных металлов.

Установлено, что введение акцепторов кислорода TiCl₄ [196] и TaCl₅ [197] в качестве титраторов в недостаточно очищенный хлороалюминатный расплав приводит к перераспределению кислорода:



В исследовании [198] в солевой расплав LiF-NaF-KF-K₂NbF₇ вводились добавки K₂TaF₇. Отмечено, что при добавках K₂TaF₇ от 5 до 10 мас. % улучшается качество ниобиевых покрытий, а при концентрации K₂TaF₇ меньше 5 и больше 10 мас. % изменений в структуре и морфологии поверхности не наблюдается. В исследовании [198] также показано, что соосаждение тантала с ниобием не наблюдается, это находится в соответствии с нашими данными [194; 195], приведенными на рис. 5.7.

Идея перераспределения кислорода между комплексами разного состава использована в ряде работ [199; 200]. Так, ионы MoO₄²⁻, WO₄²⁻, CrO₄²⁻ на фоне хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов со слабополяризующими катионами не проявляют электрохимической активности до потенциалов разложения фонового электролита. Присутствие же в расплаве AlF₆³⁻ приводит к образованию ЭХАЧ — фтороксидных комплексов, например, в случае с MoO₂F₄²⁻. Из комплексов данного состава в присутствии AlF₆³⁻ удается реализовать многоэлектронный обратимый разряд до металла. Таким образом, перераспределение кислорода между комплексами разного состава и образование новых ЭХАЧ приводят к значительному изменению их потенциалов разряда. Это может быть использовано, например, для сближения потенциалов разряда металлов при электрохимическом синтезе интерметаллических и металлоподобных тугоплавких соединений.

5.3. Реакции кластерообразования

Общий вид катодных вольтамперных кривых, снятых на платиновом электроде в расплаве LiCl-KCl-NbCl₅ при 733 К, представлен на рис. 5.8. В случае нестационарных вольтамперограмм наблюдается три катодных пика, а на стационарных (рис. 5.9) — три предельных тока с соотношением по величине 1 : 2 : 2, то есть уже в первом приближении. Учитывая степень окисления ниобия в расплаве, можно предположить, что число электронов по стадиям имеет такое же соотношение и равно 1 : 2 : 2 [179].

Изучались зависимости потенциалов пиков и силы тока пиков от скорости наложения поляризации и концентрации пентахлорида ниобия в расплаве при температуре 673–973 К.

Потенциалы первого и третьего пиков не зависят от скорости поляризации, потенциал второго пика при ее возрастании смещается в отрицательную сторону (рис. 5.10). Сила тока первого и второго пиков изменяется линейно как от $v^{1/2}$ (рис. 5.10), так и от концентрации пентахлорида ниобия (сила тока третьего пика в связи с большой погрешностью его измерения не определялась). В соответствии с теорией ЛВА можно заключить, что первая стадия восстановления является обратимой с образованием растворимого в расплаве вещества, третья — обратимой, а вторая стадия является необратимой. Число электронов (n) на первой стадии восстановления рассчитывалось с использованием уравнений [8]:

$$E^k_{\text{п}} - E^a_{\text{п}} = 2.22RT/nF, \quad (5.28)$$

$$E_{\text{п}} = E_{1/2} - 1.11RT/nF, \quad (5.29)$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, определяется из стационарных кривых.

Число электронов на первой стадии составляло величину в области значений 0.9–1.07, то есть первая стадия одноэлектронная.

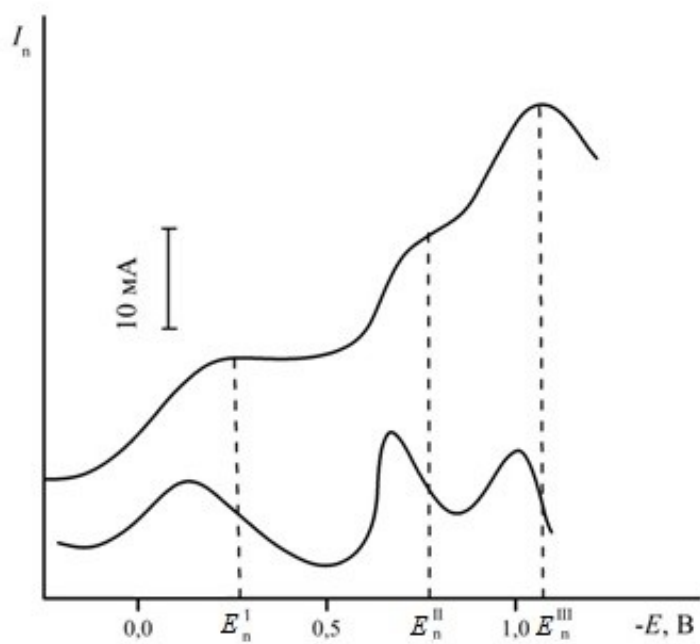


Рис. 5.8. Вольтамперные кривые расплава LiCl-KCl-NbCl_5 , температура 773 К:
 I — интегральная; 2 — дифференциальная

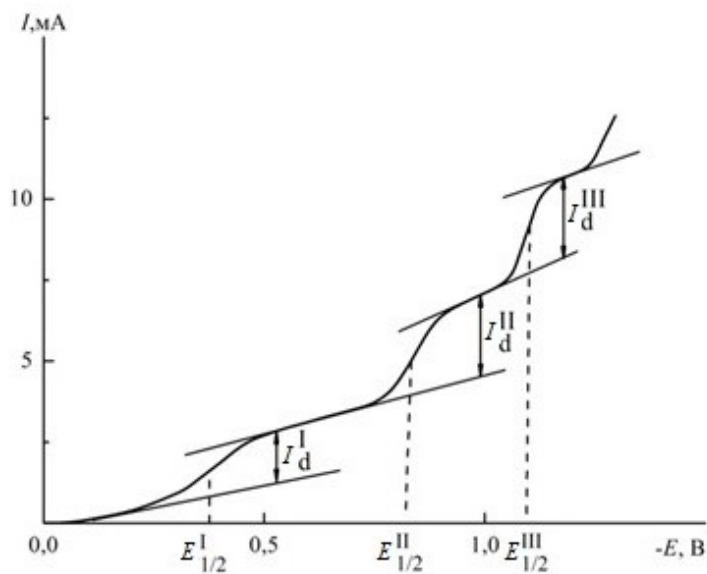


Рис. 5.9. Стационарные вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-NbCl_5 , температура 773 К:
 $I_d^I, I_d^{II}, I_d^{III}$ — предельные токи 1, 2 и 3-й ступеней. $E_{1/2}$ — потенциалы полувольт относительно серебряного электрода сравнения

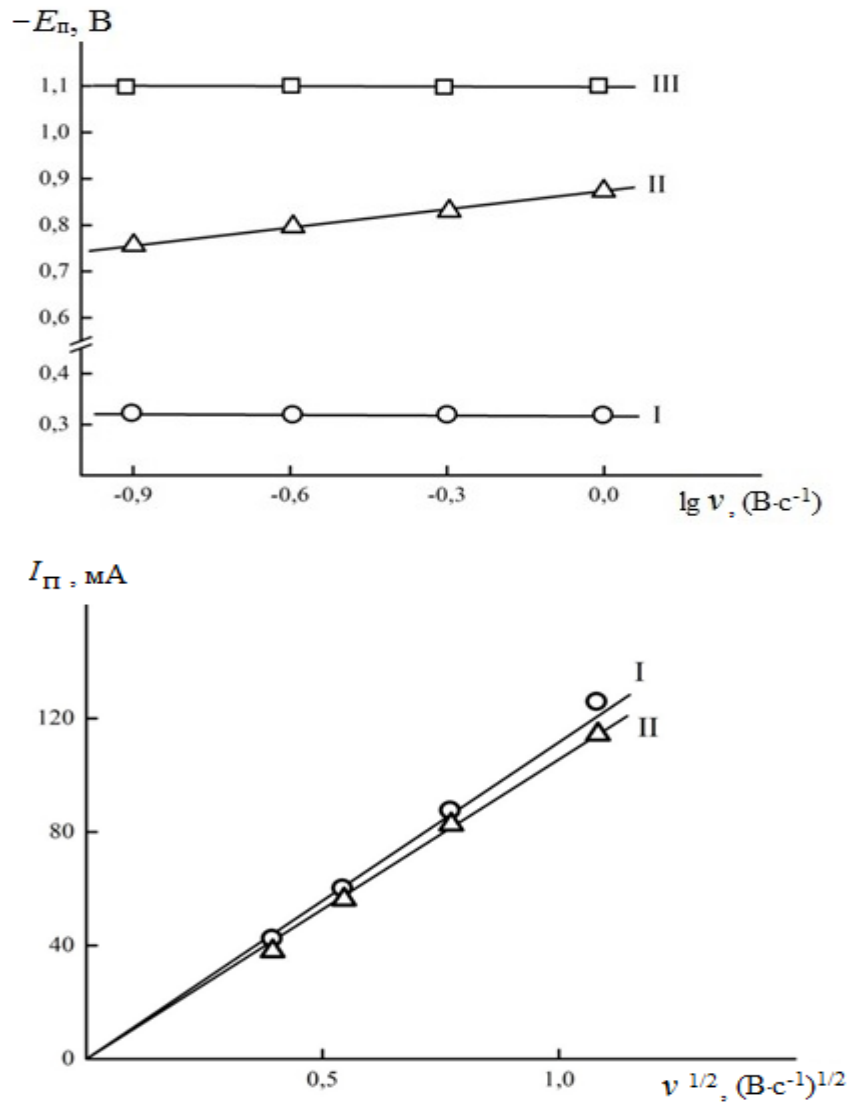


Рис. 5.10. Зависимости потенциалов пиков и силы тока пиков восстановления ниобия в расплаве LiCl-KCl-NbCl_5 от скорости поляризации, температура 733 К

Для второй необратимой стадии восстановления по угловому коэффициенту зависимости $E_n - \lg v$ и уравнению Мацуды — Аябе [14] определили, что при температуре 733 К αn_α составляет 0.51.

Для третьей волны по уравнению Берзинса — Делахейя [9] для случая обратимого электрохимического процесса с образованием нерастворимого вещества:

$$E_{\text{П}} = E_o + (RT/nF) \ln \gamma \cdot N - 0.854RT/nF, \quad (5.30)$$

где E_o — стандартный потенциал; N — концентрация ионов ниобия в мольных долях; γ — коэффициент активности.

Из зависимости $E_n - \lg N_{\text{Nb}}$ найдено, что n меняется в пределах 1.7–2.1, то есть третья стадия двухэлектронная (коэффициенты активности при расчетах

не учитываются, поскольку в области изученных концентраций пентахлорида ниобия их можно считать постоянными). Если учесть, что рентгенофазовым анализом один из продуктов потенциостатического электролиза идентифицирован как металлический ниобий, то число электронов на второй стадии определяется разностью и равно двум.

Стационарная вольтамперограмма первой волны (рис. 5.11) практически идеально описывается уравнением Гейровского — Ильковича [10], так как линейной является зависимость $E - \lg(I_d - I)/I$ с угловым коэффициентом, близким для одноэлектронного перехода $2.3RT/F$.

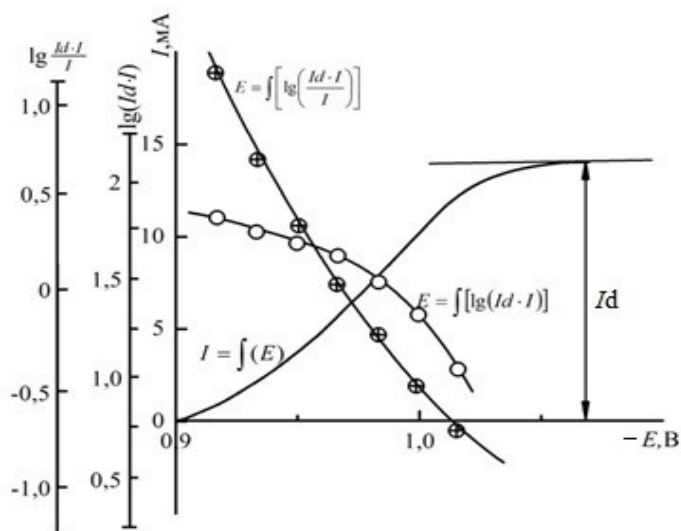


Рис. 5.11. Полярограмма первой волны восстановления ниобия в расплаве LiCl-KCl-NbCl_5 и графики зависимостей $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$, $E - \lg(I_d - I)$, температура 739 К

Для стационарных кривых второй и третьей стадий (рис. 5.12, 5.13) зависимости $E - \lg(I_d - I)$ и $E - \lg(I_d - I)/I$ являются криволинейными, то есть они не описываются ни одним из уравнений полярографии со стационарным электродом, что довольно часто встречается в полярографии расплавов [4; 5]. Искажение второй и третьей волн можно объяснить тем, что в результате катодного процесса на второй волне происходит образование твердого нерастворимого в расплаве металлического осадка, что и приводит к искажению стационарных вольтамперных кривых второй и третьей стадий восстановления за счет изменения площади поверхности катода и проводимости на границе катод / расплав.

Катодный осадок был выделен на макрокатоде электролизом при потенциалах второй ступени и проанализирован на содержание ниобия и хлора. В разных экспериментах получить осадок с определенным отношением содержания хлора и ниобия не удается. Использование более отрицательных потенциалов электролиза приводит к увеличению содержания ниобия в катодном осадке от 45 до 54 мас. %.

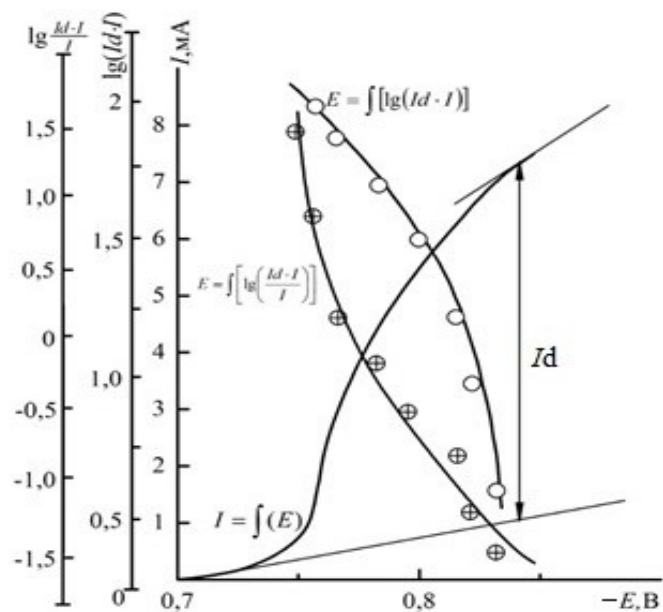


Рис. 5.12. Стационарная вольтамперограмма второй волны восстановления ниобия в расплаве LiCl-KCl-NbCl_5 и графики зависимостей $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$, $E - \lg(I_d - I)$, температура 833 К

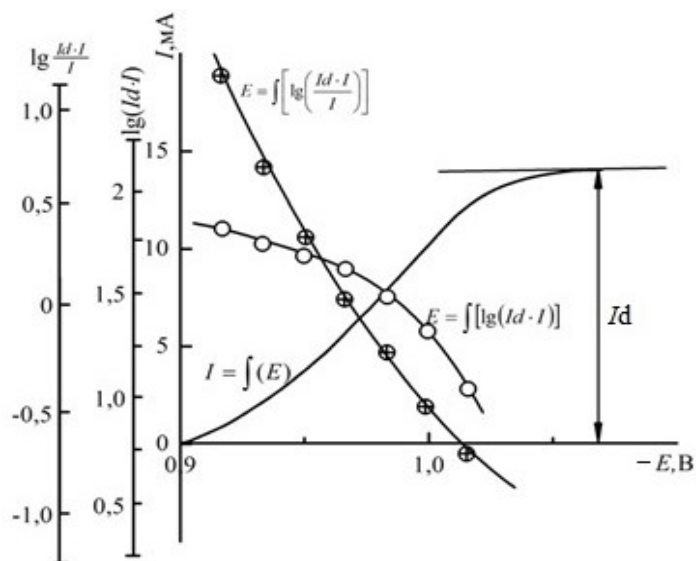


Рис. 5.13. Стационарная вольтамперограмма третьей волны восстановления ниобия в расплаве LiCl-KCl-NbCl_5 и графики зависимостей $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$, $E - \lg(I_d - I)$, температура 793 К

Показано [36; 201–203], что из низших хлоридов ниобия стехиометрических соединений NbCl_3 (46.62 мас. % Nb) и NbCl_2 (56.72 мас. % Nb) выделить не удается. Известны лишь $\text{NbCl}_{2.33}$ (52.93 мас. % Nb) и большой набор нестехиометрических соединений в области составов $\text{NbCl}_{2.67}$ – $\text{NbCl}_{3.13}$ (49.56–45.61 мас. % Nb), структура которых представляет собой кластерные группы, связанные мостиком из ионов Cl; при этом образуются соединения состава $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NbCl}_{2.33})$, $\text{Nb}_3\text{Cl}_8(\text{NbCl}_{2.67})$, $\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}$, $\text{Nb}_5\text{Cl}_{14}$ и т. д. до $\text{Nb}_8\text{Cl}_{25}(\text{NbCl}_{3.14})$, которые можно представить как шпинели состава $m\text{NbCl}_2 \cdot n\text{NbCl}_4$, где $m = 5.0; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5$; $n = 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.5$. Выделенные нами кластерные соединения хорошо идентифицируются в рамках картотеки ASTM.

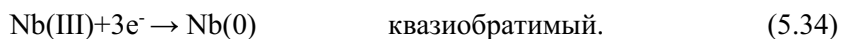
Образование нерастворимых полиатомных галогенидов приводит к искажению поляризационных кривых второй и третьей волн, особенно при низкой скорости поляризации и повышении концентрации пентахлорида ниобия.

Экспериментальные данные, описанные выше, приведены для исследований в области температур 673–903 К. При повышении температуры расплава LiCl-KCl-NbCl_5 выше 903–923 К характер вольтамперных кривых претерпевает изменения: с повышением температуры вторая и третья волны сближаются и при 903–923 К сливаются в одну четырехэлектронную волну, и вольтамперная кривая имеет лишь две волны восстановления, сохранившуюся волну перезаряда Nb(IV) до Nb .

Такой переход от трехступенчатого восстановления к двухступенчатому объясним, если принять во внимание, что соединение состава $\text{NbCl}_{2.67}$ при температуре выше 973 К диспропорционирует на металл и тетрахлорид [203].

Таким образом, при температуре выше 903–923 К образование промежуточных продуктов восстановления ниобия со степенью окисления ниже +4 термодинамически невозможно и механизм катодного процесса становится двухстадийным.

В работах [204; 205] также было изучено электровосстановление пентахлорида ниобия в солевом расплаве LiCl-KCl . Так, для ниобия в расплавленном LiCl-KCl при 723 К были установлены следующие этапы [205]:



В этих работах подтверждены наши данные по образованию кластерных соединений ниобия, а в работе [205] указано, что эти соединения разлагаются при температуре около 923 К, то есть получены результаты, абсолютно совпадающие с нашими данными [179].

При более высоких температурах в расплаве NaCl-KCl механизм становится двухстадийным с последовательным переносом одного и четырех электронов [206].

5.4. Реакции полимеризации в солевых расплавах

При электроосаждении покрытий рения из расплава NaCl-KCl с концентрацией по рению 5.0 мас. % при плотности тока, большей 0.07 A/cm^2 , на катоде выделяется порошок и обнаружено выделение соли [79–81]. Съемка вольтамперограмм электролита NaCl-KCl, содержащего 5.0 мас. % рения, показала [81], что при данной концентрации рения на кривых появляется дополнительная волна II при более отрицательных потенциалах (рис. 5.14). Потенциостатический электролиз при потенциалах первой волны I приводит к образованию металлического рения в компактной форме. Электролиз на второй волне II ведет к образованию порошка или губки рения, но совместно с металлом на катоде обнаружена соль темно-зеленого цвета. По данным кристаллооптического и химического анализов, данная соль отвечает составу $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$. Образование соли $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ можно объяснить лишь участием в процессе разряда на второй стадии полиядерных комплексов рения, появление которых возможно в расплавах, концентрированных по иону рения.

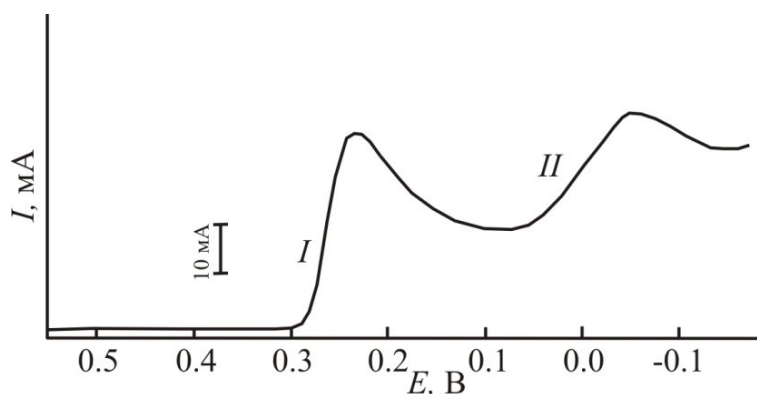
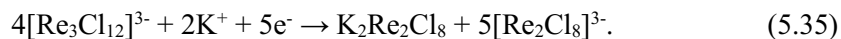


Рис. 5.14. Вольтамперная кривая, полученная в расплаве NaCl-ReCl₃.
 $c_{\text{Re}} = 5.0 \text{ мас. \%}$; $v = 0.5 \text{ В/с}$; $T = 1123 \text{ К}$. Потенциалы приведены относительно серебряного электрода сравнения

Известны [207; 208] следующие полиядерные комплексы рения: $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{3-}$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]^{3-}$. Поскольку на катоде образуется $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, то в процессе разряда должны участвовать трехядерные комплексы рения с образованием биядерных комплексов. Предположительно, реакция восстановления трехядерных комплексов рения может быть записана [81]:



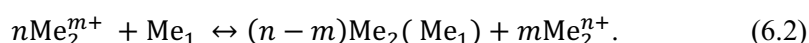
В литературе [209] описан разряд трехядерных комплексов молибдена в расплаве NaCl-KCl-MgCl₂-MoCl₃ при достаточно высоких концентрациях по молибдену с образованием на катоде соли $\text{K}_3\text{Mo}_3\text{Cl}_8$ и биядерных комплексов $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$.

Глава 6. БЕСТОКОВЫЙ ПЕРЕНОС РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

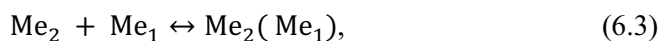
6.1. Бестоковый перенос тугоплавких металлов, сопровождающийся сплавообразованием

Явление бестокового переноса электроотрицательного металла на более электроположительный через расплавленную соль с образованием диффузионного сплава описано в большом числе работ, выделим из них работы [210–213].

Кратко его суть можно представить реакциями:



Реакция (6.1) протекает на поверхности электроотрицательного металла, а реакция (6.2) — на поверхности диффузионного покрытия. Суммарный процесс описывается уравнением:

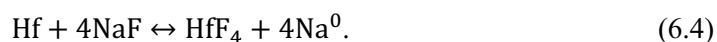


поэтому движущей силой процесса является энергия сплавообразования. Процесс получения диффузионного покрытия описывается непосредственно уравнением (6.3). Для роста покрытия к его поверхности должны доставляться лишь ионы осаждаемого металла с низкой степенью окисления (Me_2^{m+}) и отводиться от нее образовавшиеся ионы в более высоком валентном состоянии (Me_2^{n+}). При образовании ионов высшей степени окисления окислительно-восстановительный потенциал солевого расплава повышается. Попадая вновь на более электроотрицательный металл, ионы высшей степени окисления окисляют металл (6.1). Редокс-потенциал среды понижается за счет возрастания активности восстановленных форм ионного расплава и уменьшения активности ионов высшей степени окисления. Следствием рассмотренного процесса является бестоковый перенос металла, осуществляемый его ионами низшей валентности, на другие металлы, с которыми металл образует сплавы. Скорость этого процесса зависит от многих факторов: температуры, перемешивания солевого расплава, величины поверхности металлов, находящихся в контакте с солевой средой, расстояния между ними, разности их химической активности и т. д. Влияние всех этих факторов детально изучено в работах Н. Г. Илющенко с сотрудниками [213].

Отметим, что существование ионов металла различных степеней окисления не является обязательным условием для его бестокового переноса, так как электроны локализуются также на частицах M^0 — восстановленных формах катионов щелочных металлов. Их концентрация в расплаве возрастает экспоненциально при уменьшении его окислительно-восстановительного потенциала под воздействием электроотрицательного металла. Например, введение в расплав анионов фтора приводит к тому, что окислительно-восстановительный потенциал становится более электроотрицательным. Вследствие этого возрастает концентрация частиц M^0 .

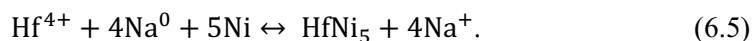
Именно за счет введения анионов фтора (в виде NaF – 10 мас. %) удалось осуществить бестоковый перенос гафния в расплаве NaCl – KCl – K_2HfF_6 (10 мас %) на целый ряд металлических подложек.

В расплаве без добавок фторида натрия при контакте металлического гафния с расплавом NaCl – KCl – K₂HfF₆ (10 мас %) в нем отсутствуют ионы гафния низшей валентности, а концентрация M⁰ очень мала [86], то есть практически не наблюдается бестоковый перенос гафния. При введении анионов фтора (NaF — 10 мас. %) потенциалы выделения гафния и щелочных металлов сближаются и в расплаве увеличивается скорость взаимодействия гафния с электролитом с образованием восстановленных форм катионов щелочных металлов:



Увеличение активности (концентрации) частиц Na⁰ приводит, в свою очередь, к увеличению скорости осаждения гафния. Так, скорость привеса образцов из никеля и кобальта в электролите NaCl – KCl – K₂HfF₆(10 мас. %) с добавками 10 мас. % NaF минимум на порядок выше, чем в расплаве без добавок.

С использованием электролита NaCl – KCl – K₂HfF₆(10 мас. %) – NaF(10 мас. %) на компактных образцах (пластинки) и порошках никеля, кобальта, железа получены интерметаллические соединения HfNi₅, HfCo₆, Fe₂Hf [214]. Реакцию образования, например интерметаллида HfNi₅, можно записать следующим образом:



В хлоридном электролите NaCl – KCl – HfCl₄(10 мас. %), находящемся в равновесии с металлом, могут быть получены интерметаллиды того же состава, но в этом случае локализованные электроны переносятся через расплав на ионах низшей степени окисления Hf(II), а реакция образования интерметаллидов описывается уравнением (6.2).

В расплаве NaCl-KCl-K₂NbF₇(30 мас. %)-Nb получены интерметаллические соединения Ni₃Nb, Co₂Nb, Fe₂Nb [214], а на углеродистых сталях карбиды тугоплавких металлов.

Выбор подложек из никеля, кобальта, железа является не случайным, так как их интерметаллиды с редкими тугоплавкими металлами в последние годы находят применение в качестве каталитических систем для процессов гидрирования, гидрогенолиза, деметилирования и т. д. [215–217]. Катализаторы на основе интерметаллических соединений никеля, кобальта и редких металлов (гафния, циркония, ниобия и т. д.) характеризуются высокой активностью, селективностью и стабильностью в ряде реакций с участием водорода. Они же являются перспективными катализаторами с увеличенным сроком службы в кислых растворах в случае процессов электроокисления и восстановления большого ряда органических веществ. Причем в ряде случаев легирование подложки тугоплавким металлом увеличивает не только срок службы катализатора, но и его активность [218–220].

Перспективными катализаторами для целого ряда процессов являются карбиды, бориды, нитриды тугоплавких соединений [221–223]. Удобным методом получения тонкопленочных карбидов на углеродистых сталях также является бестоковый перенос. Интерметаллиды и металлоподобные тугоплавкие соединения разнообразного состава могут быть получены как в виде покрытий

(планарные катализаторы), так и в виде мелкодисперсных порошков с большой удельной поверхностью. Бытующее мнение, что катализаторы должны иметь большую удельную поверхность для увеличения скорости превращения продукта, не всегда верно. В ряде случаев [224] целесообразно использовать образцы с малой удельной поверхностью, поскольку на них в наименьшей степени происходит гибель радикалов, не приводящая к образованию конечных продуктов.

Исключительно полезным методом бестокового переноса оказывается при нанесении покрытий на изделия большого объема и с большой удельной поверхностью, например, на каркасы разнообразной формы, выполненные из металлической сетки. Такие каркасы находят широкое применение в экстракции.

Бестоковый перенос ниобия на металлические сетки из нержавеющей стали позволил значительно снизить (на два порядка) скорость коррозии материала в растворах уксусной, щавелевой и муравьиной кислот. Данный метод позволил выполнить и другое условие — сохранить неизменным размер ячейки.

6.2. Каталитическое саморастворение меди в расплаве NaCl-KCl, содержащем комплексы редких тугоплавких металлов

Изучение взаимодействия меди с солевыми расплавами имеет важное значение, поскольку медь очень часто используется в качестве подложки при нанесении покрытий тугоплавких металлов [225–229].

В то же время работ, посвященных коррозионному поведению меди в расплавленных солях, немного, еще меньше их для эквимольной смеси NaCl – KCl, а для расплавов, содержащих комплексы редких тугоплавких металлов, они отсутствуют [229].

В начале нами было изучено взаимодействие меди с расплавом NaCl – KCl. Использовали образцы из электролитической меди марки ОСЧ-11-4, которые перед опытом полировали и обезжировали. Для подвески образцов использовалась тонкая платиновая проволока, площадь образцов составляла 2–5 см², время коррозионных испытаний 4 ч. Стационарные потенциалы меди в эквимольной смеси NaCl – KCl определяли относительно серебряного электрода сравнения Ag/NaCl – KCl – AgCl (2 мас. %) и пересчитывали на хлорный.

Скорость коррозии меди определяли гравиметрическим методом, по анализу солевого плава и из величин стационарных потенциалов. Съемка вольтамперных кривых показала, что медь переходит в расплав в составе комплексов Cu(I) [140], что согласуется с литературными данными [230]. Если коррозия имеет электрохимическую природу и контролируется диффузией ее продукта от поверхности меди в глубинные слои солевого расплава, то между скоростью процесса, выраженной в виде тока коррозии ($i_{кор.}$), значениями стационарных потенциалов ($E_{ст.}$) выполняется соотношение [231]:

$$\lg i_{кор.} = \frac{5040 n}{T} \left[(E_{ст.} - E_{Cu(I)/Cu}^*) + \lg \frac{nFD_{Cu(I)}d}{\delta M} \right], \quad (6.6)$$

где $E_{Cu(I)/Cu}^*$ — условный стандартный потенциал меди; $D_{Cu(I)}$ — коэффициент диффузии Cu(I); δ — толщина диффузионного слоя; d и M — плотность и молекулярная масса соли растворителя; T — температура; n — валентность ионов металла в расплаве.

Температурная зависимость $E_{ст.}$ в расплаве NaCl – KCl относительно хлорного электрода сравнения, по нашим данным, описывается следующим уравнением [140]:

$$E_{ст.} = -1.868 + 1.33 \cdot 10^{-4} T \pm 0.001. \quad (6.7)$$

Толщины диффузионного слоя рассчитывали из предельного тока стационарных вольтамперных кривых, используя уравнение:

$$\frac{D}{\delta} = \frac{i_{пр.}}{nFC}. \quad (6.8)$$

Коррозионные потери меди, определенные по убыли массы образцов, анализу солевого плава и из значений стационарных потенциалов, приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Скорость коррозии меди в расплаве NaCl – KCl

Температура, К	Скорость коррозии (наши данные), г·см ⁻² ·ч ⁻¹ ·10 ⁴			Скорость коррозии, г·см ⁻² ·ч ⁻¹ ·10 ⁴ [229]	
	по убыли массы	по анализу солевого плава	из значений $E_{ст.}$	по убыли массы	из значений $E_{ст.}$
973	0.6	0.4	28.0	–	–
1023	0.6	0.8	40.9	–	–
1073	1.1	1.0	58.8	–	–
1123	1.5	1.4	80.2	1.83	1.35
1173	–	–	–	2.31	1.90

Как видно из табл. 6.1, между данными, полученными из измерения стационарного потенциала, и результатами по убыли массы меди и анализу солевого плава наблюдаются значительные расхождения. Это возможно, когда в качестве окислителя выступают не катионы солевой среды, а примеси. Скорость коррозии контролируется их диффузией, а стационарный потенциал определяется соотношением [211]:

$$E_{ст.} = E_{ox/red}^* + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{nFD_{red}}{\delta i_{кор.}} \cdot \frac{M_{cp}}{d_{cp}} [ox] - \frac{D_{red}}{D_{ox}} \right], \quad (6.9)$$

где [ox] — концентрация окислителя в расплаве в мольных долях; $E_{ox/red}^*$ — формальный окислительно-восстановительный потенциал среды, В; D_{ox} и D_{red} — коэффициенты диффузии окислителя и его восстановленной формы.

Таким образом, несмотря на тщательную подготовку расплава, в первую очередь примеси являются окислителями меди, а не катионы соли растворителя. Содержание примесей в расплаве NaCl – KCl весьма незначительно, на что указывает низкая скорость коррозии меди (см. табл. 6.1), которая в интервале температуры 973–1123 К составляет $0.6–1.5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В последующих экспериментах было изучено взаимодействие меди с расплавами NaCl – KCl – K₂TaF₇ (5 мас. %), NaCl – KCl – K₂HfF₆ (5 мас. %) и в расплаве NaCl – KCl – K₂NbF₇ (5 мас. %), находящемся в равновесии с металлическим ниобием. Результаты коррозионных испытаний представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Скорость коррозии меди в эквимольной смеси NaCl – KCl, содержащей комплексные фториды тугоплавких металлов, $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot 10^4$

Расплав	Температура, К		
	973	1023	1073
NaCl – KCl – K_2TaF_7	12.3	36.3	60.3
NaCl – KCl – K_2NbF_7 – Nb	34.6	58.2	69.6
NaCl – KCl – K_2HfF_6	6.6	11.4	15.2

Приведенные в табл. 6.2 данные по убыли массы образцов не в полной мере отражают коррозионные потери меди, поскольку на их поверхности в случае электролитов, содержащих K_2TaF_7 и K_2NbF_7 , образуются пленки тантала и ниобия (данные рентгенофазового анализа). Необходимо отметить, что при температуре 973 К пленки тантала и ниобия плохо сцеплены с медной подложкой и при водной отмывке от нее отделяются. Рентгенофазовый анализ медного образца после выдержки в расплаве с K_2HfF_6 затруднен, так как на нем наблюдаются лишь отдельные кристаллы новой фазы. Внешний вид медной подложки до и после выдержки в расплавах NaCl – KCl – K_2NbF_7 – Nb и NaCl – KCl – K_2HfF_6 представлен на рис. 6.1 и 6.2.

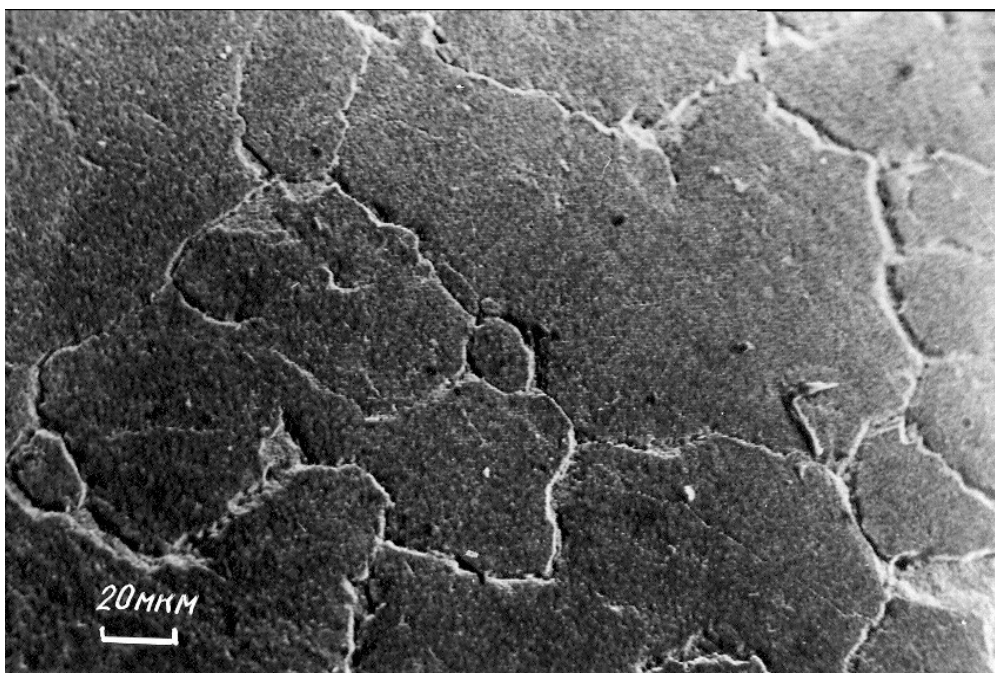
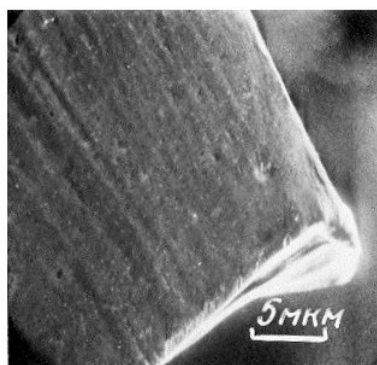
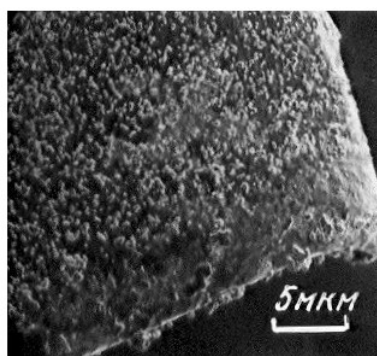


Рис. 6.1. Ниобиевое покрытие на медной подложке после выдержки в расплаве NaCl – KCl – K_2NbF_7 , находящемся в равновесии с металлическим ниобием.
 $T = 1073 \text{ К}, t = 4 \text{ ч}$



а



б

Рис. 6.2. Внешний вид медной подложки до (а) и после (б) выдержки в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$. $T = 1073 \text{ K}$, $t = 4 \text{ ч}$

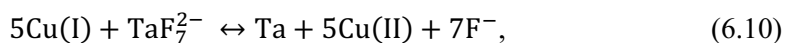
Обсудим возможные механизмы образования тугоплавких металлов на медной подложке. В случае ниобия одним из путей образования металлического покрытия может являться наличие оксидных пленок на меди. При растворении оксидной пленки в солевом расплаве у поверхности подложки появляются анионы кислорода, которые могут инициировать протекание реакции ДПП (5.12).

Однако выдержка медных образцов без оксидной пленки также приводит к образованию на них ниобиевых покрытий. Для удаления оксидной пленки использовался электролиз расплава $\text{NaCl} - \text{KCl}$ с выделением щелочных металлов на медном катоде, и лишь затем в расплав вводилось соединение ниобия.

Другой причиной образования ниобиевого покрытия может являться бестоковый перенос. Комплексы Nb(IV) диффундируют к медной подложке и диспропорционируют на ее поверхности с образованием металла. Движущей силой реакции ДПП является энергия сплавообразования. Правда, в случае ниобия с медью она невелика, так же как и для пары тантал — медь, поскольку в данных системах образуются твердые растворы

с ограниченной растворимостью в меди [232]. Данный механизм не предполагает значительных коррозионных потерь меди, и если механизм переноса тугоплавких металлов был таковым, то не должно наблюдаться образование тантала и гафния на медной подложке, поскольку тантал и ниобий в комплексах TaF_7^{2-} и HfF_6^{2-} находятся в высших степенях окисления. Таким образом, для переноса тантала и ниобия на медную подложку необходимо участие в этом процессе избыточных электронов солевого расплава.

Съёмкой вольтамперных кривых установлено, что при контакте меди с расплавами, содержащими комплексы TaF_7^{2-} , NbF_6^{2-} и HfF_6^{2-} , в них образуется одновалентная медь. Частицы $Cu(I)$ в ионных расплавах представляют собой не что иное, как ионы $Cu(II)$ с локализованными электронами [233]. Эти частицы низшей валентности являются донорами электронов. В то же время в расплаве присутствуют окислители — комплексы тугоплавких металлов, которые, встречаясь у поверхности медной подложки с одновалентной медью и принимая локализованные электроны, восстанавливаются до металла, окисляя медь до двухвалентного состояния, например, по реакции (6.10):



Образующаяся двухвалентная медь взаимодействует с медной подложкой с образованием одновалентной, которая опять передает свои локализованные электроны к окислителю-деполяризатору. Константа равновесия реакции (6.11) на фоне расплава $NaCl - KCl$ описывается уравнением (4.21). Поскольку концентрация в расплаве комплексов тугоплавких металлов неизмеримо выше, чем меди, то процесс будет продолжаться до тех пор, пока в расплав будут поступать комплексы $Cu(I)$, то есть до образования сплошного покрытия. Необходимо отметить, что если бы в расплаве существовали термодинамически стабильные комплексы тантала, ниобия, гафния с более низкой степенью окисления, чем TaF_7^{2-} , NbF_6^{2-} и HfF_6^{2-} , то процесс восстановления происходил бы не до металла, а до низших валентных форм. Именно отсутствие промежуточных валентных состояний для указанных комплексов приводит к образованию металлов на медной подложке.

Растровая электронная фотография ниобиевого покрытия на медной подложке приведена на рис. 6.3. Можно видеть, что ниобиевое покрытие имеет поры, которые четко очерчивают границы зерен медной подложки. Наличие пор связано с тем, что вблизи границ зерен накапливаются примеси, прежде всего примеси внедрения, которые снижают активность меди. С этих участков медной подложки нет поступления ионов меди в расплав, поэтому они и остаются непокрытыми.

Как было отмечено выше в случае ниобия и тантала, на медной подложке образуются покрытия, а в случае гафния — лишь отдельные кристаллы новой фазы. По-видимому, это связано с большим перекрытием волновых функций комплексов меди с ниобием и танталом по сравнению с гафнием, что обеспечивает перенос электронов от одной частицы к другой. В свою очередь, вероятность электронного перехода с одного иона на другой можно связать с разностью условных стандартных потенциалов $E_{Cu(I)/Cu}^*$ и $E_{Nb(IV)/Nb}^*$; $E_{Ta(V)/Ta}^*$;

$E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^*$. Разница условных стандартных потенциалов, по нашим данным, при температуре 1023 К между медью и ниобием составляет 0.09 В, а в случае тантала и гафния соответственно 0.21 и 0.70 В. Большая разница значений $E_{\text{Cu(I)/Cu}}^*$ и $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^*$, казалось бы, делает невозможным перенос гафния на медную подложку. Однако при данных температурах он сопровождается образованием интерметаллических соединений. Причем в случае образования интерметаллида состава HfCu_4 деполяризация составляет 0.63 В [20].

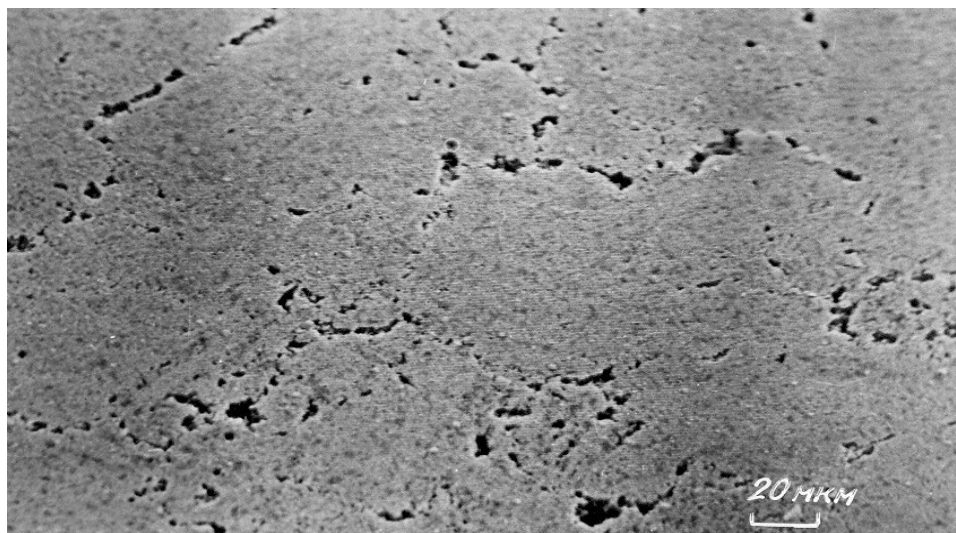


Рис. 6.3. Ниобиевое покрытие на медной подложке с порами по границам зерен.
Расплав $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{Nb}$. $T = 1073 \text{ К}$, $t = 4 \text{ ч}$

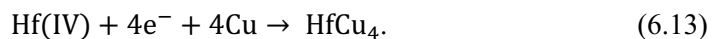
Процесс переноса тугоплавких металлов на медную подложку характеризуется и изменением равновесных потенциалов. При погружении меди в расплавы, содержащие ниобий и тантал, наблюдается сдвиг потенциалов в область отрицательных значений и через 20 мин электрод принимает значения, близкие к стационарным потенциалам ниобия и тантала. Равновесный потенциал меди после контакта с расплавом, содержащим гафний, становится немного положительнее и достигает стационарного значения примерно через 3 ч. Сдвиг равновесного потенциала в положительную сторону в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{ст.}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cu(I)}]}{[\text{Cu}]} \quad (6.12)$$

возможен в случае увеличения концентрации $[\text{Cu(I)}]$ либо связан с изменением активности медной подложки. Анодная поляризация медного образца, вызывающая увеличение концентрации ионов $[\text{Cu(I)}]$ в расплаве, должна была бы приводить к сдвигу $E_{\text{ст.}}$ в положительную сторону, однако бестоковый потенциал меди приобретает более отрицательное значение. Вследствие этого можно полагать, что сдвиг потенциала во времени связан с изменением активности подложки.

Анодная хронопотенциограмма медного электрода после достижения стационарного потенциала показывает наличие на разрядной кривой площадки задержки потенциала при величине 0.63 В относительно гафниевого электрода сравнения. Это указывает на образование интерметаллического соединения HfCu_4 и Cu_α — твердого раствора гафния в меди [20].

Электрохимическую реакцию в процессе переноса гафния можно записать в виде схемы:



Электрохимическая природа процесса внедрения гафния в медь при бестоковом потенциале требует, чтобы наряду с реакцией (9.13) протекала сопряженная реакция ионизации меди:



Реакция (6.13), а также реакция ионизации меди из интерметаллического соединения HfCu_4 не могут быть потенциалопределяющими, так как в противном случае по мере накопления HfCu_4 потенциал в соответствии с уравнением Нернста должен был бы сдвигаться в отрицательную сторону. Поэтому следует сделать вывод, что потенциалопределяющей является реакция (6.14). По-видимому, это объясняется большей величиной тока обмена реакции (6.14) по сравнению с (6.13) и реакцией ионизации из интерметаллического соединения. Сдвиг потенциала меди в положительную сторону при внедрении гафния связан с уменьшением активности поверхности меди за счет образования Cu_α — твердого раствора гафния в меди.

Необходимо отметить, что в самый первый момент контакта медной подложки с расплавами, когда в нем отсутствуют ионы меди, ее саморастворение будет происходить по обычному электрохимическому механизму за счет сопряженных электрохимических реакций (6.14) и восстановления окислителей. Причем в качестве окислителей в первую очередь будут выступать примеси, имеющие более положительный потенциал электровосстановления (концентрация их весьма незначительна в расплаве), чем потенциал выделения меди. При появлении в расплаве ионов Cu(I) становится возможным протекание реакций (6.10) и (6.11) и наблюдается переход от электрохимического к каталитическому механизму саморастворения. Процесс растворения меди относится к типу гетерогенных каталитических реакций, когда катализатор Cu(II) находится в жидкой фазе, а растворяющееся вещество — медная подложка — в твердой. Механизм автокаталитического процесса саморастворения меди заключается в облегчении деполяризации меди ионами Cu(I) , принимающими электроны с поверхности металла и передающими их окислителю — комплексам тугоплавких металлов. По мере накопления ионов меди в расплаве вклад каталитического механизма будет возрастать, а затем он становится практически единственным. Ионы Cu(I) не только взаимодействуют с окислителем на поверхности подложки, но и покидают поверхность электрода, диффундируя в объем расплава, и уже там восстанавливают комплексы тугоплавких элементов до металла. Кристаллы металла, сцепляясь между собой, образуют «нитевидные» структуры, которые тянутся от подложки в объем расплава (рис. 6.4). Диффузия ионов Cu(I) от подложки между нитями кристаллов в объем расплава

и встреча с окислителем приводит к образованию перекрытий между «нитевидными» структурами. Образующаяся «крыша» опирается на подложку и связана с ней лишь через нити кристаллов, а под самой «крышей» находится большое количество пустот (см. рис. 6.4).

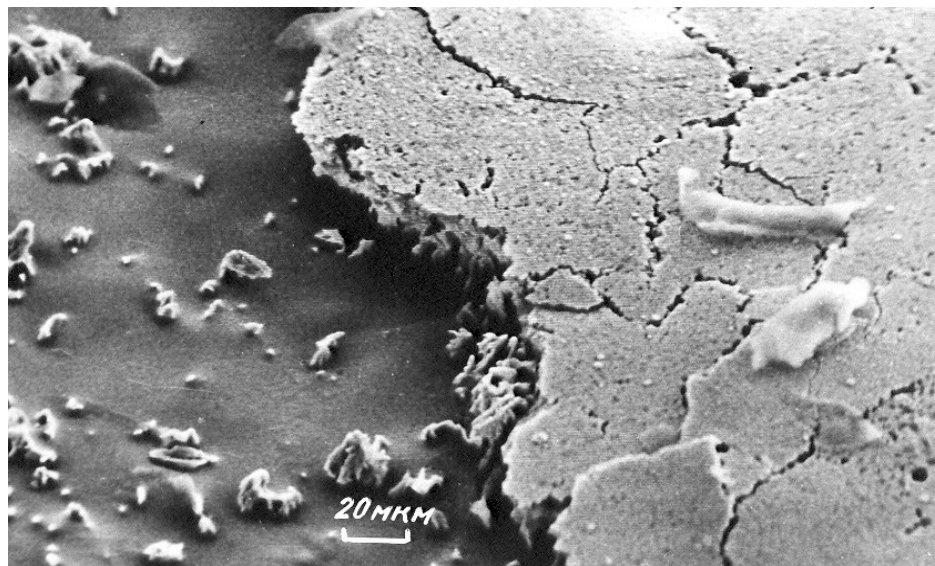


Рис. 6.4. Внешний вид «нитевидных» структур под ниобиевым покрытием.
 $T = 1073 \text{ K}$, $t = 4 \text{ ч}$

Рассмотренные процессы касались бестокового переноса тугоплавких металлов на медную подложку, однако они все предшествуют процессу электроосаждения, поскольку изделие для снятия температурных градиентов определенное время выдерживается в солевом расплаве. Образование на отдельных местах подложки тугоплавкого металла приводит к тому, что при электролизе кристаллизация будет преимущественно происходить на этих «островках», а тангенциальный рост вызывает их срастание в сплошной слой. Таким образом, под электролитическим покрытием остаются пустоты. С другой стороны, образование ионов Cu(I) приводит к появлению приэлектродного слоя с электронной проводимостью, что вызывает смещение электрохимически активной поверхности электрода вглубь расплава, и электровосстановление может происходить в объеме расплава, а не на поверхности подложки. Это вызывает ухудшение сцепления электролитического покрытия с подложкой.

Из приведенной части работы можно сделать заключение, что при электроосаждении тугоплавких металлов на медную подложку из расплавов $\text{NaCl} - \text{KCl}$, содержащих комплексы этих металлов, следует избегать бестоковой выдержки медной подложки в расплаве, а ее погружение в расплав необходимо проводить при катодной поляризации.

Известно понятие реакционной емкости солевых расплавов [234] и метод ее количественного определения [235]. Реакционная емкость расплавов определяется концентрацией носителей электронов. Использование метода [235]

количественного определения реакционной емкости в рассматриваемом случае может привести к ошибкам в определении реакционной емкости расплавов, поскольку источником носителей электронов является подложка, на которую идет осаждение. В нашем случае правильнее использовать термин «реакционная емкость электрохимической системы», включающей в себя солевой расплав и медную подложку.

В хлоридно-фторидных расплавах при большом избытке анионов фтора к меди при $F/Cu > 6$ в нем присутствуют лишь комплексы $Cu(II)$ [140]. Поэтому в таких расплавах наблюдается не двухстадийный процесс растворения меди $Cu - e^- \rightarrow Cu(I) - e^- \rightarrow Cu(II)$, а одностадийный, двухэлектронный $Cu - 2e^- \rightarrow Cu(II)$. Отсутствие стадийности переноса заряда обуславливает и отсутствие реакции (6.11) межвалентного взаимодействия. Поскольку каталитический процесс растворения меди связан с протеканием реакции (6.11), то можно предположить, что во фторидных и хлоридно-фторидных расплавах скорость коррозии из-за отсутствия реакции МВВ будет ниже по сравнению с расплавом $NaCl - KCl$.

Данные по коррозии меди в эвтектике $NaF - KF$, содержащей комплексные фториды тугоплавких металлов, приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Скорость коррозии меди в эвтектической смеси $NaF - KF$, содержащей комплексные фториды тугоплавких металлов ($г \cdot см^{-2} \cdot ч^{-1} \cdot 10^4$).
Время выдержки в расплаве 4 ч

Расплав	Температура, К		
	1023	1073	1123
$NaF - KF$	0.00	-0.52	-0.55
$NaF - KF - K_2TaF_7$ (5 мас. %)	0.00	0.00	-0.06
$NaF - KF - K_2NbF_7$ (5 мас. %) – Nb	+0.02	+0.02	+0.02
$NaF - KF - K_2HfF_6$ (5 мас. %)	0.00	0.00	-0.06

Как видно из табл. 6.3, коррозия меди практически не наблюдается во фторидных расплавах, а в случае солевого расплава, содержащего ниобий, наблюдается небольшой привес из-за бестокового переноса ниобия на медную подложку.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что во фторидных и хлоридно-фторидных расплавах (при большом избытке анионов фтора к меди) каталитический механизм растворения меди не наблюдается из-за отсутствия реакции МВВ. Экспериментально установлено, что использование чисто фторидных и хлоридно-фторидных расплавов при электроосаждении ниобия на медную подложку позволяет значительно улучшить качество покрытий.

Глава 7. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

7.1. Нанесение покрытий тугоплавких металлов на стеклокерамические оболочки для горячего изостатического прессования

В технологии порошковой металлургии детали ответственного назначения получают методом горячего изостатического прессования (ГИП).

В настоящее время наибольшее распространение в промышленности получили следующие разновидности высокотемпературной изостатической обработки [236]:

- компактирование порошковых материалов, обеспечивающих получение практически монолитных изделий со служебными характеристиками, недостижимыми в рамках традиционных технологических процессов, в частности изделий из керамики;

- залечивание исходных макро- и микродефектов в заготовках, полученных традиционными методами (литье, ковка, штамповка, прокатка) в целях ликвидации брака и повышения служебных характеристик;

- залечивание зародышей усталостных повреждений в деталях ответственного назначения (диски и лопатки газовых турбин, детали авиационной и энергетической техники и т. д.) с целью увеличения в несколько раз их долговечности;

- получение изделий сложной формы из отдельных компонентов методами диффузионной сварки.

Конфигурация заготовки определяется формой используемой оболочки. В настоящее время наиболее широко используются металлические капсулы, процесс получения которых является дорогим, трудоемким, а также не всегда позволяет изготовить детали сложной формы. Хорошие результаты получают при применении оболочек из кварцевого стекла, но из него тоже не удастся изготовить формы сложной конфигурации. Наибольшее распространение получили капсулы из керамики и стеклокерамики, которые получают по методу удаляемой модели [237]. Оболочку получают путем многократного погружения модели (чаще восковой) в суспензию огнеупорного материала для создания покрытия. Модель выплавляют, оболочку обжигают, получая готовую форму. Керамическая оболочка, полученная таким образом, пориста [238]. Пористость оболочки составляет часто до 60 % [239], что не позволяет использовать ее для ГИП, так как в температурном интервале компактирования керамическая оболочка должна быть герметичной и, не нарушая герметичности, уплотнять порошок в компактную заготовку.

Для обеспечения герметичности в состав суспензии вводится порошок с частичками стекла меньше 50 мкм. Суспензия наносится на восковые модели и укрепляется порошком того же стекла с размером частиц от 100 до 500 мкм. В процессе термической обработки происходит спекание и остекловывание порошка. Однако даже при такой технологии изготовления стеклокерамических оболочек они оказываются не герметичными.

Негерметичность — лишь один из недостатков керамической и стеклокерамической оболочек, но их главными недостатками являются высокая адгезия и глубина взаимодействия с титановыми и никелевыми сплавами при компактировании. Взаимодействие порошка металла с оболочкой

при температуре 1273 К и давлении 2000 атм происходит настолько сильно, что не удается без разрушения изделия отделить его от оболочки. Причиной сильного взаимодействия оболочки с изделием являются химические процессы, протекающие в контактном слое оболочка — изделие. Термодинамические расчеты, выполненные по методу Темкина — Шварцмана в интервале температур 873–1473 К, показали, что компоненты титанового сплава могут вступать в химические реакции с оксидами, входящими в состав керамических и стеклокерамических оболочек [239].

Устранение указанных недостатков может быть достигнуто либо за счет применения новых газонепроницаемых материалов, не имеющих в своем составе оксидов, взаимодействующих с компактируемыми металлами, либо путем нанесения на оболочку инертного по отношению к компактируемому сплаву покрытия, которое одновременно выполняло бы функцию газонепроницаемого и барьерного слоя, предотвращающего контакт металла со стеклокерамикой.

Металлы, которые целесообразно использовать в качестве покрытий, должны быть достаточно тугоплавкими, то есть иметь температуру плавления не ниже температуры компактирования сплавов (1273–1473 К). Металлами, удовлетворяющими этим требованиям, являются титан, ниобий, железо, никель, хром и др.

Методы нанесения металлического слоя могут быть различными: распыление, осаждение из паровой фазы в вакууме, осаждение из суспензий, химическое и электролитическое осаждение. В работе [240] для создания защитного слоя из суспензии на поверхность оболочки наносилось серебро с последующим его вжиганием, а затем электролизом в течение 50 ч при плотности тока 3.3 А/дм² на поверхность серебра наносилось никелевое покрытие. Необходимо отметить, что методы распыления, осаждения из паровой фазы в вакууме и электролитического осаждения не обеспечивают образования покрытия на оболочках сложной конфигурации. Так, наблюдаются непокрытия узких пазов, каналов, отверстий, что приводит к сильному взаимодействию капсулы с компактируемым изделием.

Наиболее широкое распространение при нанесении покрытий на неметаллические покрытия получил метод химического никелирования [241; 242], который позволяет получать покрытия на деталях сложного профиля. Основным недостатком метода химического никелирования является наличие фосфора в никеле, что резко снижает температуру плавления «химического» никеля, и она составляет лишь 1163 К [241]. Это делает непригодным использование данных покрытий при температуре компактирования изделий выше температуры плавления «химического» никеля, а чаще всего для компактирования используются температуры 1273–1473 К. Кроме того, проведенные нами испытания по изостатическому прессованию гранулированного титанового сплава ПТЗВ с барьерным покрытием Ni — Р показали, что глубина измененного слоя (измерение микротвердости) компакта составляет от 400 до 600 мкм.

Нами для создания барьерных слоев из ниобия и титана на стеклокерамических оболочках использованы реакции ДПП в солевых расплавах [243].

Как было показано в главе 5, низшие галогениды металлов подгруппы титана и ванадия при введении в расплав NaCl — KCl — MeCl₂ анионов кислорода становятся термодинамически неустойчивыми и при комплексообразовании с ионами кислорода происходит реакция ДПП с образованием металла и оксихлоридных комплексов тугоплавких металлов в более высоком валентном

состоянии. Например, для титана процесс описывается уравнением (5.17). По реакции (5.17) происходит одновременное образование порошка металла в объеме расплава и покрытия на поверхности стенок реактора или помещенного в расплав изделия.

Явление металлизации ниобием оксидных материалов в расплавах $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ было обнаружено нами при исследовании их коррозионной стойкости. В наших работах было показано, что реакция ДПП происходит и при введении анионов кислорода в хлоридные расплавы, содержащие комплексы тугоплавких металлов в низшем валентном состоянии (5.12).

При нанесении металлических покрытий ниобия и титана на стеклокерамические оболочки для ГИП в качестве реагента, инициирующего реакцию ДПП, использовали анион кислорода изделия.

Использование аниона кислорода изделия (стеклокерамическая оболочка, полученная путем формирования и термообработки смеси электрокорунда, силикатного стекла и гидролизованного этилсиликата) в качестве реагента, инициирующего реакцию ДПП, обусловлено тем, что комплексы тугоплавких металлов обладают большим сродством к кислороду и вытягивают из оксидных материалов анионы кислорода. Анионы кислорода обладают большей комплексообразующей способностью, чем анионы хлора и фтора, поэтому в ионной оболочке комплексов металлов происходит замещение анионов хлора и фтора анионами кислорода или их присоединение. Образование оксихлоридных или оксифторидных комплексов приводит к стабилизации более высокого валентного состояния металлов вследствие повышения их термодинамической устойчивости. Процесс повышения валентного состояния сопровождается выделением мелкодисперсного металла в виде покрытия по реакциям (5.12) и (5.17). Поскольку источником кислорода для протекания реакций является стеклокерамика, то реакции локализованы лишь на поверхности керамики, а процесс выделения металла, в отличие от процесса (5.9), сопровождается лишь образованием покрытия. Реакции (5.12) и (5.17) являются «саморегулируемыми», так как протекают до тех пор, пока на поверхности керамики остаются места, не плакированные металлом в виде покрытия. Сам механизм этих реакций позволяет получать на поверхности оксидных материалов равномерные сплошные покрытия [243].

Локализация реакции ДПП на поверхности стеклокерамики обуславливает расход металлсодержащего компонента не из всего объема расплава, а лишь из ближайших к оболочке слоев электролита. Причем расход металлсодержащего компонента определяется потоком анионов кислорода из оксидных материалов, что позволяет эксплуатировать электролит длительное время.

Необходимо отметить, что с использованием реакций типа (5.18) и (5.19) нами на оксидные материалы нанесены гафний и цирконий, содержащие покрытия.

Нанесение ниобиевых покрытий на стеклокерамические оболочки осуществляли в хлоридно-фторониобатном расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ (10 мас. %), находящемся в равновесии с металлическим ниобием. Последовательность операций была следующей. В тигель реактора загружали тщательно обезвоженный электролит. Помещали в перфорированную молибденовую корзину стеклокерамические оболочки. Реактор вакуумировали, заполняли аргоном, повышали температуру до 1023 К. При этом происходило расплавление электролита. Во время разогрева реактора корзина со стеклокерамическими капсулами находится над расплавом, то есть нагрев оболочек происходит вместе

с реактором, что позволяет предотвратить их растрескивание при погружении в расплав. Корзину с оболочками опускали в расплав и выдерживали в нем в течение 20 мин при температуре 1023 К. Затем корзину медленно поднимали в приемную камеру реактора и отсекали от расплава затвором. После охлаждения стеклокерамические оболочки вынимали из емкости, отмывали от остатков электролита в дистиллированной воде, промывали в спирте и высушивали в вакуумном шкафу. Внешний вид стеклокерамических оболочек до и после нанесения ниобиевых покрытий представлен на рис. 7.1. Как видно из рис. 7.1, форма оболочки определяется формой компактируемого изделия и может иметь различную конфигурацию. При нанесении ниобиевых покрытий температура расплава изменялась в пределах 973–1123 К, а время выдержки составляло 10–40 мин. Скорость образования покрытий увеличивалась с повышением температуры. Однако использование температуры выше 1123 К нецелесообразно из-за резкого возрастания потерь металлосодержащих компонентов с возгонами, а применение температуры ниже 973 К приводит к ухудшению сцепления покрытий со стеклокерамическими оболочками.

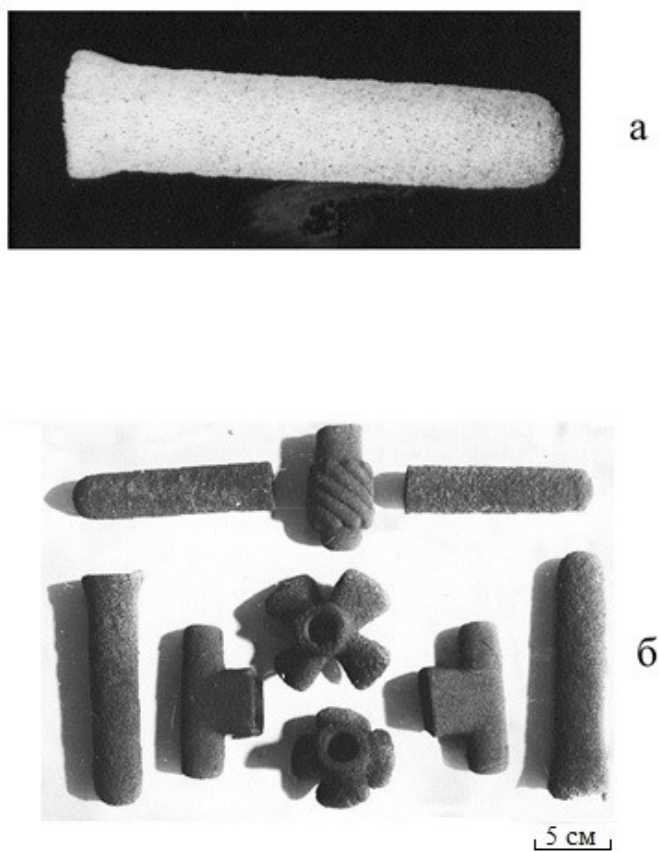


Рис. 7.1. Внешний вид стеклокерамических оболочек:
а — до погружения в расплав; *б* — после выдержки
в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ (10 мас. %), $T = 1073 \text{ K}$, $t = 20 \text{ мин}$

Титановые покрытия на стеклокерамике получали в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{TiCl}_2 - \text{TiCl}_3$ (концентрация титана по металлу 7 мас. %) при температурах 973–1123 К и времени выдержки от 20 мин до одного часа. Последовательность операций при нанесении титановых покрытий не отличалась от вышеописанной для ниобия. Все оболочки после выдержки в расплаве были покрыты темной матовой пленкой.

Для определения состава покрытий, образующихся на стеклокерамических оболочках, был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на установке ESCALAB МК-II (Англия), анод рентгеновского источника — Mg (MgK_α 1253, 6 эВ). Поскольку анализируемые образцы обладали сильным газовойделением, до измерений их выдерживали в форвакуумной камере в течение 48 ч.

Было проведено две серии измерений: непосредственная регистрация рентгенофотоэлектронных спектров с поверхности оболочки (после предварительного обезгаживания); регистрация спектров после травления рабочей поверхности оболочки ионным пучком (Ar^+ , $E_0 = 10$ КэВ на глубину 100 нм). Анализ спектров показал, что на поверхности оболочки в основном присутствуют оксиды ниобия. Причины их образования связаны со взаимодействием ниобия со своими оксифторидными комплексами. Спектры, полученные после ионного травления (рис. 7.2), показывают, что покрытия в своем составе содержат металлический ниобий, оксиды ниобия в незначительной концентрации, а также включения исходного солевого расплава.

В полученных титановых покрытиях обнаружен диоксид титана на глубине ~ 1 мкм (рис. 7.3), возможно также наличие металлического титана. Кроме того, в покрытиях присутствуют включения исходного солевого расплава.

Таким образом, отмывка в дистиллированной воде не обеспечивает полного отделения электролита от покрытия. Процесс отмывки достаточно длителен и к тому же приводит к гидролизу электролита с последующим возможным взаимодействием продуктов гидролиза с покрытием. Поэтому в дальнейшем для удаления электролита из оболочки использовали вакуумную дистилляцию, которую проводили при температуре 1123 К и в вакууме 0.2 Па. Вакуумная дистилляция обеспечивала практически полное удаление электролита из стеклокерамических оболочек и предотвращала выделение газообразных веществ.

Стеклокерамические оболочки с ниобий- и титаносодержащими покрытиями были использованы для компактирования методом ГИП гранулированного сплава ПТЗВ [243]. Химический состав гранул, используемых для получения компактных заготовок, приведен в табл. 7.1.

Гранулированный порошок загружали в оболочки, приобретающие пластичность при нагреве, и помещали в статическую газовую среду. Среде сообщали давление, причем давление, приложенное к статическому газу, передается им одинаково во всех направлениях и воздействует на поверхности, с которыми он соприкасается, с силой, прямо пропорциональной величинам площади этих поверхностей. Давление через промежуточную среду (засыпка Al_2O_3) воздействует на поверхность оболочки и уплотняет гранулированный порошок. Порошок, находящийся в нагретом состоянии, подвергается всестороннему сжатию. В результате образуется изделие, форма которого соответствует первоначальной форме внутренней поверхности оболочки, а размеры уменьшены в пропорции, зависящей от усадки материала и величины приложенного давления.

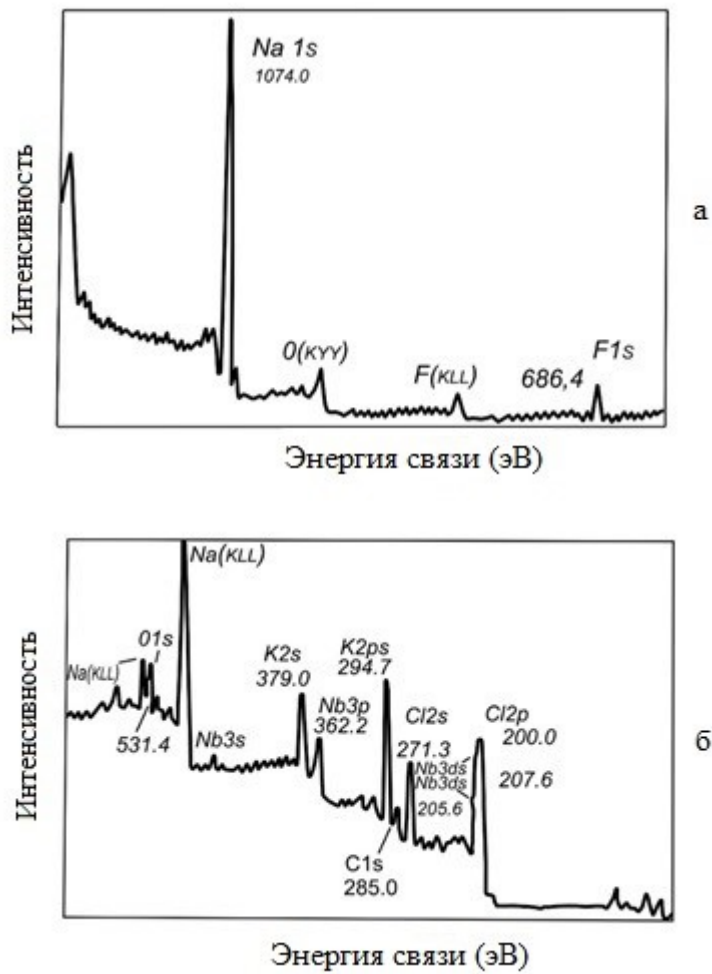


Рис. 7.2. Рентгенофотоэлектронный спектр поверхности ниобийсодержащей оболочки после ионного травления (снят слой толщиной 100 нм):
а — участок спектра, соответствующий энергиям связи 1250–620 эВ;
б — участок спектра, соответствующий энергиям связи 620–10 эВ

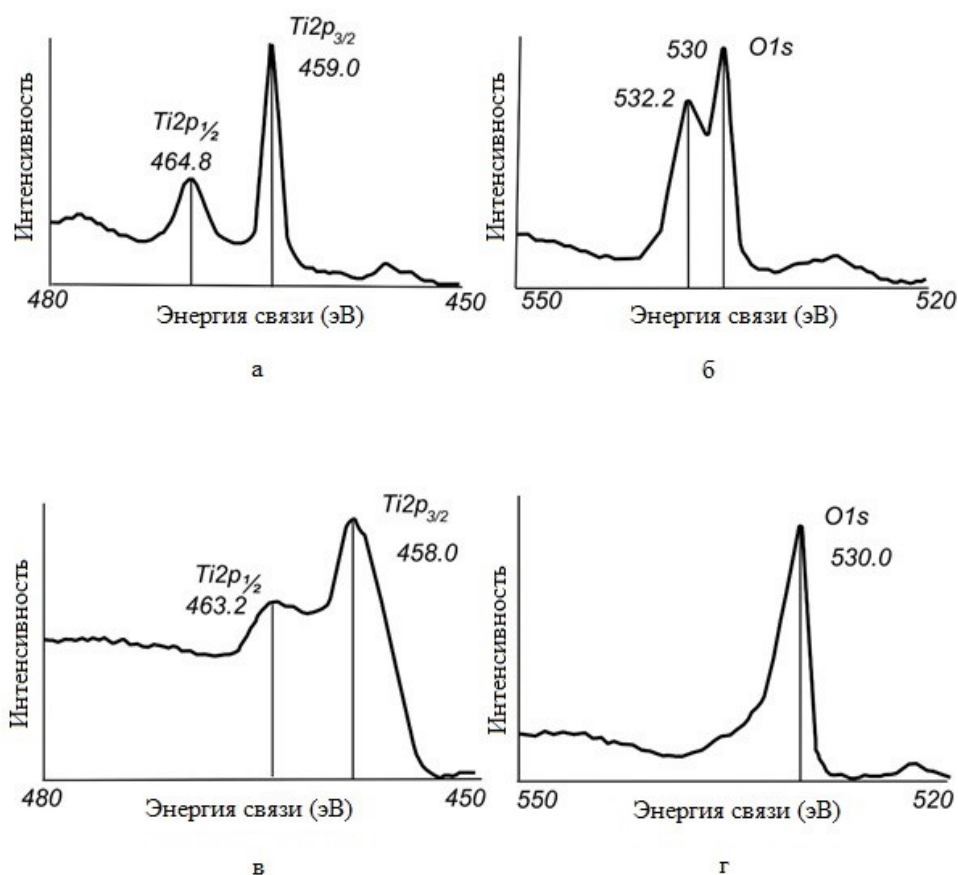


Рис. 7.3. Рентгенофотоэлектронные спектры рабочей поверхности титансодержащей оболочки:
а, б — после предварительной дегазации; *в, г* — после ионного травления

Таблица 7.1

Химический состав гранулированного сплава ПТЗВ

Ti	C	Si	Fe	Al	Y	Zr
Основа	0.016	0.015	0.084	3.87	1.57	Следы

Компактирование титанового сплава проводилось в газостате при температуре 1273 К, давлении 2000 атм и времени прессования 4 ч. В результате компактирования получены заготовки, которые легко отделялись от стеклокерамических оболочек.

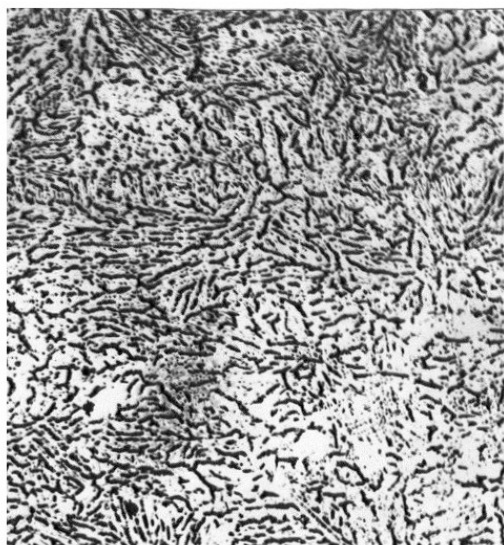
Был проведен микроструктурный анализ компакта и поверхностных слоев оболочек до и после компактирования. Исследования проведены с помощью оптических микроскопов “Reichert” и “Polyvav-Met”. Они показали, что исходные металлсодержащие стеклокерамические оболочки имеют на поверхности сплошной слой покрытия. Толщина титансодержащего покрытия составляет до 50 мкм, а ниобийсодержащего достигает 100 мкм. В процессе ГИП в условиях

высоких температур и давлений происходит сжатие покрытий, в результате чего их толщина уменьшается на 25–30 %. Однако при этом сплошность покрытия внутренней поверхности оболочки не нарушается.

Микроструктура сплава ПТЗВ после компактирования представлена на рис. 7.4.



а



б

Рис. 7.4. Микроструктура образцов после компактирования гранул ПТЗВ в стеклокерамических оболочках с покрытиями:
a — ниобия; *б* — титана

Полученные образцы заготовок имеют плотность, близкую к теоретической, без видимых структурных дефектов и пор. Характер микроструктуры позволяет отнести их к 3-му — 4-му типам титановых сплавов.

Была определена микротвердость компакта. Измерения микротвердости проведены по стандартной методике на твердомере “Mettallux” при нагрузке 50 г. Результаты представлены на рис. 7.5, где приведена зависимость микротвердости от глубины поверхностного слоя компакта, полученного в оболочках с барьерными металлсодержащими покрытиями.

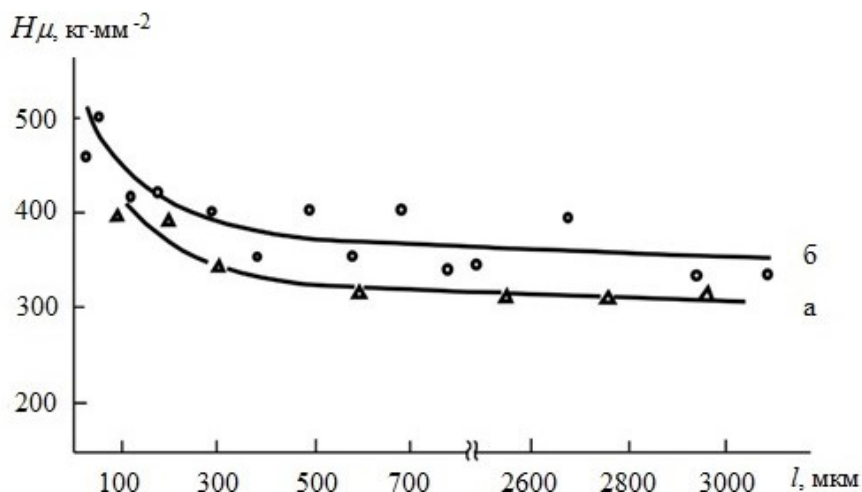


Рис. 7.5. Изменение микротвердости от глубины поверхностного слоя компакта, полученного в оболочках с покрытиями:
а — ниобия; б — титана

Как следует из рис. 7.5, в случае титановых и ниобиевых покрытий происходит изменение микротвердости поверхностного слоя компакта. При использовании титансодержащего покрытия глубина слоя составляет около 100 мкм, изменение микротвердости не превышает 100–150 $\text{кг}/\text{мм}^2$ по сравнению с микротвердостью сплава ПТЗВ ($H_{\text{м}} = 300\text{--}350 \text{ кг}/\text{мм}^2$). Использование ниобийсодержащего покрытия приводит к большей глубине видоизмененного слоя. Область повышенной микротвердости достигает около 300 мкм, однако превышение микротвердости составляет около 50 $\text{кг}/\text{мм}^2$. Необходимо сказать, что глубина измененного слоя при компактировании титанового сплава в стеклокерамических оболочках без барьерных покрытий составляет 700 мкм, но после ГИП изделие не удается отделить от оболочки без нарушения его форм. Использование стеклокерамических оболочек с титановыми и ниобиевыми покрытиями позволило получить в НПО «Композит» опытную партию изделий из титанового сплава ПТЗВ без структурных дефектов и пор с плотностью, близкой к теоретической.

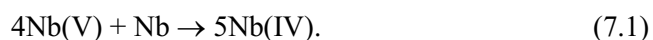
В заключение отметим, что реакции ДПП могут быть использованы для металлизации разнообразных оксидных материалов, которые не только находят вышеописанное применение, но и используются в электротехнической, радиотехнической, электронной и химической промышленности.

7.2. Получение тонкопленочных покрытий карбидов тугоплавких металлов

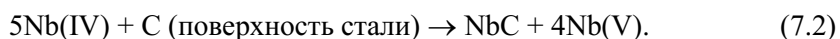
Развитие современной техники требует создания новых конструкционных материалов, устойчивых в агрессивных средах и обладающих эрозионностойкими свойствами. К числу таких материалов относятся карбиды тугоплавких металлов, которые наносят методами газофазного синтеза, плазменного и детонационного напыления, высокотемпературного электрохимического синтеза.

Целью исследования являлось получение тонкопленочных покрытий карбидов ниобия на поверхности углеродистых сталей с использованием реакции ДПП в расплавленных солях. На первой стадии исследования для нанесения покрытий карбида ниобия использовали явление бестокового переноса [213] электроотрицательного металла (Nb) на более электроположительную подложку (Ст. 3) через расплавленную соль, содержащую соединения ниобия [244].

В качестве расплава использовалась эквимольная смесь хлоридов натрия и калия, содержащая 10–30 мас. % гексафторониобата калия (K_2NbF_7). При погружении металла в расплав $NaCl - KCl - K_2NbF_7$ самопроизвольно протекает реакция металл — соль с образованием восстановленной формы ниобия:



Комплексы Nb(IV) диффундируют к стальной подложке и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида ниобия [244; 245]:



Движущей силой реакции (7.2) является энергия карбидообразования ΔG_{NbC} . Катионы Nb(V) в составе комплексов NbF_7^{2-} , освобождающиеся по реакции (7.2), диффундируют к металлическому ниобию и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (7.1), образуют ионы восстановленной формы Nb(IV). Таким образом, процесс переноса ниобия на поверхность образца из Ст. 3 замыкается в цикл, а результирующая реакция с учетом реакций (7.1), (7.2) может быть записана [171; 244; 245]:



На рисунке 7.6 приведена растровая электронная фотография поверхности подложки Ст. 3 после выдержки ее в расплаве $NaCl - KCl - K_2NbF_7$ (10 мас. %) в течение 3 ч при температуре 1073 К. На поверхности подложки находятся сфероидальные кристаллы, которые, по данным рентгенофазового анализа, представляют собой карбид ниобия NbC. Интенсивность процесса образования карбида ниобия в случае бестокового переноса невысока, но она возрастает с увеличением температуры расплава, повышением концентрации фторониобата калия, при использовании в качестве металла порошка металлического ниобия [245]. Эксперименты показали, что при концентрации 30 мас. % K_2NbF_7 , использовании металлического порошка ниобия при 1073 К за 6 ч на поверхности изделия из Ст. 3 удается получить сплошное, беспористое покрытие NbC, толщина которого составляет 1.5–2 мкм (рис. 7.7). Толщина покрытия зависит от содержания углерода в стали: так, для стали марки У10 (1.0 мас. %) толщина покрытий уже может составлять 5–7 мкм. Толщина покрытия карбида ниобия, получаемая в солевых расплавах за счет явления бестокового переноса, соизмерима с толщинами покрытий, наносимых методом газофазного синтеза [246].

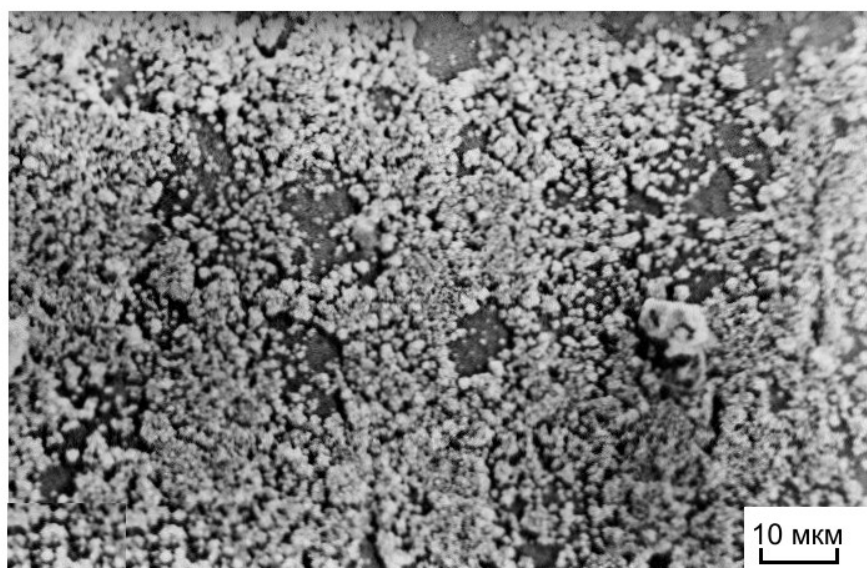


Рис. 7.6. Морфология поверхности подложки из Ст. 3 после выдержки в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ (10 мас. %), равновесном с металлическим ниобием. Время выдержки в расплаве 3 ч, $T = 1073$ К



Рис. 7.7. Морфология поверхности подложки из Ст. 3 после выдержки в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ (30 мас. %), равновесном с металлическим ниобием. Время выдержки в расплаве 6 ч, $T = 1073$ К

Аналогично за счет бестокового переноса в хлоридно-фторидном расплаве получен карбид тантала (TaC) [247] и в чисто хлоридном расплаве карбид хрома (Cr_2C_3) [248].

Для вышеуказанных покрытий карбидов тугоплавких металлов были определены микротвердость, износостойкость и коррозионная устойчивость к концентрированным минеральным кислотам [249; 250]. Микротвердость покрытий, определенная по шлифам поперечного сечения, составила 21, 29, 31 ГПа для Cr_7C_3 , NbC, TaC соответственно. Испытания на износостойкость покрытий проводили с помощью машины СМЦ-2 при удельной нагрузке 5 мПа в среде трансформаторного масла при скорости скольжения 1.2 м/с. Контртелом служил образец закаленной Ст. 45. Испытания проводили на отрезке пути 2000 м. Износостойкость оценивали по убыли массы образцов с точностью до 0.1 мг. Результаты исследования износостойкости приведены на рис. 7.8 [249; 250].

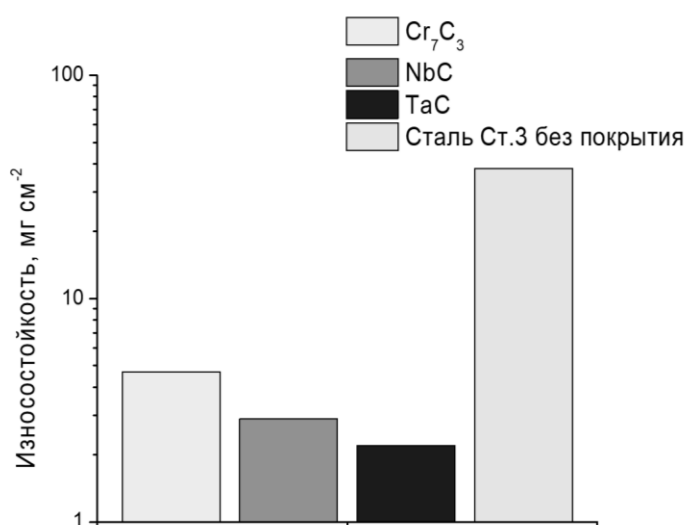


Рис. 7.8. Износостойкость композиции сталь — покрытие карбида тугоплавкого металла

Как видно из рис. 7.8, при нанесении покрытий карбидов тугоплавких металлов на стальные подложки их износостойкость возрастала на порядок.

Коррозионную стойкость изделий из Ст. 3, покрытых карбидами ниобия, тантала и хрома, проверяли в концентрированных соляной (38 мас. %), серной (98 мас. %), фосфорной (85.9 мас. %) кислотах при комнатной температуре в течение 48 ч. Скорость коррозии оценивали по убыли массы образцов. Результаты коррозионных испытаний представлены на рис. 7.9 [249; 250].

Нанесение покрытий карбидов тугоплавких металлов на стальные подложки уменьшает их скорость коррозии на 3–4 порядка в концентрированных минеральных кислотах. Коррозионная стойкость карбидов тугоплавких металлов к концентрированным минеральным кислотам менялась в следующих рядах: в HCl $\text{Cr}_7\text{C}_3 > \text{NbC} > \text{TaC}$; в H_2SO_4 $\text{TaC} > \text{Cr}_7\text{C}_3 > \text{NbC}$; в H_3PO_4 $\text{Cr}_7\text{C}_3 > \text{TaC} > \text{NbC}$ [249; 250]. Необходимо отметить, что скорость коррозии зависит не только от состава, но и от качества (пористости) полученных покрытий.

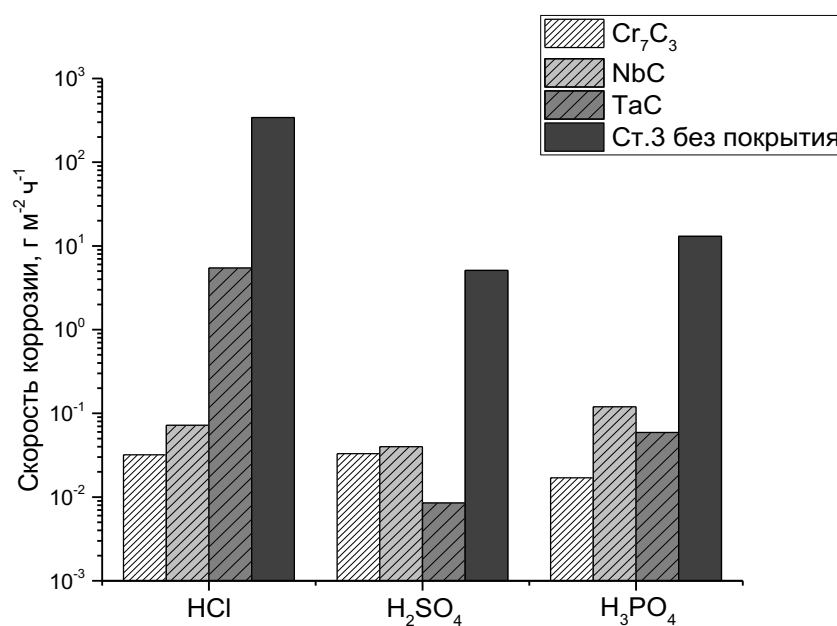


Рис. 7.9. Коррозионная стойкость композиции сталь — покрытие карбида тугоплавкого металла в концентрированных минеральных кислотах

Испытания, проведенные в ООО «Новые технологии», показали, что нанесение покрытий состава NbC и TaC на стальные детали насосов для перекачки агрессивных жидкостей позволило увеличить их срок эксплуатации в 2 раза. Синтез покрытий состава Cr₇C₃ и TaC на ножах для резки резины увеличил их срок службы в 2 и 2.5 раза соответственно (ООО «Экотек»).

7.3. Синтез покрытий из карбидов тугоплавких металлов на углеродных волокнах

В качестве подложки для осаждения использовали углеродное волокно марки «Карбопон-В-22» (ОАО «СветлогорскХимВолокно», Беларусь). Образцы из углеродного волокна размером 0.5 × 0.8 × 2.0 см³ закреплялись на молибденовом стержне с помощью вольфрамовой проволоки крючкообразной формы. Масса образца составляла примерно 0.09–0.10 г. Линейные размеры образца углеродного волокна соответствовали геометрической площади поверхности 3.0 см². Тем не менее реальная площадь поверхности углеродных волокон была намного больше из-за высокой удельной поверхности волокон.

В результате массовое соотношение «электролит / металл / образец» было следующим: для системы NaCl-KCl-K₂TaF₇-Ta 52.0 г / 2.0 г / 0.1 г, для системы NaCl-KCl-K₂NbF₇-Nb 52.0 г / 2.0 г / 0.1 г и для системы NaCl-KCl-Na₂MoO₄-Mo 46.0 г / 2.0 г / 0.1 г, площадь электродов составляла 5 мм².

Следует отметить, что площадь поверхности карбидов тугоплавких металлов не может быть точно определена. Можно говорить только об удельной

площади поверхности, которая составляла 5–15 м²/г. В наших экспериментах линейные размеры образцов были одинаковыми, глубина погружения образцов с карбидными покрытиями в пероксид водорода и площади поверхности углеродных волокон как анода, так и катода также были одинаковыми.

На рисунке 7.10, *a* представлены микрофотографии углеродных волокон с покрытием карбида тантала TaC и поперечное сечение отдельного волокна с покрытием (см. рис. 7.10, *б*). Как видно из рис. 7.10, *a* и *б*, не наблюдалось сращивания волокон друг с другом, а покрытия были равномерными как в поперечном сечении, так и вдоль волокна [247; 251].

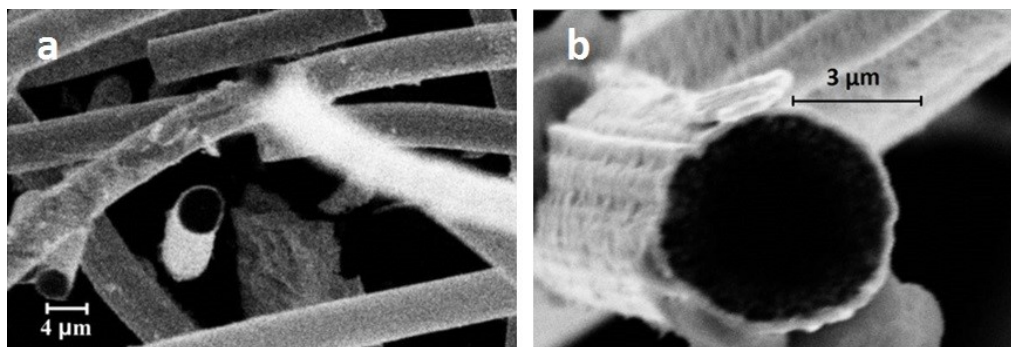


Рис. 7.10. Микрофотография углеродного волокна с покрытием карбида тантала TaC, полученного в системе NaCl-KCl-K₂TaF₇(30 мас. %)-Ta методом бестокового переноса. Температура 1123 К, время 24 ч

Углеродные волокна с покрытиями карбида ниобия NbC представлены на рис. 7.11. Обозначения на рис. 7.11, *б* дают геометрические размеры отдельных углеродных волокон. Диапазон диаметров волокон составлял 6–8 мкм. Толщина покрытий из карбидов тантала и ниобия на углеродном волокне варьировалась от 50 до 250 нм. Между углеродным волокном и покрытием наблюдалась четкая граница без переходной зоны [251; 252].

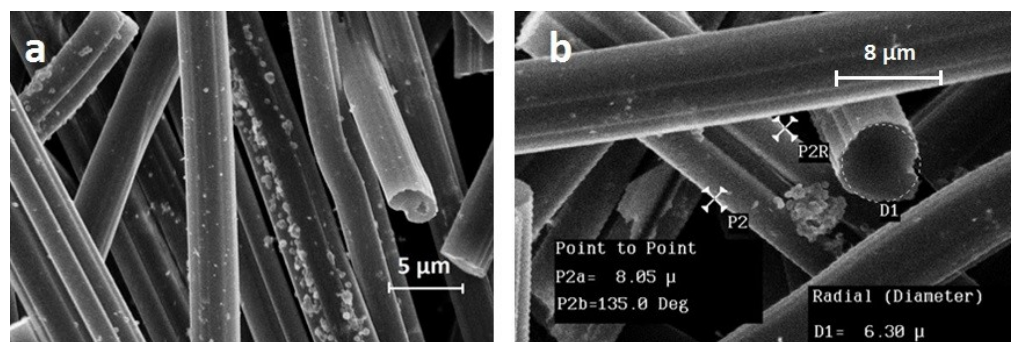


Рис. 7.11. Микрофотография углеродных волокон с покрытием карбида ниобия NbC, полученных в системе NaCl-KCl-K₂NbF₇(30 мас. %)-Nb методом бестокового переноса. Температура 1123 К, время 24 ч

Фаза Mo_2C была обнаружена на углеродных волокнах после бестокового переноса в расплаве, содержащем Na_2MoO_4 . Было установлено, что количество кристаллов Mo_2C увеличивается с увеличением времени процесса. Кристаллы Mo_2C имели хорошо выраженную структуру с размером примерно 8–20 мкм (рис. 7.12) [251; 252].

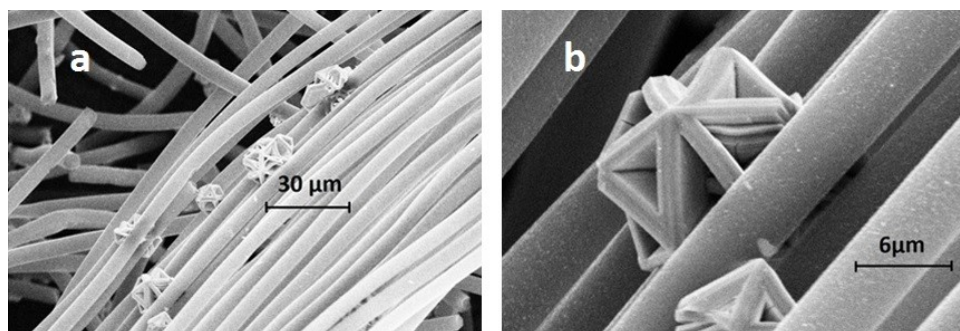


Рис. 7.12. Микрофотография углеродных волокон с кристаллами карбида молибдена Mo_2C , полученных в системе $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{MoO}_4$ (15 мас. %)- Mo методом бестокового переноса. Температура 1123 К, время 1 ч

Рентгенограммы всех композитов «карбид переходного металла / углеродное волокно», указывающие на образование монофазного продукта карбидов металлов TaC , NbC и Mo_2C , представлены на рис. 7.13. Согласно рентгенофазовому анализу карбид тантала TaC имел кубическую модификацию с гранцентрированной кристаллической решеткой, карбид ниобия NbC имел кубическую кристаллическую решетку, а кристаллы фазы Mo_2C имели гексагональную структуру [251; 252].

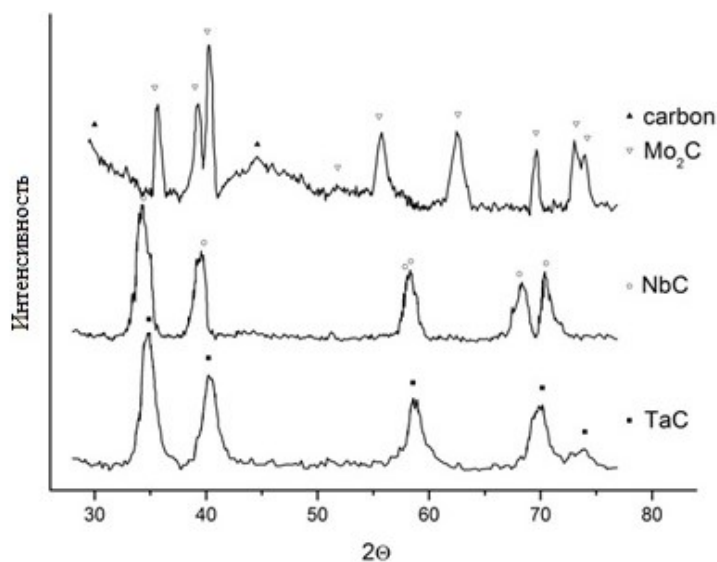


Рис. 7.13. Рентгенограммы покрытий TaC , NbC и кристаллов Mo_2C на поверхности углеродных волокон

Была изучена электрокаталитическая активность покрытий карбидов тугоплавких металлов на углеродных волокнах в реакции разложения пероксида водорода. В работе использовалась перекись водорода медицинской марки (АО «Вектон», Россия): концентрация перекиси водорода 37 мас. %, концентрация серной кислоты не превышала $0,3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, концентрация нелетучего остатка составляла не более $0,6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Разложение пероксида водорода протекает с выделением кислорода. Скорость этой реакции можно измерить по объему кислорода, собранного в мерный цилиндр, который вытесняет раствор пероксида водорода.

Исследуемый образец углеродного волокна, покрытого карбидом тугоплавкого металла, анодно поляризовался при потенциостатическом напряжении 30 В. В качестве катода служило углеродное волокно без покрытия.

Значения тока постоянно менялись во времени, поскольку активная поверхность электрода тоже изменялась: на образце образовывались пузырьки газа, которые отрывались от поверхности образца, и вновь образовывались пузырьки кислорода. В результате ток менялся в диапазоне 0–10 мА.

Для определения порядка реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученного на электроде NbC/C при температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$, были построены кинетические данные, как показано на рис. 7.14 [251].

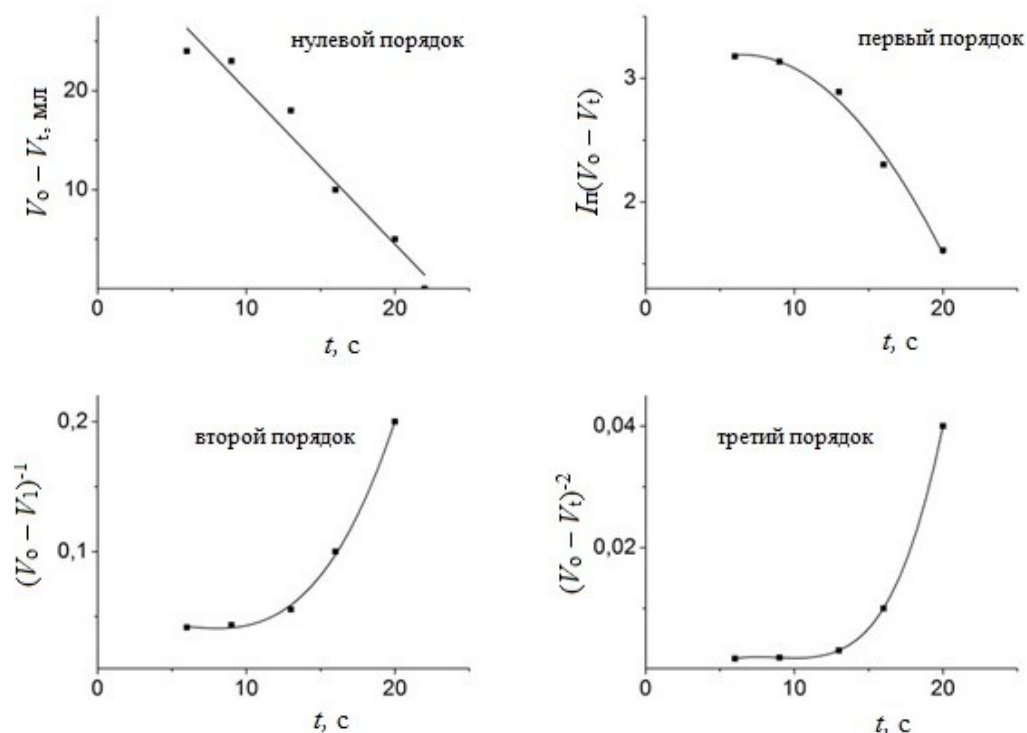


Рис. 7.14. Кинетические зависимости для различного порядка реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученного на электроде NbC/C при температуре 273 К

Для определения порядка реакции разложения пероксида водорода использовали интегральные методы, включая метод замещения и графический метод. Поскольку график функции изменения объема продукта реакции (кислорода) от времени $\Delta V(t)$ на электродах TaC/C, NbC/C, Mo₂C/C был установлен линейным, то реакция разложения пероксида водорода имеет нулевой порядок. Таким образом, она характеризуется кинетическим уравнением: $v = k$ (где v — скорость реакции, k — константа скорости реакции). Эта ситуация одинакова для всех электродов, поэтому графики приведены только для электрода NbC/C (см. рис. 7.14).

Константы скорости реакции определялись по тангенсу прямой линии в указанных выше координатах. Энергии активации процесса были рассчитаны на основе экспериментальных данных, полученных при различных температурах. Было установлено, что скорость реакции увеличивается в следующем ряду: Mo₂C < TaC < NbC [251].

Используя значения констант скорости реакции разложения пероксида водорода при различных температурах, по уравнению Аррениуса были рассчитаны значения энергии активации на электродах Mo₂C/C, TaC/C и NbC/C, которые составили 107.2; 74.8 и 37.1 кДж/моль [251] соответственно.

7.4. Химические реакции при электрохимическом синтезе карбида тантала

Рассмотрим трансформацию вольтамперных кривых расплава NaCl-KCl-K₂TaF₇ при введении в него карбоната калия в отношении K₂CO₃/K₂TaF₇ = 0.75 в зависимости от времени (рис. 7.15).

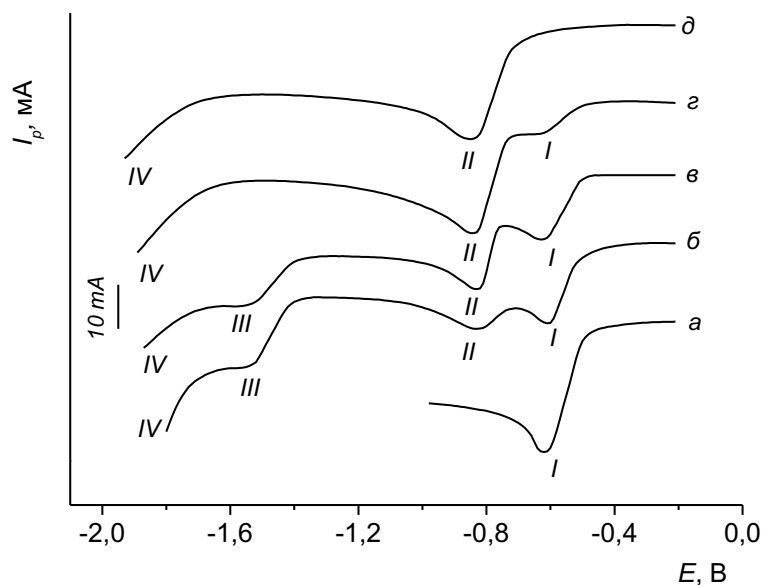
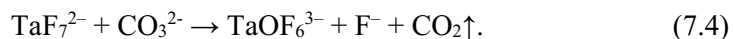


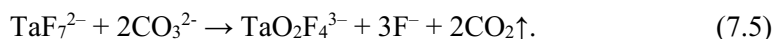
Рис. 7.15. Трансформация вольтамперных кривых расплава NaCl-KCl-K₂TaF₇ при введении в него карбоната калия. $v = 0.5$ В/с; $C_{K_2TaF_7} = 2.24 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $S = 0.322$ см²; $T = 1023$ К. Мольное отношение K₂CO₃/K₂TaF₇ = 0.75: a — 0 мин; $б$ — 15 мин; $в$ — 40 мин; $г$ — 1 ч 20 мин; $д$ — вольтамперограмма после окончания взаимодействия при мольном отношении K₂CO₃/K₂TaF₇ = 1 : 1

При введении карбоната калия в расплав пик *I*, отвечающий электровосстановлению комплексов TaF_7^{2-} [253], уменьшается и появляются два новых пика *II* и *III* (кривая *б*). Пик *II* отвечает разряду монооксифторидных комплексов тантала [254], а пик *III* — разряду карбонат-ионов [255]. С течением времени высота пика *II* постепенно увеличивается, а высота пика *III* уменьшается (кривая *в*). Наконец, при определенном времени взаимодействия K_2CO_3 с расплавом $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ волна разряда карбонат-ионов не наблюдается и на вольтамперограмме фиксируются лишь волны разряда фторидных и монооксифторидных комплексов тантала (кривая *з*) [255]. Такая трансформация вольтамперных кривых связана с протеканием реакции:



При мольном отношении $K_2CO_3/K_2TaF_7 = 1.0$ наблюдается аналогичная трансформация вольтамперограмм, но после окончания взаимодействия по реакции (7.4) в расплаве присутствуют лишь монооксифторидные комплексы тантала (кривая *д*). Потенциостатический электролиз у «подножия» волны *III* (кривые *б*, *в*) и временном интервале 40–50 мин после введения карбоната калия приводит к образованию на катоде TaC [255]. Сдвиг потенциала электролиза в отрицательную область ведет к образованию не только TaC , но и аморфного углерода. Причем соотношение углерода к карбиду тантала увеличивается при использовании более отрицательных значений потенциала.

В солевых расплавах с соотношением $K_2CO_3/K_2TaF_7 > 1.0$ образуются диоксифторидные комплексы, разряд которых приводит к формированию оксидов тантала и его оксифторидных соединений [254], и электрохимический синтез не ведет к образованию карбида тантала. При мольном отношении $K_2CO_3/K_2TaF_7 = 2.0$ по окончании процесса взаимодействия в электролите присутствуют лишь диоксифторидные комплексы, образующиеся по реакции [254]:



Таким образом, соотношение $K_2CO_3/K_2TaF_7 = 1.0$ является оптимальным для синтеза карбидов тантала, а временной интервал составляет 40–50 мин после введения карбоната калия [255]. После этого для получения карбида тантала необходима корректировка электролита. Время для корректировки электролита определяется по отсутствию на вольтамперограммах волны *III*, отвечающей разряду карбонат-ионов (см. рис. 7.15).

Можно также использовать ИК-спектроскопический метод анализа закаленных проб электролита. Поскольку в расплаве после окончания взаимодействия присутствуют лишь монооксифторидные комплексы, то такой переход от фторидных комплексов к монооксифторидным четко фиксируется на ИК-спектрах (рис. 7.16). Время для корректировки электролита, определенное электрохимическим и ИК-спектроскопическим методом, хорошо согласуется.

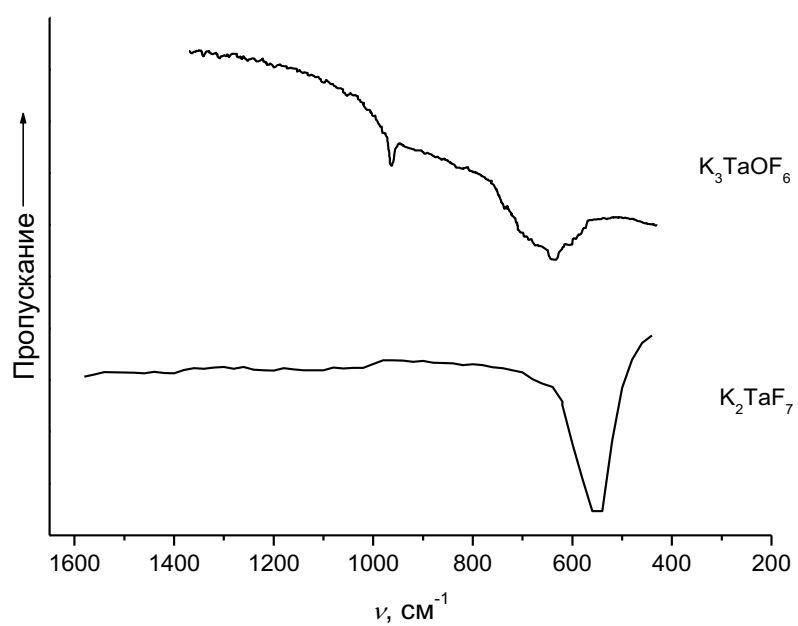


Рис. 7.16. Изменение ИК-спектров при переходе от фторидных комплексов тантала к монооксофторидным в результате взаимодействия TaF_7^{2-} с карбонат-ионами

Глава 8. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

В главе 7 рассмотрен положительный аспект химических реакций — их использование для нанесения покрытий тугоплавких металлов. В то же время химические реакции при электролизе тугоплавких металлов осложняют процессы их выделения, то есть являются нежелательными. При электрохимическом получении тугоплавких металлов влияние химических реакций на показатели процесса необходимо рассматривать во взаимосвязи с другими технологическими параметрами, такими как катодная, анодная плотности тока, состав расплава, температура. В данной главе в совокупности с этими параметрами рассматривается влияние химических реакций на катодный выход по току, устойчивость плоского фронта кристаллизации, гранулометрический состав порошков и т. д.

8.1. Химические реакции в солевых расплавах при электроосаждении гафниевых покрытий

8.1.1. Реакции диспропорционирования при электроосаждении гафниевых покрытий из хлоридно-фторидных расплавов

В нашей работе [256] электроосаждение гафниевых покрытий осуществлялось на ниобиевую подложку со среднеарифметическим отклонением профиля $R_a = 0.11-0.13$ мкм.

Проведенные исследования показали, что сплошные слои гафния могут быть получены в интервале плотности тока $0.005-0.2$ А/см² при температуре 973–1073 К. Выход по току металла в покрытие для расплава NaCl – KCl – K₂HfF₆ (10 мас. %) всегда был менее 100 % и с увеличением плотности тока снижался ~ до 20 % (рис. 8.1) [256]. Температура не оказывала существенного влияния на катодный выход по току в данном расплаве. При проведении электролиза вокруг токоподвода образовывалась металлическая пленка гафния, что и явилось вероятной причиной низкого выхода по току в покрытие в данном расплаве. Установлено, что чем выше катодная плотность тока, тем большая доля металла участвует в формировании металлической пленки. Структура пленки на поверхности расплава резко отличалась от структуры осадка на катоде (рис. 8.2). Одной из причин образования пленки может стать избыточная концентрация ионов низшей валентной формы, которая образуется при катодной реакции вследствие заторможенности разряда ионов низшей валентной формы до металла [257].

Электровосстановление комплексов HfF_6^{2-} в расплаве NaCl – KCl происходит в одну необратимую четырехэлектронную стадию [29; 104]. Одностадийный механизм восстановления гафния в расплаве NaCl – KCl – K₂HfF₆, установленный с помощью электрохимических измерений, подтверждается также коррозионными испытаниями гафния, которые показали, что его удельные потери в расплавах, содержащих K₂HfF₆, соизмеримы с его коррозией в фоновом электролите [86]. Это указывает на отсутствие взаимодействия гафния с гексафторгафнатом калия с образованием низших валентных форм гафния.

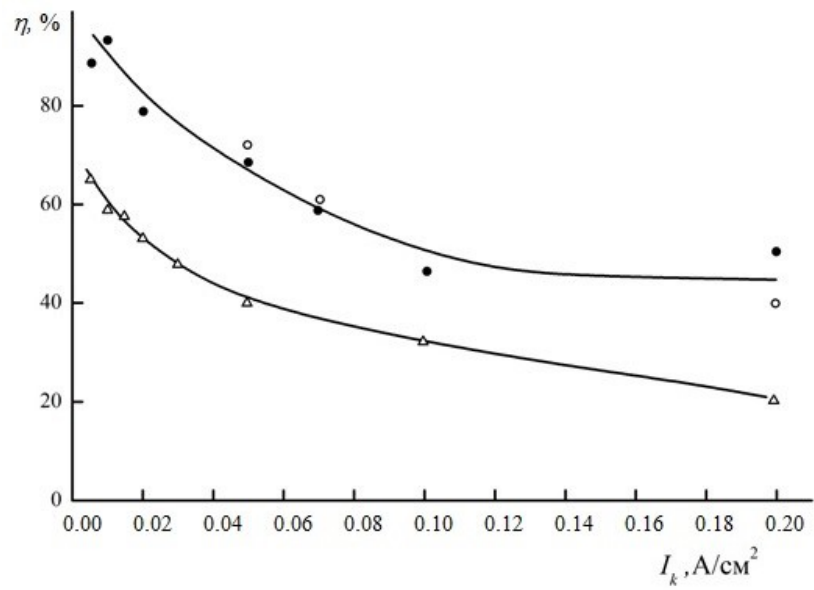


Рис. 8.1. Влияние катодной плотности тока на выход по току в электролитах разного состава. $T = 1023$ К:
 Δ — NaCl-KCl-K₂HfF₆(10 мас. %);
 ● — NaCl-KCl-K₂HfF₆(10 мас. %)-NaF (5 мас. %);
 ○ — NaCl-KCl-K₂HfF₆(10 мас. %)-NaF (10 мас. %)

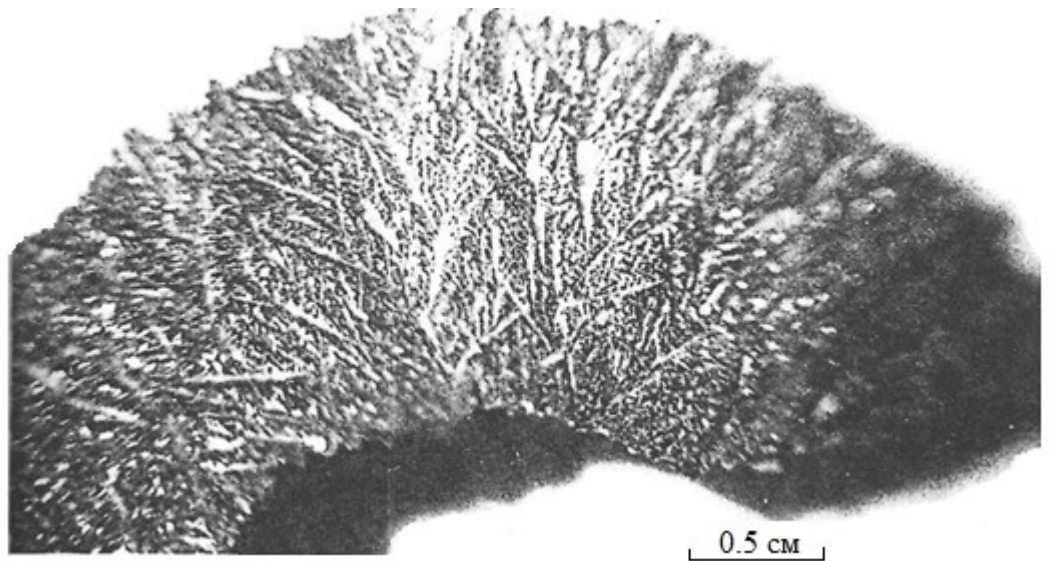
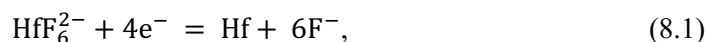
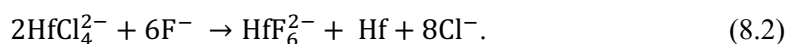


Рис. 8.2. Структура поверхности пленки со стороны газовой фазы, полученной в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆(10 мас. %)

При исследовании анодных процессов установлено, что при растворении гафния в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) гафний переходит в расплав с образованием как комплексов Hf(IV), HfF_6^{2-} , HfCl_4^{2-} , так и Hf(II) в составе хлоридных комплексов HfCl_4^{2-} [29; 258; 259]. Именно появление при анодном растворении комплексов HfCl_4^{2-} является причиной образования металлической пленки в процессе электролиза, поскольку на катоде идет одностадийный разряд [29; 104]



а конвекция «освободившихся» при катодном разряде ионов фтора приводит к протеканию в объеме и на поверхности расплава реакции ДПП [29; 174; 176; 178; 259]:



В результате реакции ДПП возможна металлизация твердых частиц, взвесей, находящихся, как правило, на границе раздела газ — расплав. Вследствие этого проводимость поверхностного слоя электролита становится выше, чем в объеме расплава, что при наложении постоянного тока приводит к преимущественному распределению силовых линий тока в приповерхностном слое и формированию металлической пленки в процессе электролиза.

Введение в расплав $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) «свободных» анионов фтора (5 и 10 мас. % NaF) приводит к переходу гафния в расплав в составе лишь фторидных комплексов HfF_6^{2-} до анодной плотности тока $\sim 0.2 \text{ А/см}^2$ [106] и образования металлической пленки не наблюдается.

В расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) с добавками 5 и 10 мас. % NaF выход по току (η) в покрытие превышал значения η для расплава без добавок фторида натрия \sim на 20 %, а для расплава с 5 и 10 мас. % NaF был примерно одинаков (см. рис 8.1). Температура не оказывает существенного влияния на выход по току в покрытие для расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) с добавками 5 и 10 мас. % NaF [256]. Однако и для данных расплавов с увеличением катодной плотности тока наблюдалось значительное уменьшение $\eta \sim$ до 50 %. Это связано с тем, что при повышении плотности тока теряется устойчивость плоского фронта кристаллизации и часть металла кристаллизуется в виде плохо сцепленных с подложкой дендритов, которые удаляются при отмывке осадков.

8.1.2. Электроосаждение гафниевых покрытий из хлоридно-фторидных расплавов на стальную и графитовую подложки

Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния на стальные Ст. 3, У10 и графитовые (стеклоуглеродный, графитовый электроды) подложки [21] показало, что получению интерметаллических соединений гафния с железом препятствует тонкий (<2 мкм) слой карбида гафния, образующийся при электролизе, что делает возможным использование катодов Ст. 3 в качестве подложек для гальванопластики гафния.

Электроосаждение гафниевых покрытий осуществлялось из расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)–NaF(5 мас. %) [260]. Были опробованы разнообразные режимы электроосаждения гафния: постояннотоковый,

при катодной плотности 0.01–0.03 А/см²; использование начального импульса тока 0.3–0.4 А/см² с последующим повторением импульса через 1 ч электролиза; использование начального импульса с переходом на постоянноточковый режим электролиза ($t = 2-3$ ч) и затем применение реверсивного тока [261; 262]. Как известно [90], использование импульса тока в начальный период электролиза способствует зарождению большого числа центров кристаллизации, а последующее ее применение должно вызывать возникновение новых центров. Экспериментально установлено, что после 2–3-часового электролиза при плотности тока 0.02–0.03 А/см² еще не наблюдается образование дендритов в покрытии. Предполагалось, что переход к реверсивному току после вышеуказанного режима электролиза предотвратит образование дендритов. Однако использование выше предложенных режимов электролиза при эксплуатации хлоридно-фторидного расплава позволяло получить за один цикл покрытие толщиной лишь 60–70 мкм. Использование реверсивного тока в данном случае оказалось неэффективным. Параметры электролиза изменялись в следующих пределах: катодная плотность тока $I_k = 0.01-0.03$ А/см²; время катодного цикла $\tau = 60-100$ с; анодная плотность тока $I_a = 0.1-0.3$ А/см²; время анодного цикла — 1–10 с. Установлено, что максимальная толщина гафниевых покрытий до 70 мкм получается лишь в случае использования начального импульса тока 0.3–0.4 А/см², электролиза при плотности тока 0.02 А/см² в течение 6–7 ч с повторением импульса через 1 ч электролиза. Дальнейшее увеличение времени процесса не приводило к значительному увеличению толщины покрытия.

Использование повторного цикла электролиза позволяло увеличить толщину покрытия до 100–110 мкм, после чего наблюдалась потеря устойчивости плоского фронта кристаллизации. Таким образом, использование электролиза хлоридно-фторидного расплава не обеспечивало достаточную толщину покрытия (~ 200 мкм).

8.1.3. Реакции диспропорционирования и конпропорционирования при электроосаждении гафния из хлоридных расплавов

Как было установлено, механизм электровосстановления тетрахлорида гафния до металла протекает в две последовательные стадии. При концентрации $\text{HfCl}_4 \geq 6.09 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ процесс перезаряда осложнен реакцией ДПП комплексов Hf(II) [95]. Разряд хлоридных комплексов до металла протекает необратимо [87]; стандартная константа скорости разряда Hf(II) до металла при 1073 К составляет $2.1 \cdot 10^{-4}$ см·с⁻¹ [128].

При расплавлении электролита NaCl – KCl – HfCl₄ в результате его взаимодействия с гафниевым анодом в расплаве образуются комплексы Hf(II). При низкой концентрации тетрахлорида гафния удастся весь четырехвалентный гафний перевести металлом в двухвалентное состояние. При этом катодная волна $\text{Hf(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Hf(II)}$ трансформируется в волну окисления $\text{Hf(II)} - 2e^- \rightarrow \text{Hf(IV)}$, а в катодной области остается волна электровосстановления Hf(II) до металла.

В случае расплава с 10 мас. % HfCl₄ даже при длительном контакте с металлом в электролите остаются комплексы Hf(IV), поскольку съемка вольтамперных кривых показывает, что первая волна является катодно-анодной. Существование в расплаве Hf(II) небольшой доли комплексов Hf(IV) может

явиться положительным фактором, так как при наличии разновалентных комплексов устойчивость плоского фронта кристаллизации возрастает [90]. Однако недостатком данного электролита является его низкая устойчивость, поскольку при концентрации $\text{Hf(II)} > 6.09 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ наблюдается реакция ДПП, которая ведет к образованию металлической пленки на поверхности расплава. Опыты по электроосаждению гафниевых покрытий из расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{HfCl}_4$ (10 мас. %) подтвердили предположение об образовании металлической пленки на поверхности расплава. Однако металлическая пленка не препятствовала росту сплошных осадков гафния, по крайней мере до толщины 200 мкм [263]. Пленка в хлоридном расплаве имела мелкокристаллическую структуру (рис. 8.3) и резко отличалась от структуры (иглы) в хлоридно-фторидном расплаве (см. рис. 8.2). Таким образом, различные причины образования металлической пленки обуславливают и ее различную структуру.

Необходимо отметить, что использование хлоридно-фторидного расплава позволяет получать покрытия с более низким содержанием металлических примесей [264; 265]. В процессе электролиза концентрация азота и углерода в металле уменьшается в 5–10 раз. Содержание кислорода на внешней поверхности покрытия возрастает. Его повышенное содержание на внешней поверхности не связано с процессом разряда оксисоединений гафния, поскольку их растворимость чрезвычайно мала. На это же указывает и тот факт, что содержание кислорода после травления слоя глубиной 10 мкм или на внутренней поверхности в 2–3 раза меньше, чем в анодном материале [264]. Содержание кислорода на поверхности покрытия в значительной степени зависит от тщательной очистки инертного газа, в атмосфере которого охлаждается изделие после электролиза. Так, использование для дополнительной очистки атмосферы тонкой гафниевой стружки, размещенной в электролизере вокруг тигля с расплавом, позволило надежно получать покрытия с содержанием кислорода не выше $1 \cdot 10^{-2}$ мас. % [264; 265].

Проведенные исследования по электроосаждению гафния показали, что, в отличие от хлоридно-фторгафнатных расплавов [266; 267], использование хлоридного расплава, содержащего тетрахлорид гафния [265], позволяет получать покрытия с толщинами 200 мкм за один цикл электролиза, при использовании катодной плотности тока $3\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ А/см², при температуре 1023 К.

Проанализируем возможные причины такого отличия. Большое влияние на рост сплошных осадков оказывает начальная стадия кристаллизации, связанная с числом образовавшихся зародышей. Чем больше частиц, образующихся на единицу поверхности в начальный период электрокристаллизации, тем быстрее протекает покрытие катода осадком, а также срашивание зерен в беспорядочный сплошной слой с минимальной шероховатостью. Число кристаллов в первую очередь важно для слияния их в сплошной слой [90], а на рост кристаллов в сплошной осадке и на устойчивость плоского фронта кристаллизации в данном случае более существенное влияние оказывают другие факторы. Отличительной чертой хлоридного расплава по сравнению с хлоридно-фторидным является возможность сосуществования разновалентных комплексов Hf(II) и Hf(IV) [87; 95; 128]. Именно наличие комплексов Hf(IV) в хлоридном расплаве и их взаимодействие с покрытием оказывает решающее влияние на сохранение плоского фронта кристаллизации. Причиной потери устойчивости плоского фронта в хлоридно-фторгафнатном расплаве является отсутствие взаимодействия металла с комплексами HfF_6^{2-} [29; 86; 104].

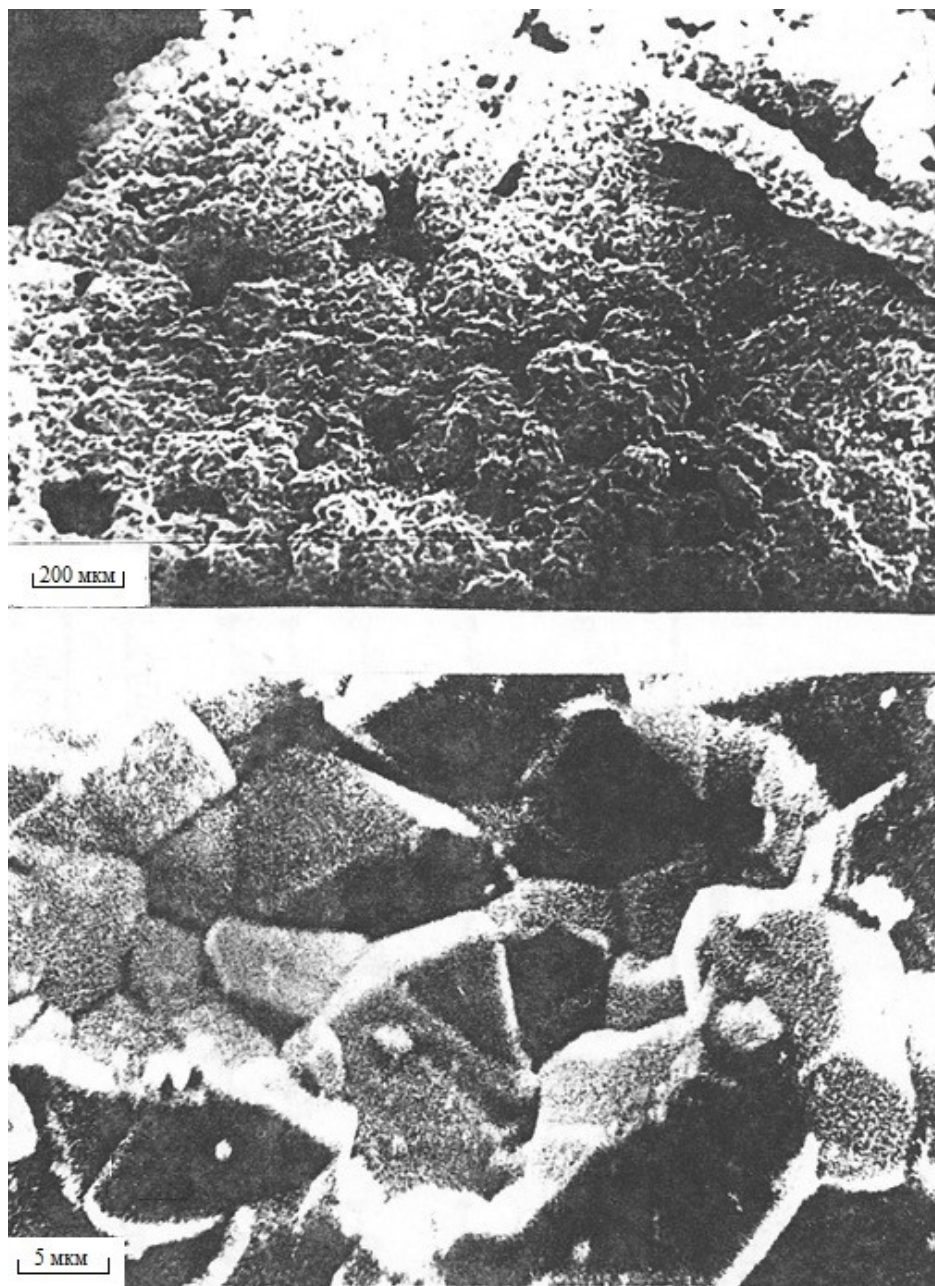


Рис. 8.3. Структура поверхности пленки со стороны газовой фазы, полученной в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %)

При электроосаждении толстых гафниевых покрытий на постоянном токе они имеют довольно высокий уровень шероховатости, который в основном определяется наличием дендритов или дефектов типа «шишек» на поверхности покрытия (рис. 8.4). С целью уменьшения уровня шероховатости покрытий, предотвращения образования дендритов были использованы режимы электроосаждения на реверсивном токе. Условия применения тока

переменной полярности, дающие сглаживающий эффект, сформулированы А. Н. Барабошкиным [90]. Наиболее распространенным режимом является использование катодной плотности тока, много меньшей предельной диффузионной, а в анодном периоде — импульса с высокой плотностью тока, приводящей к солевой пассивации электрода.

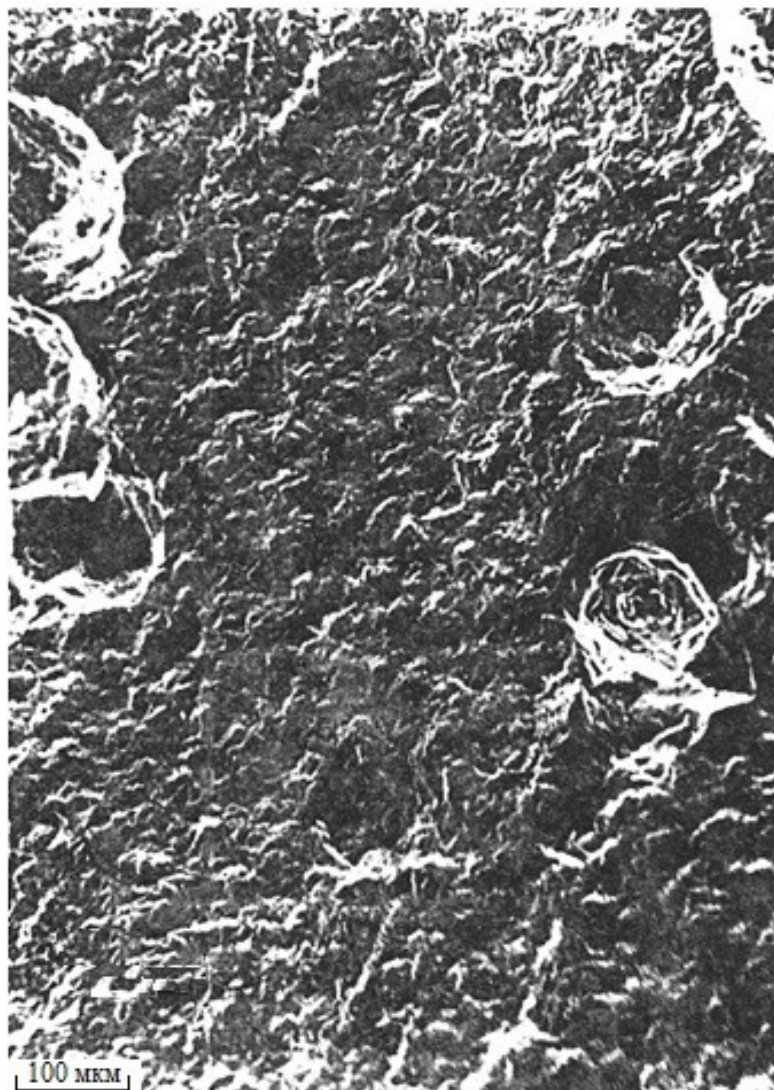


Рис. 8.4. Внешний вид гафниевого покрытия с дефектами типа «шишек» в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %). $T = 1023 \text{ K}$, $I_K = 0.03 \text{ A/cm}^2$, $t = 4 \text{ ч}$, толщина покрытия 135 мкм

Был опробован режим, рекомендуемый в монографии [90]. Электроосаждение проводилось на пластинах из Ст. 3. Катодная плотность тока составляла $3 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, время катодного периода 60–100 с; анодная плотность тока 0.5 A/cm^2 ; время анодного периода 1–2 с. Однако это не привело к сглаживанию осадка. На поверхности покрытия оставались дендриты,

вносящие основной вклад в уровень шероховатости. Используемые параметры электролиза создают отношение концентраций ионов низшей и высшей валентных форм больше равновесной, но сглаживание происходит лишь при условии, что перезаряд ионов достаточно заторможен [262]. В нашем случае стандартная константа скорости перезаряда в два раза выше, чем процесс разряда [128]. Использование бестоковой паузы 6–8 с после анодного импульса приводило к сглаживанию поверхности осадка, но оно происходило неравномерно, образовывались отдельные сглаженные участки. Бестоковая пауза позволила уменьшить число дендритов в покрытии, а неравномерность сглаживания, по-видимому, объясняется различной плотностью тока на разных участках подложки, что приводило к различной степени солевой пассивации покрытия. В бестоковый период происходит растворение соли с последующей реакцией металл — соль, приводящей к уменьшению шероховатости покрытия. Проведенные исследования показывают, что большое влияние на шероховатость покрытия оказывает реакция металл — соль. Поэтому было высказано предположение, что при выборе параметров электролиза необходимо руководствоваться следующими принципами [263]:

— анодная плотность тока должна быть выше предельной диффузионной процесса $\text{Hf} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hf(II)}$, чтобы при анодном цикле наблюдалось образование комплексов Hf(IV) ;

— время анодного периода должно быть больше, чем 1–2 с, что способствовало бы более полному протеканию реакции межвалентного взаимодействия.

На рисунке 8.5 приведена морфология поверхности покрытия (участок между дендритами) толщиной 135 мкм, полученного при плотности тока $3 \cdot 10^{-2}$ А/см² в течение 4 ч. Как видно из рис. 8.5, кристаллы имеют четкую огранку, на их поверхности наблюдаются ступени роста. Среднеарифметическое отклонение профиля данного покрытия (R_a) составляет 8.24 мкм. При использовании реверсивного тока меняется морфология электролитического покрытия. Так, использование режима электролиза (катодная плотность тока $5 \cdot 10^{-2}$ А/см², время катодного периода 115 с, анодная плотность тока $0.4 \cdot 10^{-2}$ А/см², время анодного периода 6 с) приводит к получению кристаллов сглаженной формы и их измельчению (рис. 8.6). Среднеарифметическое отклонение профиля покрытия при использовании данного режима составило 6.11 мкм.

Подобные режимы были использованы при осаждении гафниевых покрытий на подложку сложной конфигурации. Они же позволили получать достаточно гладкие покрытия без дендритов с толщиной до 200 мкм [268; 269].

8.1.4. Химические реакции и микропассивирование гафниевых покрытий

При осаждении целого ряда тугоплавких металлов из расплавов отмечены следующие закономерности: увеличение размеров зерен в осадке с повышением температуры, измельчение зерен с увеличением плотности тока. Измельчение зерен осадка с увеличением плотности тока приводит к получению более гладких покрытий [90]. Лишь при высокой плотности тока из-за обеднения прикатодного слоя ионами металла покрытия становятся шероховатыми вследствие образования дендритов.

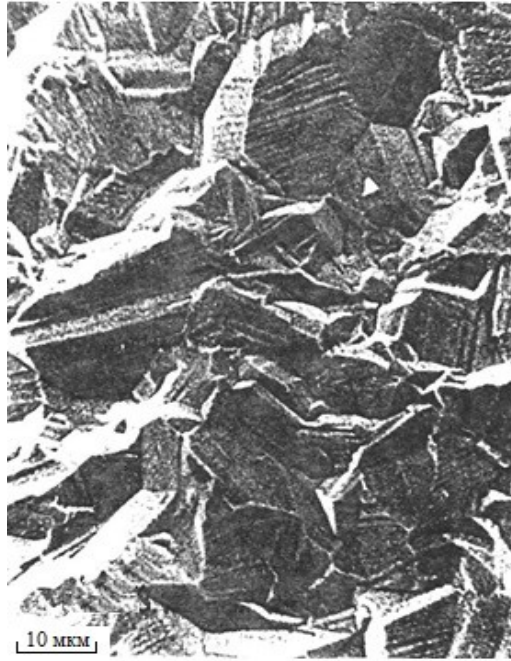


Рис. 8.5. Морфология поверхности гафниевого покрытия в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %). $T = 1023 \text{ K}$; $I_K = 0.03 \text{ A/cm}^2$, $t_{\text{электр.}} = 4 \text{ ч}$, толщина покрытия 135 мкм

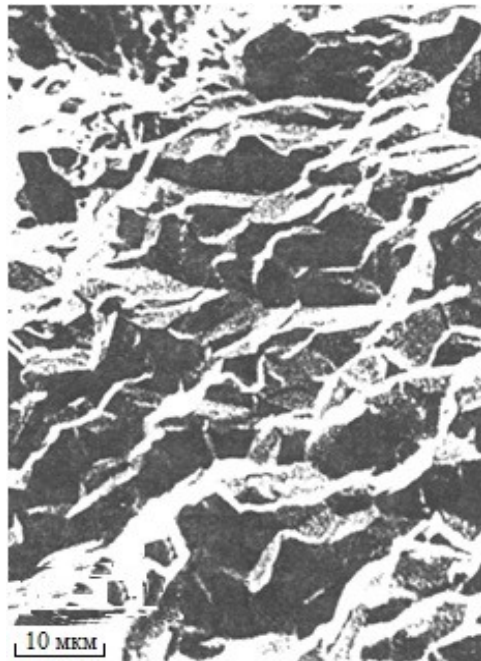


Рис. 8.6. Морфология поверхности гафниевого покрытия при использовании реверсивного тока, полученного в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %). $I_K = 0.05 \text{ A/cm}^2$, $t_K = 115 \text{ с}$. $I_a = 0.4 \text{ A/cm}^2$, $t = 6 \text{ с}$, $t_{\text{электр.}} = 4 \text{ ч}$, толщина покрытия 130 мкм

Зависимости среднеарифметического отклонения профиля (параметр R_a) в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) от катодной плотности тока при температуре 973–1073 К представлены на рис. 8.7 [266]. Эти зависимости имеют максимум при плотности тока 0.02 A/cm^2 , то есть в данном расплаве традиционные закономерности, установленные для тугоплавких металлов, не соблюдаются. Опыт электроосаждения металлов из расплавленных солей показывает, что на структуру катодных осадков оказывают влияние либо неорганические вещества, совсем не взаимодействующие и не растворяющиеся в осажденном металле для данных условий электролиза, либо вещества, образующие с осаждаемым металлом химические соединения с малой растворимостью [90]. В расплавленных солях такими примесями чаще всего являются оксисоединения. Таким образом, причиной невыполнения традиционных закономерностей в нашем случае может явиться микропассивирование граней растущих кристаллов.

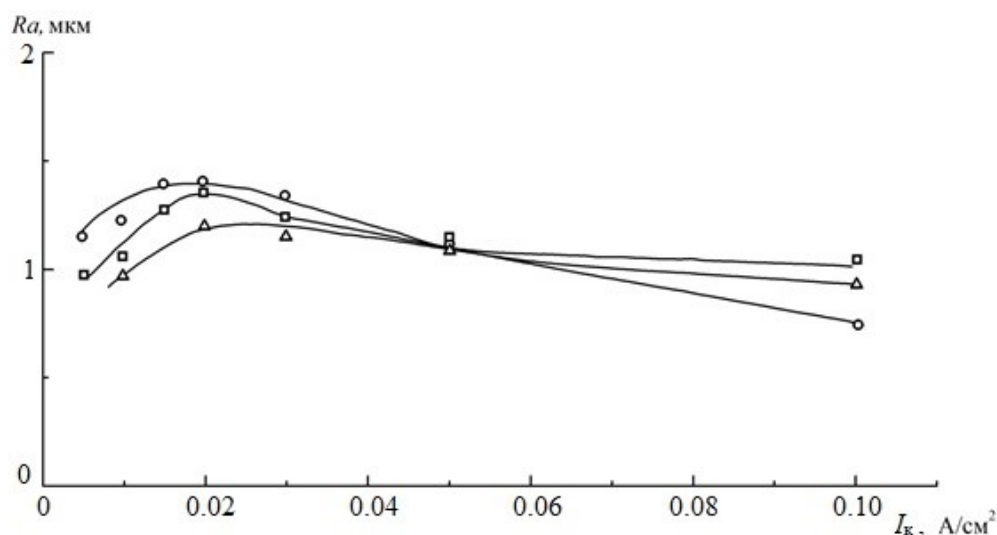


Рис. 8.7. Зависимость шероховатости гафниевых покрытий (R_a , мкм) от катодной плотности (I_k , A/cm^2) в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %). T (К): Δ — 973; \circ — 1023; \square — 1073

Известно, что при низкой плотности тока на подложке при электроосаждении образуется небольшое число крупных кристаллов. Однако образование неметаллических включений по границам зерен нарушает нормальный рост кристаллов и приводит к образованию мелкокристаллических осадков, что ведет к получению гладких покрытий при низкой катодной плотности тока (см. рис. 8.7). С увеличением плотности тока число кристаллов, зарождающихся на подложке, увеличивается и роль микропассивирования уменьшается, что вызывает некоторое возрастание параметра R_a . Затем некоторое уменьшение R_a определяется все возрастающим количеством кристаллов с мелким зерном.

Введение ионов фтора в хлоридные расплавы приводит к уменьшению подвижности разряжающихся комплексов и увеличению поляризуемости катодов, что ведет к возрастанию числа зародышей кристаллов, возникающих на катоде. Осадок становится мелкозернистым и гладким.

При введении анионов фтора 5 и 10 мас. % NaF в расплав NaCl – KCl – K₂HfF₆ ожидалось снижение шероховатости покрытий. Однако в расплаве с 10 мас. % NaF отмечено значительное повышение параметра R_a , особенно при низкой плотности тока (рис. 8.8, а). Это еще раз показывает, что на процесс электрокристаллизации значительное влияние оказывает микропассивирование [268]. Таким образом, фторид натрия является депассивирующей добавкой, а полученные зависимости R_a от плотности тока (см. рис. 8.8, а) отражают закономерности, выявленные для целого ряда тугоплавких металлов.

Более сложные зависимости параметра R_a от плотности тока и температуры получены для расплава с 5 мас. % NaF (рис. 8.8, б). R_a практически не меняется с плотностью тока при 973 К, что, по-видимому, связано с сохраняющимся при этой температуре микропассивированием. При одинаковом содержании примесей в расплаве и одинаковой катодной плотности тока в электролите, влияние примесей на структуру осадка при более низкой температуре проявляется сильнее, чем при высокой. При 973 К уменьшается растворимость пассивирующих веществ в осаждаемом металле и содержание нерастворимых частиц в осадке оказывается больше, чем при более высокой температуре 1023 К. Этот факт находит отражение в зависимостях, приведенных на рис. 8.8, б. Морфология гафниевых покрытий на ниобиевой подложке, полученных из данного расплава без и с добавкой фторида натрия, представлена на рис. 8.9. Растровые электронные фотографии поверхности гафниевых покрытий указывают на корреляцию косвенного и прямого методов определения шероховатости поверхности покрытий (критерий R_a).

Пассиваторами могут являться оксифторидные соединения гафния, если они обладают различной растворимостью в расплаве без и с добавкой фторида натрия. Однако специальные эксперименты по определению растворимости оксифторидов гафния (в качестве источника кислорода использовался оксид кальция) показали, что эти соединения практически не растворимы в данных расплавах. Поскольку они образуются как в тех, так и в других расплавах и обладают одинаковой растворимостью на уровне 0.003–0.006 мас. % HfO₂, то трудно предположить, что эти соединения являются микропассивирующими примесями граней кристаллов.

Примесью, «расщепляющей» кристаллы гафния в расплаве NaCl – KCl – K₂HfF₆, является оксид гафния, образование которого по границам зерен нарушает нормальный рост кристаллов и приводит к образованию мелкокристаллических осадков [268]. С использованием полярографического метода и химического анализа установлено, что двуокись гафния практически не растворяется в расплаве NaCl – KCl – K₂HfF₆, что согласуется с результатами работ по растворимости ZrO₂ в расплаве хлоридов натрия и калия, содержащем гексафтороцирконат калия [270].

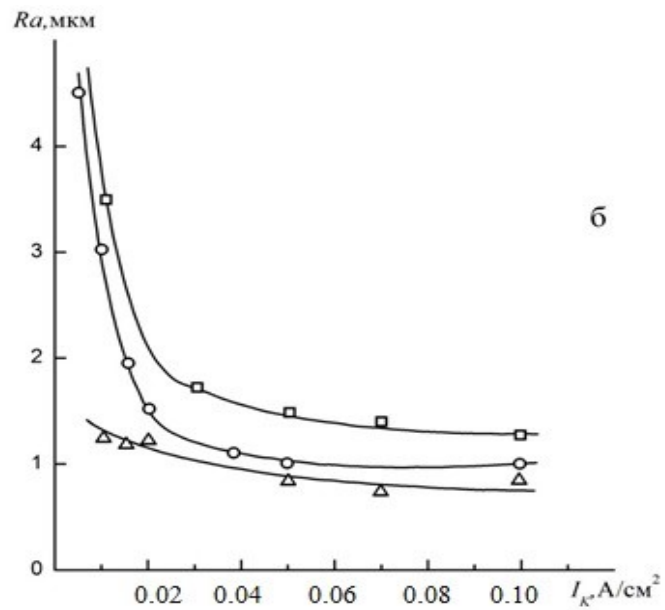
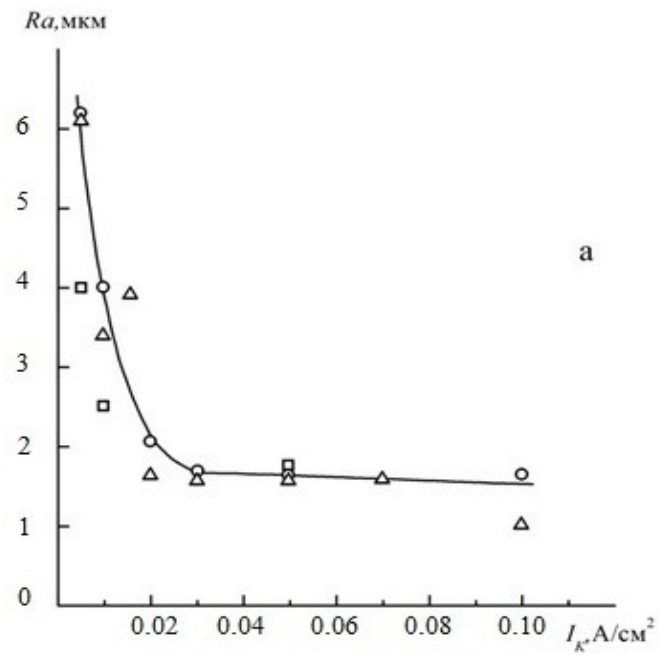


Рис. 8.8. Зависимость шероховатости гафниевых покрытий (R_a , мкм) от катодной плотности тока (I_k , А/см²) в расплавах:
 а — NaCl — KCl — K₂HfF₆ (10 мас. %) — NaF (10 мас. %);
 б — NaCl — KCl — K₂HfF₆ (10 мас. %) — NaF (5 мас. %);
 T (K): Δ — 973; \circ — 1023; \square — 1073

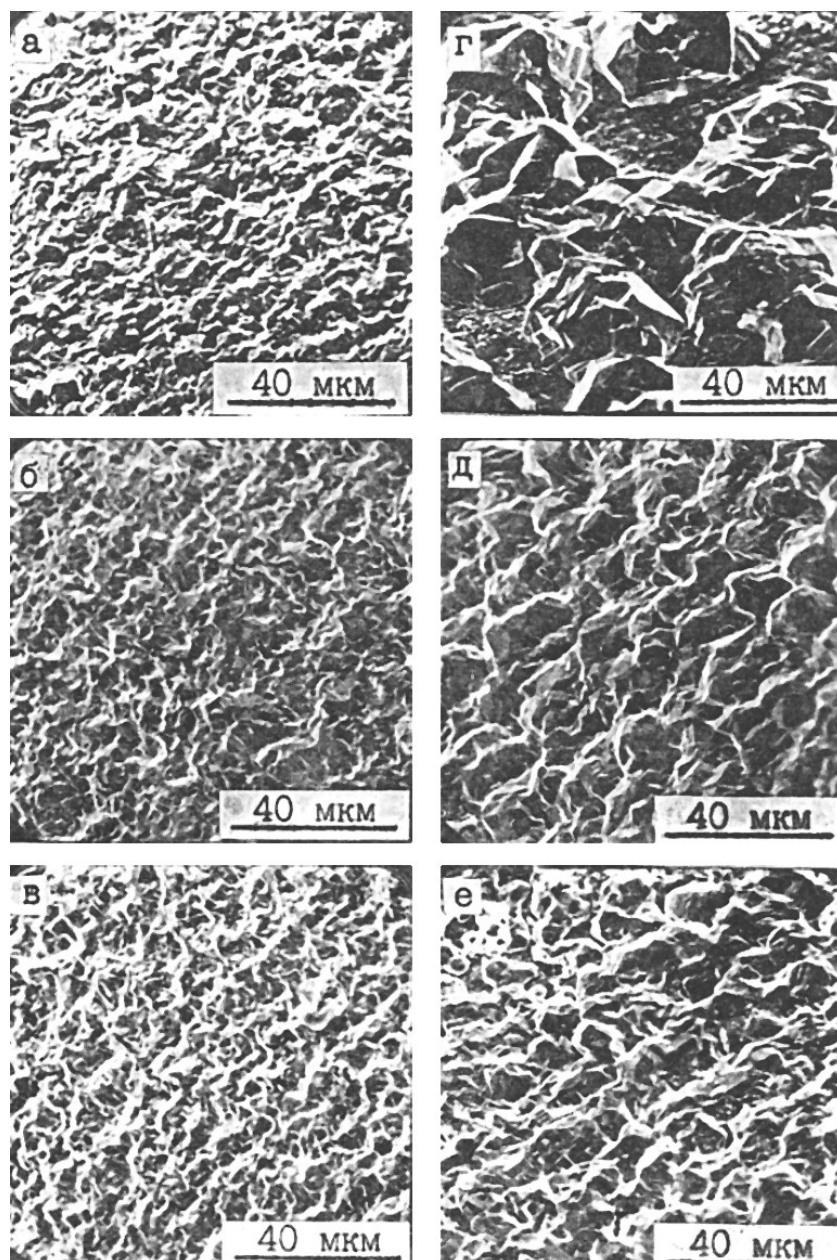


Рис. 8.9. Растровые электронные фотографии морфологии гафниевого покрытия в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) — *а, б, в*;
 $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) — NaF (10 мас. %) — *г, д, е*. $T = 1073 \text{ K}$

Дополнительное изучение взаимодействия HfO_2 с K_2HfF_6 в ампулах из стеклоуглерода при температуре до 1123 K и исследование продуктов методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов показали присутствие в спеке лишь HfO_2 и K_2HfF_6 . Сплавление данных компонентов с фторидом натрия приводит к взаимодействию HfO_2 с расплавом.

Таким образом, получение в расплаве NaCl – KCl – K₂HfF₆ (10 мас. %) более гладких гафниевых покрытий по сравнению с расплавами, содержащими фторид натрия, объясняется микропассивированием граней кристаллов. Пассивирующей примесью, вызывающей «расщепление» кристаллов, является оксид гафния. Введение фторида натрия в расплав приводит к растворению оксидных пленок и депассивированию граней кристаллов, что, в свою очередь, вызывает огрубление осадков [268].

8.2. Химические реакции при электролитическом получении порошков ниобия

8.2.1. Электролиз хлоридно-фторониобатных расплавов

В данном разделе на основании зависимостей предельной плотности тока ниобия от температуры и состава расплава KCl – KF (табл. 8.1) было изучено влияние катодной плотности тока, состава электролита и температуры на выход по току и гранулометрический состав порошков ниобия при электролизе расплавов системы KCl – KF – K₂NbF₇ [32; 271].

Таблица 8.1

Значения коэффициентов уравнения $j_{пр} = A \cdot 10^{-B/T} C_{K_2NbF_7}$
в зависимости от состава расплава KCl-KF

Содержание KCl, мас. %	A	B	$j_{пр}/C_{K_2NbF_7}$ при 1073 К А/см ² мас. %	Область температур, К
100	10.6	2190	0.095	1063–1168
80	22.7	2580	0.090	988–1113
60	36.1	2830	0.088	963–1123
40	61.1	3120	0.075	1003–1118
20	97.3	3430	0.062	1083–1138

8.2.2. Влияние плотности тока и концентрации K₂NbF₇ на выход по току при электролизе KCl – K₂NbF₇

Влияние катодной плотности тока и концентрации ниобия в расплаве на выход по току изучалось при температуре 1073 К в расплавах хлорида калия с 6, 8, 10, 14 и 18 мас. % гептафторониобата калия. При каждом значении концентрации и выбранной плотности тока проводилось три электролиза и определялось среднее значение выхода по току. Число значений плотности тока при заданной концентрации K₂NbF₇ в расплаве бралось от 4 до 8 с таким расчетом, чтобы значения плотности тока были как ниже, так и выше оптимальных, определяемых в соответствии с табл. 8.1.

Графическая зависимость выхода по току от плотности тока для изученных концентраций представлена на рис. 8.10. Наблюдающиеся на кривых экстремальные точки, а также восходящие и нисходящие участки легко объясняются анализом катодных поляризационных кривых.

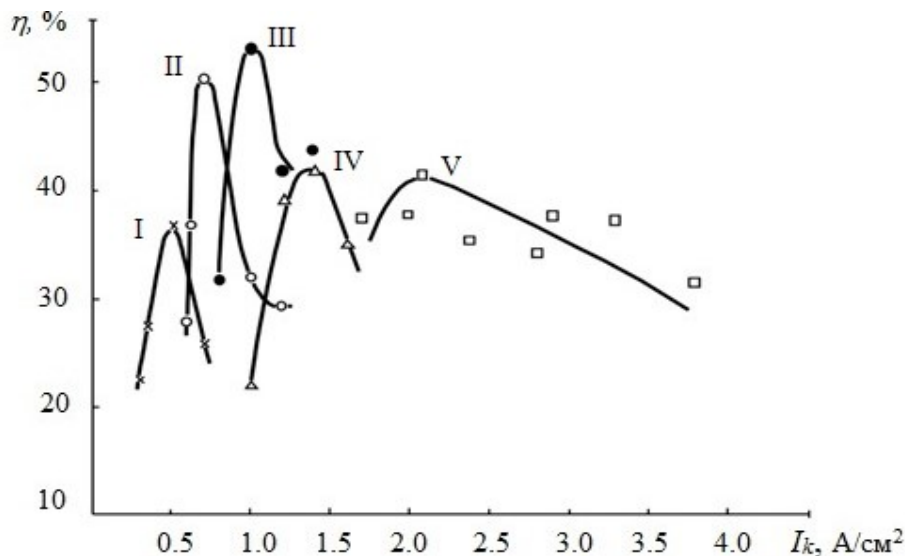


Рис. 8.10. Зависимость выхода по току при электролизе расплава $\text{KCl-K}_2\text{NbF}_7$ от катодной плотности тока и концентрации гептафторониобата калия (мас. %): I — 6; II — 8; III — 10; IV — 14; V — 18. $T = 1073 \text{ K}$

Восходящие участки кривых отвечают случаю, когда доля тока, идущего на восстановление ниобия до металла, непрерывно растет по сравнению с током перезаряда. Точки максимумов на кривых соответствуют плотностям тока, близким к предельным. Каждому значению концентрации отвечает своя величина предельной плотности тока. Причем экспериментально найденные отношения $j/C_{\text{K}_2\text{NbF}_7}$ для температуры 1073 K находятся в пределах $0.08\text{--}0.1$, что соответствует рассчитанным из полярографических измерений значениям отношения предельной плотности тока к концентрации K_2NbF_7 в расплаве согласно данным табл. 8.1. Аналогичные результаты получены в работе [272], где изучалось электролитическое восстановление железа электролизом FeCl_3 в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$, которое включает две стадии:



Нисходящие ветви кривых на рис. 8.10 указывают на превышение предельного тока разряда ниобия и выделение совместно с ним щелочного металла (в данном случае калия), и, как следствие этого, происходит заметное падение выхода по току [32]. При этом характерно интенсивное разрушение графитового катода — образование канавки на границе расплав — газ и продольных трещин по всей длине погружаемой части катода, связанных с внедрением щелочного металла в графит и образованием интеркаляционных соединений.

Влияние концентрации ниобия в электролите на выход по току при оптимальных плотностях тока наглядно иллюстрируется кривыми на рис. 8.10 (экстремальные точки на кривых I–V). Электролизу расплавов с 8–10 мас. % K_2NbF_7 соответствуют острые, ярко выраженные максимумы,

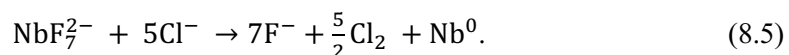
а для расплавов с 14 и 18 мас. % они размыты и имеют несколько меньшие абсолютные значения. Для кривых II и III (8, 10 мас. % K_2NbF_7) значения выхода по току достигают 50 % и выше, в то время как на кривых IV и V (14, 18 мас. % K_2NbF_7) максимальные значения выхода по току лишь немного превышают значения 40 %.

Такой характер зависимости выхода по току от концентрации ниобия в расплаве при электролизе с оптимальной плотностью тока можно объяснить реакцией межвалентного взаимодействия катодного осадка с катионами пентавалентного ниобия.

С увеличением концентрации гексафторониобата калия в расплаве растворение металла по реакции $4Nb(V) + Nb = 5Nb(IV)$ все более возрастает, образующиеся при этом катионы диффундируют в анодное пространство, окисляясь на аноде вновь до пентавалентного состояния. Оба эти процесса и приводят к потерям металла на катоде и перерасходу электричества на электролиз сверх необходимого количества, чем и обуславливается падение выхода по току.

8.2.3. Влияние состава электролита и температуры на выход по току ниобия

Суммарно процесс, протекающий при электролизе хлоридно-фторониобатного расплава, может быть записан следующим образом:



Очевидно, что накапливающийся в процессе электролиза в расплаве фторид калия может оказывать влияние на значение выхода по току ввиду изменения состава электролита.

Для проверки этого предположения был проведен длительный электролиз при катодной плотности тока 1.0 A/cm^2 , температуре 1073 К и концентрации гексафторониобата калия 10 мас. %. Исходный состав расплава — 90 мас. % KCl — 10 мас. % K_2NbF_7 . После каждого съема катодного осадка определялось содержание хлора, фтора и ниобия в расплаве, концентрация ниобия корректировалась до начального значения. Было проведено 12 электролизов. При содержании фторида калия более 60 мас. % наступал анодный эффект [273].

Результаты этих экспериментов, представленные на рис. 8.11, показывают некоторое уменьшение выхода по току ниобия от 55 % в расплаве $KCl - K_2NbF_7$ до 47 % в расплаве $KCl - KF - K_2NbF_7$, когда содержание KF в электролите достигает ~ 60 мас. %. Такое уменьшение выхода по току с ростом концентрации фторида калия объясняется, с одной стороны, тем, что электролиз проводился при катодной плотности для чистого хлорида калия, а увеличение концентрации KF меняет исходные параметры уравнения (см. табл. 8.1). С другой стороны, из расплавов, богатых фторидом калия, как будет показано далее, порошки ниобия содержат большое количество мелких фракций и возможно возрастание потерь металла при отмывке катодных осадков от электролита. И, наконец, для расплавов, богатых фторидом калия, константа равновесия реакции межвалентного взаимодействия возрастает на три порядка, с чем можно связать возрастание потерь ниобия при электролизе расплавов с большим содержанием фторида калия.

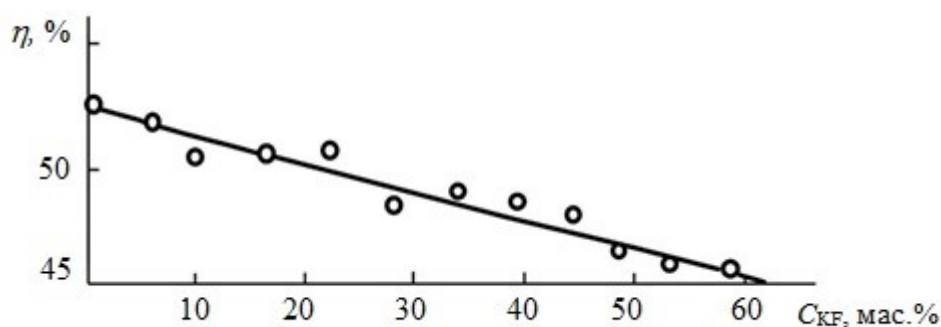


Рис. 8.11. Влияние концентрации KF на выход по току ниобия.
 $T = 1073 \text{ K}$, $C_{K_2NbF_7} = 10 \text{ мас. \%}$, $I_K = 1.0 \text{ A/cm}^2$

Влияние температуры на выход по току ниобия изучалось при концентрации гептафторониобата калия в электролите, равной 8 мас. %, и изменении концентрации фторида калия (вследствие электролиза) от 0 до 10 мас. %. Катодная плотность тока выбиралась в соответствии с табл. 8.1. Данные этих экспериментов представлены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Влияние температуры на выход по току при электролизе расплава $KCl - KF - K_2NbF_7$ (8 мас. %)

Температура, К	1023	1073	1113	1163
Выход по току, %	55	50	35	25

Как следует из данных табл. 8.2, повышение температуры электролиза свыше 1073 К вызывает значительное уменьшение выхода по току за счет более активного взаимодействия осаждающегося металла с ионами пентавалентного ниобия по реакции межвалентного взаимодействия, а также за счет окисления его хлором из анодных газов, так как катодное и анодное пространства в использовавшемся электролизере разделены не были, межэлектродное расстояние катод — анод составляло 10–12 мм в начале электролиза и 4–5 мм в конце [32].

8.2.4. Влияние состава электролита и условий электролиза на гранулометрический состав порошков ниобия

При исследовании влияния параметров электролиза и состава электролита на выход по току ниобия параллельно проводился ситовой анализ порошков и изучен, таким образом, гранулометрический состав ниобиевых порошков в зависимости от условий электролиза [271]. Графическая зависимость распределения ниобиевых порошков по фракциям от концентрации ниобия в электролите представлена на рис. 8.12, из которого следует, что максимальное содержание крупных фракций соответствует электролизу расплавов с концентрацией гептафторониобата калия в электролите 8 и 10 мас. %

(кривые 2 и 3). Увеличение концентрации K_2NbF_7 до 14 и 18 мас. % приводит к измельчению кристаллов ниобия, так как с увеличением концентрации K_2NbF_7 все большее влияние на процесс осаждения кристаллов оказывает реакция межвалентного взаимодействия (кривые 4 и 5). В результате взаимодействия происходит измельчение катодного осадка.

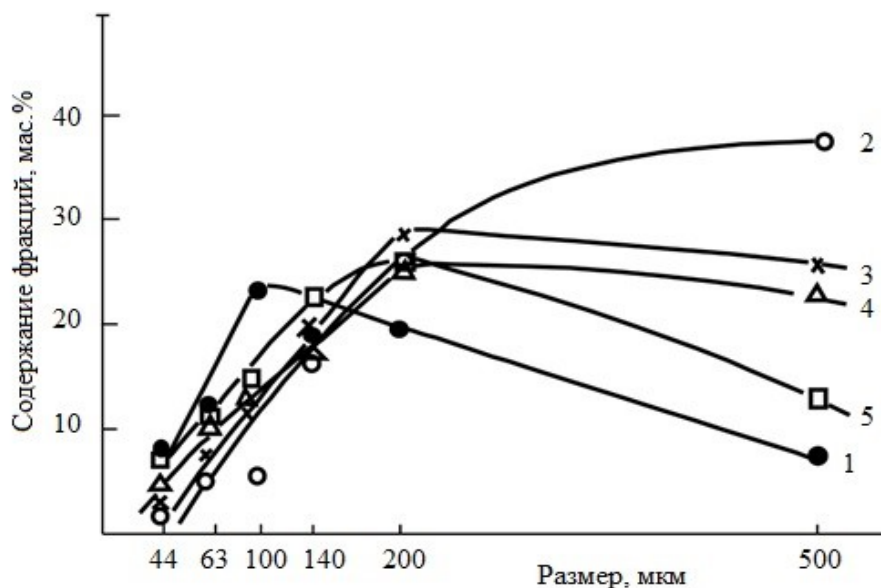


Рис. 8.12. Зависимость гранулометрического состава порошков ниобия от концентрации K_2NbF_7 . $T = 1073$ К:
1 — 6; 2 — 8; 3 — 10; 4 — 14; 5 — 18 (мас. % K_2NbF_7)

При низких же концентрациях гептафторониобата калия в процессе переноса электричества возрастает доля фонового тока, что приводит к повышению роли примесей, ингибирующих рост кристаллов ниобия (кривая 1).

Влияние катодной плотности тока на гранулометрический состав ниобиевых порошков изучалось при концентрации K_2NbF_7 8 мас. % и содержании фтор-иона до 10 мас. %.

На рисунке 8.13 представлены зависимости гранулометрического состава при катодных плотностях тока, близких к оптимальной (кривые 1, 2), и выше оптимальной катодной плотности тока. Как видно из рис. 8.13, при плотностях тока выше оптимальной доля крупной фракции (>500 мкм) резко уменьшается (кривые 3 и 4), что обусловлено разрядом катионов щелочного металла калия с образованием металлического калия, растворяющегося в расплаве. Атомы щелочного металла диффундируют от поверхности катода и, встречаясь с ионами ниобия в толще диффузионного слоя, восстанавливают их до металла. В результате вторичного осаждения на катод попадает мелкодисперсный металл.

Повышение температуры (рис. 8.14) приводит к измельчению кристаллов ниобия за счет более активного взаимодействия осаждающегося металла с ионами пентавалентного ниобия и с анодными газами.

На рисунке 8.15 представлены зависимости выхода фракции +63 мкм от условий электролиза.

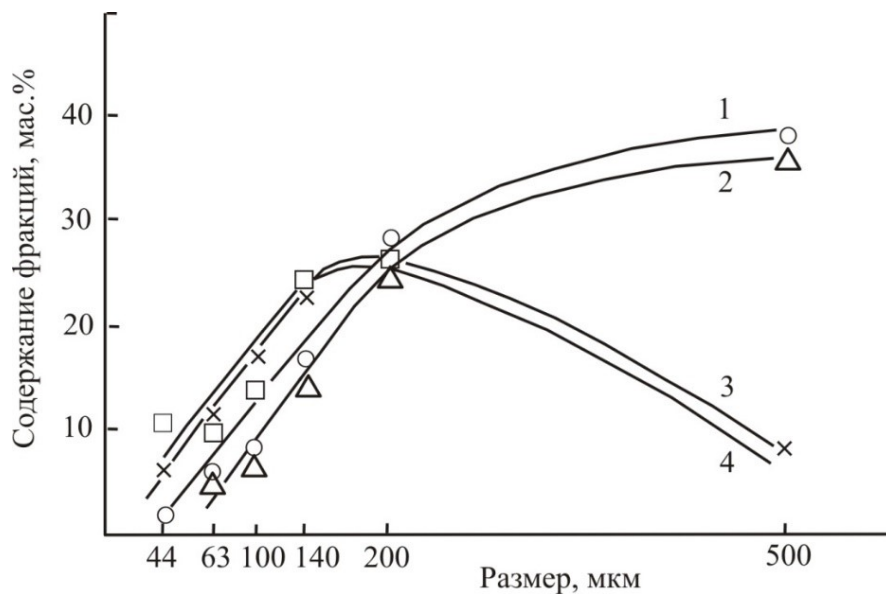


Рис. 8.13. Зависимость гранулометрического состава порошков ниобия от катодной плотности тока (A/cm^2):
 1 — 0.7; 2 — 0.6; 3 — 0.8; 4 — 0.9. $C_{K_2NbF_7} = 8$ мас. %, $T = 1073$ К

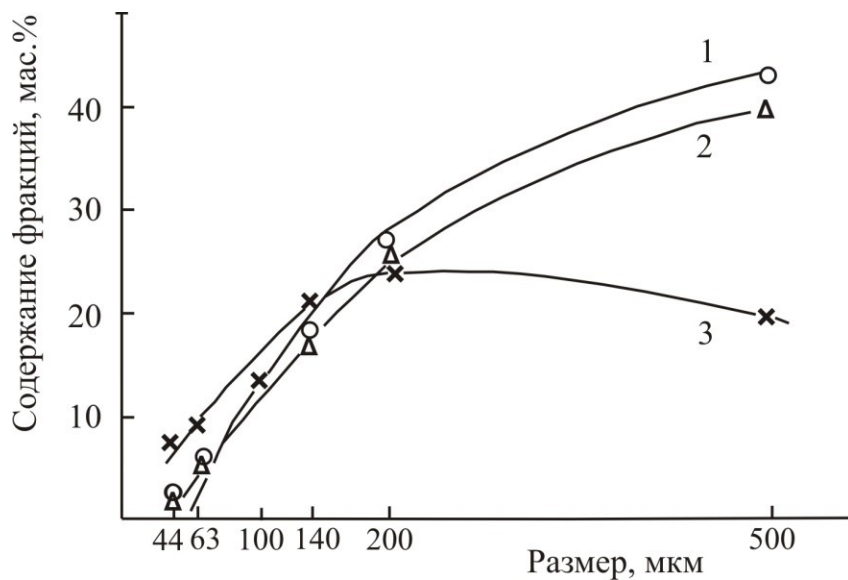


Рис. 8.14. Влияние температуры на гранулометрический состав ниобиевых порошков (К):
 1 — 1023; 2 — 1073; 3 — 1113. $C_{K_2NbF_7} = 8$ мас. %

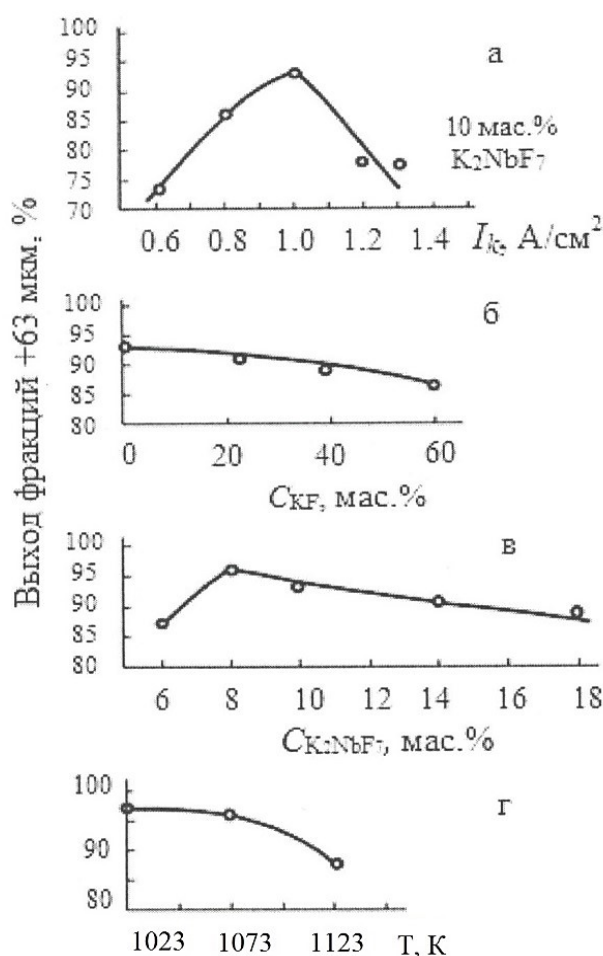


Рис. 8.15. Влияние основных параметров электролиза на выход порошка ниобия фракции +63 мкм:
а — катодная плотность тока; *б* — концентрация фторида калия;
в — концентрация гептафторониобата калия; *г* — температура электролиза

Зависимости выхода по току и гранулометрического состава порошков ниобия от условий процесса электролиза (рис. 8.15, кривые *а*, *в*, *г*) во многом схожи. Это связано с тем, что как на выход по току [32], так и на гранулометрический состав [271] большое влияние оказывает действие одних и тех же факторов — межвалентного взаимодействия и выделения щелочного металла.

Влияние фторида калия на выход фракции +63 мкм изучалось при концентрации 10 мас. % K_2NbF_7 и плотности тока 1.0 А/см². Нами получены результаты, указывающие, что увеличение содержания фтора в электролите приводит к увеличению мелких фракций (кривая *б*).

Вышеприведенные результаты были использованы при проведении опытно-промышленных испытаний по получению порошков ниобия в электролизерах циркониевого производства [274; 275].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в монографии собственные экспериментальные данные и данные литературы дают общее представление об исследованиях химических реакций электрохимическими методами в солевых расплавах, содержащих комплексы редких тугоплавких металлов и в ряде случаев переходных металлов. Автор ограничил область рассмотрения вышеуказанными солевыми системами, исключив, например, лантаниды и актиниды, которые также являются объектами его исследований. Это позволило сохранить тематическое единство монографии.

По мнению автора, электрохимические методы, особенно нестационарные, являются основным инструментом изучения химических реакций, поскольку из-за высокой агрессивности солевых расплавов применение спектроскопических методов ограничено. Несомненно, электрохимические методы являются надежными и информативными для определения термодинамических свойств расплавленных солевых систем.

В главе 1 кратко рассмотрены процедуры приготовления солей и методика электрохимических экспериментов.

В главе 2 для различных вариантов процесса электровосстановления металлов разработаны оригинальные способы определения условных стандартных потенциалов, констант равновесия реакций металл — соль (реакций конпропорционирования) с помощью стационарного метода (полярография со стационарными электродами) и нестационарных методов (линейная и циклическая вольтамперометрия). Эти методы не требуют в конструкции электрохимической ячейки электрода сравнения и знания концентраций металлов в различных степенях окисления, а также, в отличие от классического метода ЭДС, могут быть использованы для необратимых процессов, в случае которых для определения констант равновесия реакций конпропорционирования необходимо знание коэффициентов переноса, диффузии и стандартных констант скорости переноса заряда. Поэтому в главе 3 приведены примеры определения коэффициентов переноса, диффузии и стандартных констант скорости переноса заряда с использованием различных электрохимических методов.

Экспериментальному определению констант равновесия металл — соль и установлению термодинамических характеристик образования соединений из элементов посвящена глава 4, в которой апробирован подход, предложенный в главе 2, и показаны состоятельность и преимущества транзитных методов при определении термодинамических характеристик солевых расплавленных систем. В этой главе также описано взаимодействие ниобия со своими оксифторидными комплексами, сопровождающееся «раскислением» расплава и образованием на его поверхности оксидов. Такое взаимодействие установлено лишь для ниобия, но оно не отмечено для других тугоплавких металлов.

В главе 5 рассмотрены обратные реакции конпропорционирования реакции диспропорционирования. Определены условия стабилизации высших степеней окисления 3d–5d тугоплавких элементов при изменении состава солевой среды, сопровождающейся реакциями диспропорционирования. Впервые показано, что стабилизация более высокой степени окисления ниобия может быть достигнута при образовании гетероядерных комплексов ниобия

и алюминия, хрома и алюминия. Установлены возможности стимулирования реакций диспропорционирования за счет изменения катионного, анионного составов реакционной среды и образования гетероядерных комплексов в солевых расплавах. В этом разделе обсуждаются также реакции конкурирующего комплексообразования, позволяющие получать электролитический ниобий с низким содержанием кислорода. Представлены результаты электрохимического синтеза кластерных соединений ниобия, обладающих интересными магнитными свойствами. Показано, что реакции полимеризации являются нежелательными при получении покрытий рения.

Одним из перспективных методов получения сплавов и соединений является бестоковый перенос в солевых расплавах. С использованием этого метода получены интерметаллические соединения порошков и покрытий тугоплавких металлов с никелем, кобальтом и железом, обладающие каталитическими свойствами (глава 6). Механизму образования тугоплавких металлов на медной подложке в данной главе посвящен раздел, описывающий каталитическое саморастворение меди.

Изучение реакций диспропорционирования (глава 5) позволило разработать способы нанесения покрытий и получения порошков, которые рассмотрены в главе 7. С помощью реакций диспропорционирования получены покрытия из титана и ниобия на стеклокерамических оболочках для горячего изостатического прессования. Стеклокерамические оболочки с покрытиями тугоплавких металлов использовались для создания изделий из сплава ПТЗВ без структурных дефектов и пор с плотностью, близкой к теоретической. Методом бестокового переноса по реакциям диспропорционирования на углеродистых сталях и углеродных волокнах получены тонкопленочные карбиды тугоплавких металлов. Показано, что карбиды тугоплавких металлов обладают коррозионной, эрозионной стойкостью и имеют удовлетворительные триботехнические характеристики. Кроме того, карбиды тугоплавких металлов являются высокоактивными катализаторами и электрокатализаторами для ряда технологических процессов.

В заключительной главе 8 рассмотрены реакции диспропорционирования, конпропорционирования и микропассивирования, сопровождающие процессы электролиза гафния и ниобия. Предложены методы предотвращения протекания химических реакций, осложняющих процесс электролиза редких тугоплавких металлов. На основании изучения химических реакций, разработаны составы эффективных электролитов, обеспечивающих получение сплошных пластичных покрытий гафния и ниобия.

Автор надеется, что предлагаемая монография будет полезна коллегам, специализирующимся в области физической химии и электрохимии солевых расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1970. 606 с.
2. Дамаскин Б. В., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
3. Делимарский Ю. К., Городыский А. В. Электродные процессы и методы исследования в полярографии. Киев: Изд-во АН СССР, 1960. 294 с.
4. Делимарский Ю. К., Скобец Е. М. Полярография на твердых электродах. Киев: Техніса, 1970. 220 с.
5. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Metallurgia, 1978. 248 с.
6. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Шилина Г. В., Барчук Л. П. Полярография ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1978. 212 с.
7. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. М.: Мир, 1985. 504 с.
8. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
9. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957. 509 с.
10. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965. 559 с.
11. Будников Г. К. Принципы и применение вольтамперной осциллографической полярографии. Казань: Из-во Казанский университет, 1975. 197 с.
12. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. V. 36, № 4. P. 706-723.
13. Martins M. A. C., Sequeira C. A. C. Aplicao da voltametria ciclica a caracterizaco de processos de electrodo // *Technica.* 1984. № 1. P. 47-59.
14. Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen Kathodenstrahl Polarographie // *Z. fur. Elektrochem.* 1955. Bd. 59. S. 494-503.
15. Головин В. А., Добренъков Г. А. К теории осциллополярографических волн на твердых электродах // *Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та.* Казань, 1965. Т. 34. С. 202-207.
16. Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 328 с.
17. Дамаскин Б. В., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия; КолосС, 2006. 672 с.
18. Macdonald J. R. *Impedance Spectroscopy.* New York: Wiley, 1987.
19. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Исследование сплавообразования при выделении гафния на ниобиевом катоде // *Журн. прикл. химии.* 1988. Т. 61, № 1. С. 160-161.
20. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния на медном катоде в расплавленных солях // *Электрохимия.* 1990. Т. 26, № 7. С. 815-818.
21. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Глаголевская А. Л. Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния из расплава на стальную и графитовую подложки // *Журн. прикл. химии.* 1990. Т. 63, № 10. С. 2374-2377.

22. Кузнецов С. А. Электрохимическое поверхностное легирование ниобия лантаном в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 1. С. 151–157.
23. Kuznetsov S. A. Electrochemical techniques. Some aspects of electrochemical behaviour of refractory metal complexes // Chapter in the book. Molten Salts: From Fundamental to Applications. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 2002. V. 52. P. 283–303.
24. Кузнецов С. А. Об использовании стеклографитового электрода при изучении электровосстановления тугоплавких металлов // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 11. С. 1317–1321.
25. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Redox electrochemistry and formal standard redox potentials of the Eu(III)/Eu(II) redox couple in an equimolar mixture of molten NaCl-KCl // Electrochimica Acta. 2001. V. 46. P. 1101–1111.
26. Kuznetsov S. A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical Behavior and Some Thermodynamic Properties of UCl_4 and UCl_3 Dissolved in a LiCl-KCl Eutectic Melt // J. of the Electrochemical Society. 2005. 152 (4). P. C203–C212.
27. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Kinetics of electrode process and thermodynamic properties of europium chlorides dissolved in alkali chloride melts // J. of Electroanalytical Chemistry. 2006. V. 595, No. 1. P. 11–22.
28. Кузнецов С. А. Защита ниобия от окисления электроосаждением покрытий в солевых расплавах гафния // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 2. С. 314–322.
29. Kuznetsov S. A. Electroreduction of hafnium and electrodeposition of its protective coatings on a molybdenum substrate in chloride-fluoride melt // J. of the Electrochemical Society. 2020. V. 167, No. 14. 142503.
30. Kuznetsov S. A. Electrodeposition of Niobium Coatings on Long Conductors from a Copper Alloy // J. of the Electrochemical Soc. 2019. V. 166. D694–D699.
31. Kuznetsov S. A. Influence of the second coordination sphere on the roughness of niobium and tantalum coatings obtained in chloride-fluoride melts // J. of the Electrochemical Society. 2020. V. 167, № 10. 102504.
32. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Выход по току при электролизе хлоридно-фторониобатных расплавов // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 6. С. 1308–1312.
33. Гиндина Р. И., Маарос А. А., Пломм Л. А., Янсон Н. А. Разработка метода получения кристаллов KCl и KBr с содержанием примесей 10^{-6} – 10^{-8} // В сб. научн. тр. ин-та физики АН ЭССР. 1979. № 49. С. 45–89.
34. Шишкин В. Ю., Митяев В. С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1982. Т. 18, № 11. С. 1917–1918.
35. White S. H. Halides // Molten Salt Techniques. Eds. D. G. Lovering, R. J. Gale. N.-Y.; L.: Plenum Press, 1983. V. 1. P. 19–54.
36. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала: пер. с англ. М.: Химия, 1972. 227 с.
37. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 4, 5. С. 1544–1580.
38. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. 115 с.

39. Ветрова Д. А., Казакова О. С., Кузнецов С. А. Изучение электрохимического поведения редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве NaCl-KCl-NaF-K₂TiF₆ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87, вып. 4. С. 446–450.
40. Нехамкин Л. Г. Metallurgy циркония и гафния. М.: Metallurgy, 1979. 208 с.
41. Шека И. А., Карлышева К. Ф. Химия гафния. Киев: Наукова думка, 1972. 455 с.
42. Давидович Р. Л., Кайранова Т. А., Левчишина Т. Ф., Сергиенко В. И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972.
43. Щепочкин Б. В., Сажин Н. П., Ягодин Г. А. О поведении фторгафнатов при нагревании // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. 1963. Вып. 44. С. 35–36.
44. Тананаев И. В., Гузеева Л. С. Термическая устойчивость фторцирконатов и фторгафнатов щелочных металлов // Неорган. материалы. 1968. Т. 4, № 2. С. 207–212.
45. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
46. Волейник В. В. Высокотемпературная электрохимия и физическая химия ванадия. Алма-ата: Наука, 1971. 162 с.
47. Андрийко А. А., Бойко О. И. Межвалентное равновесие в ионных расплавах // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53, № 11. С. 1165–1172.
48. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Линейная вольт-амперометрия реакций металл-соль в расплавленных электролитах // Докл. АН СССР, 1983. Т. 273, № 3. С. 653–656.
49. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлоридов натрия, калия и лития // Расплавы. 1990. Т. 4, № 6. С. 100–103.
50. Levy S. C., Reinhardt F. W. Electrochemical reduction of Cr(III) in molten LiCl-KCl eutectic // J. of the Electrochemical Society. 1975. V. 122, № 2. P. 200–204.
51. Duan S., Liu X. The electrode process of chromium in LiCl-KCl fused salts // J. of the Electrochemical Society. 1990. V. 137, № 3. P. 172.
52. Inman D., Legey J. C. L., Spencer R. The electrochemistry of chromium in molten LiCl-KCl // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 61. P. 289–301.
53. Lantelme F., Cherrat E.-H. Fundamental study of transient electrochemical techniques. Application to the reduction of chromium (II) in fused salts // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 297, № 2. P. 409–424.
54. Турьян Я. И. Химические реакции в полярографии. М.: Химия, 1980. 336 с.
55. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for study of the electrochemistry and thermodynamics of nuclear materials in molten salts // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 389, No. 1. P. 108–114.
56. Турьян Я. И. Полярография лабильных комплексов металлов // Итоги науки и техники (Электрохимия). М.: ВИНТИ, 1987. Т. 25. С. 3–48.
57. Janz G. I., Bansal N. P. Molten salt data: Diffusion coefficients in single and multicomponent salt systems // J. of Physical and chemical data. 1982. V. 11, № 3. P. 505–693.

58. Марков Б. Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наукова думка, 1974. 160 с.
59. Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж. Поляррография. М.; Л.: Госхимиздат, 1948. 480 с.
60. Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 193 с.
61. Лебедев В. А. Методы определения условного стандартного потенциала сплавов и возможности использования его в электрохимии // Расплавы. 1988. Т. 2, № 5. С. 59–66.
62. Лебедев В. А. О взаимосвязи величин условного стандартного потенциала и потенциала полувольты // Расплавы. 1990. № 2. С. 38–43.
63. Randles V. Progress in polarography / ed. P. Zuman, J. M. Kolthoff. N.-Y.: Interscience Publish, 1962. V. 1. P. 123–144.
64. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. V. 37, № 11. P. 1351–1355.
65. Потапов А. М., Кочедыков В. А., Смирнов М. В. Электронные спектры поглощения разбавленных растворов ди- и монохлорида никеля в расплавленных хлоридах натрия, калия и их эвтектической смеси // Расплавы. 1987. Т. 1, № 5. С. 81–86.
66. Потапов А. М., Кочедыков В. А., Смирнов М. В. Спектрохимическое изучение хлоридов хрома (II и III) в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 1989. Т. 3, № 4. С. 107–111.
67. Потапов А. М. Электронные спектры поглощения и редокс потенциалы разбавленных растворов хлоридов никеля и хрома в расплавленных хлоридах щелочных металлов: автореф. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УРО АН СССР, 1991. 16 с.
68. Robin A., Lepinay J. Determination of the apparent standard potential of the Ti/Ti(III) system in the LiF-NaF-KF eutectic voltammetry // Electrochim. Acta. 1991. V. 36, № 5–6. P. 1009–1012.
69. Robin A., Lepinay J., Barbier M. J. Application de la voltamperometrie convolutionnelle a la determination du coefficient de diffusion des ions TiF_6^{3-} dan eutectique LiF-NaF-KF de 600 °C a 900 °C // J. Appl. Electrochem. 1990. V. 20, № 2. P. 289–293.
70. Баймаков А. Н., Сашинина О. А., Школьников С. Н. Применение метода хронопотенциометрии для расчета электрохимических и диффузионных характеристик ванадия и тантала в хлоридных расплавах // IV Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов (тезисы докл.). Апатиты: КФ АН СССР, 1986. С. 55–57.
71. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Гриневич В. В., Стангрит П. Т. Кинетические параметры электровосстановления ниобия из фторидных и оксифторидных комплексов на фоне расплава NaCl-KCl // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 9. С. 1344–1351.
72. Kuznetsov S. A. Electrowinning of niobium from chloride-fluoride melts // Proceedings the International Terje Østvold Symposium (Eds. H. A. Øyl, O. Wærnes), Røros, Norway. 1998. V. 2–3. P. 133–144.

73. Kuznetsov S. A., Popova A. V. Electrochemistry of the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in the NaCl-KCl-K₂NbF₇ melt // ECS Transactions. 2010. V. 33, No 7. P. 257–271.
74. Kuznetsov S. A., Popova A. V., Kremenetsky V. G. Influence of the second coordination sphere on electrochemistry of niobium fluoride complexes in alkali halide melts: experiment and calculation. Monograph: “Recent Developments in Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry” (Edited by Melnik M., Segla P., Tatarko M.). ISBN 978-80-227-3918-4. Press of Slovak Technical University, Bratislava, 2013. P. 234–256.
75. Кузнецов С. А., Гриневич В. В. Взаимодействие ниобия со своими хлоридными, фторидными и оксофторидными комплексами в расплавах хлоридов щелочных металлов // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67, № 9. С. 1423–1430.
76. Кузнецов С. А., Попова А. В. Коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2010. № 2. С. 32–43.
77. Kuznetsov S. A., Popova A. V., Kremenetsky V. G. The effect of the second coordination sphere on electrochemistry of niobium fluoride complexes in alkali halide melts I. Diffusion coefficients of Nb(V) and Nb(IV) complexes // Journal of The Electrochemical Society. 2014. Vol. 161, No. 9. P. H447–452.
78. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Коэффициенты диффузии четырех- и пятивалентного ниобия в хлоридном и фторидном расплаве // Физико-химическое исследование соединений и сплавов редких элементов / отв. ред. Г. И. Кадырова. Апатиты, 1978. С. 115–119.
79. Кузнецов С. А. Электровосстановление комплексов рения в галогенидных и оксигалогенидных расплавах // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 12. С. 1462–1469.
80. Kuznetsov S. A., Smirnov A. B., Shehetkovsky A. N., Etenko A. L. Rhenium electrochemistry, chemistry and electrodeposition from molten salts. Refractory Metals Molten Salts. NATO ASI Series Kluwer Academic Publishers, 1998. V. 3/53. P. 219–226.
81. Kuznetsov S. A. Electrochemical study of rhenium complex formation in halide and oxohalide melts // Advancing Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry. Slovakia, Bratislava: Slovak Chemical Society (ISBN 978-80-89597-25-3). 2015. P. 89–103.
82. Mamantov G., Manning D. L., Dale J. M. Reversible deposition at metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential // J. Electroanal. Chem. 1965. V. 9. P. 253–259.
83. Комаров В. Е., Смирнов М. В., Бородина Н. П. Коэффициенты диффузии четырехвалентного циркония в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1971. Вып. 17. С. 49–55.
84. Комаров В. Е., Смирнов М. В., Бородина Н. П., Алексеев В. Н. Диффузия и валентное состояние ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом, в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // Труды Ин-та электрохимии УФ АН СССР. 1969. Вып. 13. С. 3–8.

85. Смирнов М. В., Рыжик О. А., Казанцев Г. Н. Диффузия трехвалентного молибдена в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // Электрохимия. 1965. Т. 1, № 1. С. 59–62.
86. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Коррозия гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62, № 12. С. 2673–2677.
87. Кузнецова С. В., Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Кинетические параметры электровосстановления дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 1. С. 102–105.
88. Sakakura T., Kirihara T. Reduction of hafnium dichloride in NaCl-KCl (equ. mol.) melt by chronopotentiometry // Denki Kagaku. 1968. V. 36. P. 452–456.
89. Stein R. B. The diffusion coefficient of lead ion in fused sodium chloride-potassium chloride eutectic // J. of The Electrochemical Society. 1959. V. 105, № 6.
90. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
91. Барабошкин А. Н., Смирнов М. В., Салтыкова Н. А. Измерение коэффициентов диффузии ионов серебра и циркония в расплаве хронопотенциометрическим методом // Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. 1961. Вып. 2. С. 53–62.
92. Смирнов М. В., Шабанов О. М. Структура расплавленных солей. II Механизм самодиффузии и соотношение Нернста — Эйнштейна для расплавленных галогенидов щелочных металлов // Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. 1966. Вып. 8. С. 55–64.
93. Смирнов М. В., Шабанов О. М., Хайменов А. П. Структура расплавленных солей. I. Галогениды щелочных металлов // Электрохимия. 1966. Т. 2, № 11. С. 1240–1248.
94. Комаров В. Е., Бородина Н. П., Пахнатов И. А. Корреляционные соотношения для оценки коэффициентов диффузии ионов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 4. С. 478–482.
95. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 1. С. 63–68.
96. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Электровосстановление тетрахлорида гафния в расплаве CsCl // Расплавы. 1991. Т. 5, № 4. С. 19–23.
97. Справочник по расплавленным солям / под ред. А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1971. Т. I. 168 с.
98. Смирнов М. В., Хохлов В. А., Антонов А. А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979. 102 с.
99. Смирнов М. В., Пузанова Т. А., Логинов И. А. Термодинамика реакций образования ди- и тетрахлорида гафния в виде разбавленных растворов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. Вып. 18. С. 21–22.
100. Смирнов М. В., Комаров В. Е., Бородина Н. П. Коэффициенты диффузии трехвалентного урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 19. С. 29–32.

101. Фишер И. З. Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости // ЖЭТВ. 1971. Т. 61, вып. 4. С. 1647–1659.
102. Минченко В. И., Степанов В. П., Краснов Ю. Н. Измерение скорости ультразвука в расплавленных солях // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1974. Вып. 21. С. 19–22.
103. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Электровосстановление комплексов гафния в хлоридно-фторидных расплавах в отсутствие большого избытка фторид-ионов // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 2. С. 291–294.
104. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Катодный процесс при электролизе гексафторгафната калия в расплаве NaCl-KCl // Химико-технологические исследования сырья Кольского полуострова. Л.: Наука, 1987. С. 107–114.
105. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Электрохимическое восстановление гексафторгафната калия в расплаве хлоридов натрия, калия и цезия эвтектического состава // Расплавы. 1988. № 5. С. 110–113.
106. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Глаголевская А. Л. Анодные процессы при растворении гафния в хлоридно-фторидных расплавах // Электрохимия. 1992. Т. 23, № 5. С. 596–601.
107. Kuznetsov S. A., Soloviev V. V., Chernenko L. A., Kremenetsky V. G. Quantum-Chemical Estimation of Outersphere Cations Influence on Charge Transfer at the NbF_7^{2-} Reduction. I. Electronic Structure of Complexes // Z. Naturforsch. 2010. V. 65a. P. 245–250.
108. Kuznetsov S. A., Kremenetsky V. G., Kremenetskaya O. V., Soloviev V. V., Chernenko L. A., Fofanov A. D. Ab initio estimation of NbF_6^- , NbClF_6^{2-} and NbF_7^{2-} complexes stability in alkali chloride melts // Z. Naturforsch. 2010. V. 65a. P. 1020–1026.
109. Кузнецов С. А., Кременецкий В. Г., Соловьев В. В., Черненко Л. А., Кременецкая О. В., Фофанов А. Д. Квантово-химическая оценка устойчивости комплексов NbClF_6^{2-} и NbClF_7^{3-} в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2009. № 6. С. 42–48.
110. Кузнецов С. А. Особенности и закономерности электровосстановления комплексов тугоплавких металлов в солевых расплавах // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 11. С. 1326–1332.
111. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the cesium chloride-cesium fluoride melt with addition of alkaline earth metal cations // J. of the Electrochemical Society. 2023. Vol. 170, No. 8. 086503.
112. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Электрохимия: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов. М.: Высшая школа, 1987. 295 с.
113. Кришталек Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.
114. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Influence of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in a chloride-fluoride melt // Russian Metallurgy. (Metally). 2017. Vol. 2017. P. 100–105.

115. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl-KF melt with additions of alkaline earth metal cations // *J. of the Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168, No. 3. 036517.
116. Кузнецов С. А., Попова А. В., Кузнецов С. А. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в эквимольном расплаве NaCl-KCl // *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 8. С. 992–997.
117. Кузнецов С. А., Кременецкий В. Г., Попова А. В., Кременецкая О. В., Калинин В. Т. Необычное влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных расплавах // *Доклады Академии наук*. 2009. Т. 428, № 6. С. 770–773.
118. Kuznetsov S. A., Popova A. V. Standard rate constants of charge transfer for the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in CsCl-K₂NbF₇ melt // *ECS Transactions*. 2009. V. 16, Iss. 49. P. 375–382.
119. Кузнецов С. А., Попова А. В., Кременецкий В. Г., Соловьев В. В., Черненко Л. А., Кременецкая О. В., Фофанов А. Д. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных расплавах: экспериментальные и расчетные методы // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 6. С. 714–722.
120. Kuznetsov S. A., Popova A. V. Electrochemistry of the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in the NaCl-KCl-K₂NbF₇ melt // *ECS Transactions*. 2010. V. 33, No 7. P. 257–271.
121. Кузнецов С. А., Попова А. В. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) во фторидных расплавах // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 1. С. 102–107.
122. Kuznetsov S. A., Popova A. V., Kremenetsky V. G. Influence of the second coordination sphere on electrochemistry of niobium fluoride complexes in alkali halide melts: experiment and calculation. Monograph: “Recent Developments in Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry” (Edited by Melnik M., Segla P., Tatarko M.). ISBN 978-80-227-3918-4. Press of Slovak Technical University, Bratislava, 2013. P. 234–256.
123. Кузнецов С. А., Попова А. В., Кременецкий В. Г. Кинетика переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавах хлоридов щелочных металлов // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 9. С. 899–906.
124. Kuznetsov S. A., Popova A. V., Kremenetsky V. G. The Composition of the Second Coordination Sphere and Charge Transfer of the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in Alkali Halide Melts // *ECS Transactions*. 2014. V. 64, Iss. 4. P. 171–182.
125. Kuznetsov S. A., Popova A. V. The effect of the second coordination sphere on electrochemistry of niobium complexes in alkali halide melts: II. Standard rate constants of charge transfer for the Nb(V)/Nb(IV) redox couple // *J. of the Electrochemical Society*. 2016. V. 163, No. 2. P. H53–H58.
126. Popova A. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. Intervalence Charge Transfer of the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in Alkali Chloride Melts: Experiment and Quantum-Chemical Calculations // *J. of The Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164, No. 8. P. H5001–H5006.

127. Vetrova D. A., Popova A. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. Electrochemical and quantum-chemical studies of the intervalence charge transfer for the redox couple Nb(V)/Nb(IV) in chloride-fluoride melts with additions of alkaline cations // International Conferences on Coordination and Bioinorganic Chemistry Slovakia: Slovak Chemical Society, 2019. P. 31–49.
128. Kuznetsov S. A. Thermodynamic properties of hafnium chlorides dissolved in the NaCl-KCl melt obtained by electrochemical transient techniques // J. of the Electrochemical Society. 2019. V. 166. H459–H462.
129. Laitinen H. A., Liu C. H. An electromotive force series in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 8, № 5. P. 1015–1020.
130. Нарышкин И. И., Юркинский В. П., Стангрит П. Т. Применение осциллографической полярографии для исследований на фоне LiCl-KCl // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 12. С. 1476–1478.
131. Levy S. C., Reinhardt F. W. Electrochemical reduction of Cr(III) in molten LiCl-KCl eutectic // J. of The Electrochemical Society. 1975. V. 122, № 2. P. 200–204.
132. Яровой А. Д., Данилин В. Н., Срывагин И. Т., Бурылев Б. П. Равновесие между хромом и его двух- и трехвалентными ионами в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47, № 9. С. 2416–2417.
133. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Термодинамика образования из элементов дихлорида и трихлорида хрома в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия по данным метода линейной вольтамперометрии // Расплавы. 1990. № 2. С. 44–48.
134. Баймаков А. Н., Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. и др. Механизм катодного восстановления и координация хрома в хлоридно-фторидных расплавах // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 1. С. 79–82.
135. Flengas S. N., Ingraham T. R. Electromotive force series of metals in fused salt and activities of metal chloride in 1 : 1 molar NaCl-KCl solutions // J. of the Electrochemical Society. 1959. V. 106, № 8. P. 84–91.
136. Combes R., Vedel J. Tremillon: Standard potential determinations in molten NaCl-KCl // J. Electroanal. Chem. 1970. V. 27, № 1. P. 174–177.
137. Tumidajski P. J., Flengas S. N. Potential measurements of reactive metal chlorides in alkali halide solution. II. Chromium // J. of the Electrochemical Society. 1991. V. 138, № 6. P. 1659–1665.
138. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей. Киев: Наукова думка, 1977. 224 с.
139. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов, нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240 с.
140. Кузнецов С. А. Электрохимическое поведение меди в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах // Электрохимия. 1991. Т. 27, № 11. С. 1526–1533.
141. Tumidajski P. J., Flengas S. N. Potential measurements of reactive metal chlorides in alkali halide solution (I. Silver, cobalt, nickel, iron and copper) // J. of the Electrochemical Society. 1990. V. 137, № 9. P. 2717–2726.
142. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия, 1972. С. 117.

143. Красильникова Н. А., Перин С. М., Озеряная И. Н., Смирнов М. В. Напряжение разложения монохлорида меди в среде расплавленного хлорида калия // *Электрохимия*. 1978. Т. 14, № 11. С. 1755–1756.
144. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Коэффициенты диффузии четырех- и пентавалентного ниобия в хлоридном и хлоридно-фторидном расплавах // *Физико-химическое исследование соединений и сплавов редких элементов*. Апатиты: КФ АН СССР, 1978. С. 115–119.
145. Кузнецов С. А., Смирнов А. Б., Щетковский А. Н. О влиянии температуры на механизм катодного восстановления иридия из расплава NaCl-KCl-CsCl // *Журн. прикл. химии*. 1987. Т. 60, № 8. С. 1730–1734.
146. Полякова Л. П., Стангрит П. Т. Определение констант равновесия реакций металл — соль в расплавах хлоридов натрия и калия, содержащих ZrCl₄ и K₂TiF₆ методом линейной вольтамперометрии // *Физико-химические исследования сложных систем на основе минерального сырья*. Апатиты: КФ АН СССР, 1986. С. 64–67.
147. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Термодинамика образования из элементов дихлорида и тетрахлорида гафния в эквимольной смеси NaCl-KCl по данным метода линейной вольтамперометрии // *Журн. прикл. химии*. 1992. Т. 65, № 1. С. 51–57.
148. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Коэффициенты диффузии комплексов гафния в солевых расплавах // *Расплавы*. 1991. Т. 5, № 6. С. 42–49.
149. Кузнецов С. А. Определение констант равновесия обменных реакций и коэффициентов разделения в солевых расплавах методом линейной вольтамперометрии // *Электрохимия*. 1999. Т. 35, № 11. С. 1318–1326.
150. Гриневиц В. В., Кузнецов С. А., Поляков Е. Г. Электролит для электролиза тугоплавких металлов с растворимым анодом // *Химическая технология комплексной переработки редкометалльного сырья*. Апатиты: КФ АН СССР, 1988. С. 56–60.
151. Kazakova O. S., Makarova O. V., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior and electrorefining of cobalt in NaCl-KCl-K₂TiF₆ melt // *Z. Naturforsch.* 2009. Vol. 64a, No. 7–8. P. 485–491.
152. Казакова О. С., Кузнецов С. А. Получение пластичного кобальта электро-рафинированием в солевых расплавах // *Цветные металлы*. 2011. № 1. С. 43–48.
153. Kazakova O. S., Kuznetsov S. A. Electrochemical Behavior and Electrorefining of Vanadium in Melts Containing Titanium Salts // *ECS Transactions*. 2012. V. 50, Iss. 11. P. 181–190.
154. Казакова О. С., Макарова О. В., Кузнецов С. А. Электрорафинирование ванадия и синтез сплавов ванадий-титан в солевых расплавах // *Перспективные материалы*. 2013. № 10. С. 20–28.
155. Константинов В. И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: *Металлургия*, 1977. 240 с.
156. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Гриневиц В. В., Кузнецова С. В. Электровосстановление оксифторидных комплексов ниобия на фоне NaCl-KCl // *Электрохимия*. 1997. Т. 33, № 3. С. 259–265.

157. Grinevitch V. V., Reznichenko V. A., Model M. S., Kuznetsov S. A., Polyakov E. G., Stangrit P. T. Oxidation-reduction processes in halide and oxohalide niobium containing melts. Part I: Interaction of fluoride-chloride and oxofluoride-chloride Nb(V) melt with niobium oxides // *J. Appl. Electrochemistry*. 1999. V. 29. P. 693–702.
158. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Электролитическое нанесение ниобиевых покрытий на длинномерные проводники из расплавов // *Журн. прикл. химии*. 1983. Т. 55, № 2. С. 427–429.
159. Konstantinov V. I., Polyakov E. G., Stangrit P. T. Cathodic processes at electrolysis of chloride-fluoride and oxyfluoride melts of niobium // *Electrochim. Acta*. 1981. V. 26, № 3. P. 445–448.
160. Агулянский А. И., Бессонова В. А., Кузнецов В. Я. Термическая устойчивость гептафторониобата калия // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1984. Т. 20, № 7. С. 1207–1212.
161. Крылов Е. И., Дмитриев И. В., Стрелина М. М. О термическом разложении метаниобатов калия и натрия // *Журн. неорган. химии*. 1962. Т. 7, № 4. С. 803–806.
162. Гриневич В. В., Кузнецов С. А., Залкинд О. А. и др. Взаимодействие оксифторидных комплексов ниобия с ниобием в расплавах // VIII Всесоюз. симпозиум по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1987. С. 116.
163. Гриневич В. В., Кузнецов С. А., Поляков Е. Г. и др. Окислительно-восстановительные процессы в хлоридно-фторониобатных расплавах, содержащих низшие оксиды ниобия // V Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов (тезисы докл.). Апатиты: КФ АН СССР, 1986. С. 122–123.
164. Grinevitch V. V., Reznichenko V. A., Kuznetsov S. A., et al. Redox reactions in halide and oxyhalide melts and their effects on electrolysis of niobium and other refractory metals // *Third Inter. Symp. on Molten Salt Chemistry and Technology*. Paris, 1991. P. 22–23.
165. Гриневич В. В., Модель М. С., Кузнецов С. А. и др. Новые оксидные фазы ниобия // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 319, № 2. С. 389–394.
166. Гопиенко В. Г., Павлова Л. А. Вторичные процессы при электролитическом рафинировании титана в расплавленных хлористых солях // *Тр. ВАМИ*. 1968. № 63. С. 108–114.
167. Суходский В. А., Гопиенко В. Г. Электролитическое рафинирование титана в расплавах // *Тр. ВАМИ*. 1960. № 46. С. 146–158.
168. Basile F., Chassaing E., Lorthioir G. Electrochemical reduction of $ZrCl_4$ in molten NaCl, CsCl, KCl-LiCl and chemical reactions coupled to the electrodeposition of zirconium // *J. Appl. Electrochem.* 1981. V. 11, № 11. P. 645–651.
169. Дрозденко В. А., Олесов Ю. Г., Смирнов М. В. и др. Использование процессов диспропорционирования низших хлоридов титана для получения порошков титана и титановых покрытий // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов (тезисы докл.)*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1979. Т. 1. С. 120.
170. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т., Полякова Л. П. Особенности восстановления металлов IV и V групп в расплавах, содержащих их галогенидные и оксигалогенидные комплексы // *Ионные расплавы и твердые электролиты*. Киев: Наукова думка, 1987. № 2. С. 71–75.

171. Kuznetsov S. A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // *Pure and Applied Chemistry*. 2009. Vol. 81, No. 8. P. 1423–1439.
172. Glagolevskaya A. L., Kuznetsov S. A., Polyakov E. G., Stangrit P. T. Stimulation of rare metals dismutation reactions in chloride melts by F-ion // *J. of Fluorine Chem.* 1985. V. 29, № 1–2. P. 58.
173. Глаголевская А. Л., Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Влияние анионного состава электролита на реакции диспропорционирования соединений переходных металлов в расплавленных солях // *Расплавы*. 1987. Т. 1, № 6. С. 81–85.
174. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Комплексообразование и стабилизация высших степеней окисления переходных d-элементов в солевых расплавах. // *Журн. прикл. химии*. 1993. Т. 66, № 12. С. 2702–2709.
175. Kuznetsov S. A., Glagolevskaya A. L. Surveying the effect of acid-base properties of melts on electroreduction and stabilization of various oxidation states of refractory metal complexes // *Molten Salt Forum* (Ed. H. Wendt), Trans. Tech. Publication, Switzerland. 1998. V. 5–6. P. 505–508.
176. Kuznetsov S. Complex formation and stabilization of higher oxidation states of refractory metals in molten salts // Monograph: “Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry” (Editors Melnik M., Segla P., Tatarko M.). ISBN 978-80-227-3085-3. Slovak Technical University Press, Bratislava, 2009. P. 154–170.
177. Кузнецов С. А., Калинин В. Т. Основность солевых расплавов и стабилизация высших степеней окисления d- и f-элементов // *Доклады Академии наук*. 2011. Т. 441, № 1. С. 1–3.
178. Kuznetsov S. A. Electrochemical study of stabilization higher oxidation states of d-and f-metals in molten salts // *International Journal of Electrochemical Science*. 2016. Vol. 11, No. 8. P. 6580–6596.
179. Кузнецов С. А., Морачевский А. Г., Стангрит П. Т. Электрохимическое поведение ниобия (V) в хлоридных расплавах // *Электрохимия*. 1982. Т. 18, № 11. С. 1522–1526.
180. Кузнецов С. А., Калинин В. Т. Ниобий низших степеней окисления в расплавленных хлоридах щелочных металлов // *Доклады Академии наук*. 2014. Т. 459, № 6. С. 699–701.
181. А. с. 984689 СССР. МКИ³ В 22 F 9/16, С 23 С 17/00. Способ получения порошков и покрытий тугоплавких металлов // С. А. Кузнецов, В. П. Маслов, П. Т. Стангрит; опубл. в БИ 1982. № 46. С. 46.
182. Гранэк Ж., Лозано Л., Портье Ш. Химия фторидов переходных 3d-элементов в высших степенях окисления // *Журн. коор. химии*. 1979. Т. 5, № 8. С. 1123–1131.
183. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии. Вып. I. Химия неметаллов и методы разделения и очистки в неорганическом синтезе. М.: МГУ, 1986. 287 с.
184. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986. 240 с.
185. Кузнецов С. А. Влияние второй координационной сферы на электровосстановление комплексов гафния и рения в солевых расплавах // *Электрохимия*. 1996. Т. 32, № 11. С. 1310–1316.

186. Lux H. Sauren und Basen in schmelzfluss: Die Bestimmung der sauerstoffionenkonzentration // *Z. Elektrochem.* 1939. Bd. 45, № 4. S. 303–313.
187. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Стангрит П. Т. Влияние кислотно-основных свойств расплава на механизм электровосстановления комплексов NbF_7^{2-} в эквимольной смеси NaCl-KCl // *Журн. прикл. химии.* 1991. Т. 64, № 9. С. 1838–1843.
188. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л. Стабилизация Cr(III) при образовании гетероядерных комплексов хрома, алюминия и электроосаждение из них сплавов в эквимольной смеси NaCl-KCl // *Электрохимия.* 1995. Т. 31, № 12. С. 1389–1392.
189. Oye H., Gruen D. M. Octahedral absorption spectra of the depositive 3d-metal ions in molten aluminium chloride // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3, № 6. P. 836–840.
190. Ермакова М. П., Калинина Е. Г., Нестеренко А. Г. Исследование влияния малых количеств кислорода на свойства ниобия // *Электронная техника.* 1970. Вып. 5. С. 6–9.
191. А. с. 870511 СССР МКИ³ С 25 Д 3/66. Электролит для получения ниобиевых покрытий // С. А. Кузнецов, В. П. Маслов, Е. Г. Поляков, П. Т. Стангрит; опубл. в БИ 1981. № 37. С. 132.
192. Гриневич В. В., Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Электролитическое получение ниобия с низким содержанием кислорода // *Высококачественные вещества.* 1989. № 4. С. 87–89.
193. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Реакции конкурирующего комплексообразования в расплавленных солях // *Химическая технология комплексной переработки редкометалльного сырья. Апатиты: КФ АН СССР,* 1988. С. 68–69.
194. Grinevitch V. V., Kuznetsov S. A., Polyakov E. G. Behaviour of tantalum during electrolysis of niobium in molten salts // *Proceedings International Symposium molten salt. Chemistry and Technology. The Electrochem. Soc., Inc. Eds. M. L. Saboungi, H. Kojima. Honolulu, 1993. V. 93–9. P. 605–612.*
195. Гриневич В. В., Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Севрюкова Л. М. Проблема соосаждения тантала при электролитическом получении ниобия из расплавленных солей // *Металлы.* 1994. № 3. С. 18–25.
196. Linda H., Stojek Z., Osteryoung R. A. Electrochemistry of titanium (IV) in basic butilpyridinium chloride-aluminium chloride in the presence of oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103, № 13. P. 3754–3760.
197. Laner J. M., Mc. Curry L. E., Mamantov G. Determination of oxide in aluminium chloride-sodium chloride melts via electrochemical methods // *Anal. Chem.* 1985. V. 58, № 2. P. 500–504.
198. Capsimalis G. P., Chen E. S., Peterson R. E. On the electrodeposition and characterization of niobium from fused fluoride electrolytes // *J. Appl. Electrochem.* 1987. V. 17. P. 253–260.
199. Кушхов Х. Б., Малышев В. В., Гасвиани С. А. и др. Электрохимическое поведение Cr(VI) и Si(IV) в хлоридно-фторидных расплавах и синтез силицида хрома // *Физическая химия и электрохимия редких и цветных металлов. Апатиты: КИЦ РАН,* 1992. С. 69–70.

200. Кушхов Х. Б., Малышев В. В., Тищенко Ф. Ф., Шаповал В. И. Электрохимическое поведение Mo(VI), W(VI) и V(III) в хлоридно-фторидных расплавах и синтез боридов молибдена и вольфрама // Физическая химия и электрохимия редких и цветных металлов. Апатиты: КНЦ РАН, 1992. С. 72.
201. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. III. 872 с.
202. Химия редких и рассеянных элементов // ред. А. М. Большакова. М.: Химия, 1976. 872 с.
203. Лисовик И. Ф., Поляков Я. М., Вольдман Г. М. Исследование кинетики диспропорционирования трихлорида ниобия // Научные труды Гиредмета. М.: ОНТИ, 1975. Т. 68. С. 18–24.
204. Chemla M. PIRSEM, CNRS // Rapport d'Activite' Paris. 1988. P. 893–894.
205. Picard G., Vocage P. The niobium chemistry in molten LiCl-KCl eutectic // Mater. Sci. Forum. Paris. 1991. V. 73–75. P. 505–511.
206. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Глаголевская А. Л. Электровосстановление хлоридных комплексов ниобия на фоне расплава NaCl-KCl // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 9. С. 1061–1067.
207. Sandra K. D., Sun I.-W., Cleland W. E. Electrochemistry and spectro-electrochemistry of polynuclear rhenium (III) chloride cluster complexes and their one-electron reduction products in a basic room-temperature chloroaluminate molten salts // Inorg. Chem. 1990. V. 29, № 5. P. 993–999.
208. Sandra K. D., Sun I.-W., Cleland W. E. Electrochemical and spectroscopic studies of rhenium (IV) monomeric and dimeric chloride complexes in the basic aluminium chloride-1-methyl-3 ethylimidazolium chloride room-temperature molten salts // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 4246–4252.
209. Архипов П. А. Электроосаждение молибдена из низкоплавких хлоридных электролитов: автореф. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УРО АН СССР, 1991. 18 с.
210. Илющенко Н. Г., Беляева И. Г., Анфиногенов А. И. Исследование процесса бестокового нанесения покрытий в расплавленных солях // Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972. С. 248–253.
211. Смирнов М. В., Озеряная И. Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Коррозия и защиты от коррозии. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 2. С. 171–209.
212. Барабошкин А. Н. Об условиях получения гладких диффузионных покрытий бестоковым переносом и электроосаждением // Высокотемпературная электрохимия. Электролиты. Кинетика (Тр. Ин-та электрохимии). Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 36–41.
213. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
214. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Стангрит П. Т. Синтез интерметаллических соединений тугоплавких металлов методом транспортных реакций в ионных и ионно-электронных расплавах // Сборник информационных материалов второй международной конференции. БРМ-97 «Благородные и редкие металлы». Донецк, 1997. Ч. 2. С. 62–63.

215. Васина С. Я., Стукен С. А., Петрий О. А. Электрохимическое поведение Zr-Ni электрода в растворах органических веществ // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 8. С. 1127–1130.
216. Торопцева Н. Т., Васева А. Ю. Поведение сплавов интерметаллида Pt-Pd с Hf, Zr при электросинтезе пероксолей // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 2. С. 402–404.
217. Падюкова Г. Л., Шалюхин В. Г., Фасман А. Б. Исследование поверхности никель-циркониевых скелетных катализаторов // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 9. С. 2512–2515.
218. Софронков А. Н., Первый Э. Н. Исследование Ni-Ti сплавов, полученных электрохимическим и металлургическим способами // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 4. С. 894–897.
219. Ганиев И. Н., Шукроев Н. Ш. Влияние добавок титана и гафния на анодное поведение алюминия в нейтральной среде // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 8. С. 1916–1918.
220. Mia H. J., Piron D. L. Electrodeposition of Ni-transition alloys for the oxygen evolution reaction // J. Appl. Electrochem. 1991. V. 21, № 1. P. 55–59.
221. Электрохимия: Прошедшие 30 и будущие 30 лет: пер. с англ. / под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана. М.: Химия, 1982. 368 с.
222. Цирлина Г. А., Петрий О. А. Электрохимия карбидов // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1987. С. 154–199.
223. Княжева В. М., Бабиц С. Г., Колотыркин В. И., Кожевников В. Б. Металлоподобные соединения переходных металлов — новый класс коррозионноустойчивых материалов и защитных покрытий // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 4. С. 603–616.
224. Ильченко Н. И., Раевская Л. Н., Бостан А. И., Голодец Г. И. Окислительная дегидроконденсация метана в присутствии боридов, силицидов, нитридов переходных металлов. I. Реакция с участием O₂ // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 4. С. 873–879.
225. Гурович Е. И. Действие расплавленных хлоридов лития, натрия и калия на никель, медь и некоторые стали // Журн. прикл. химии. 1954. Т. 27, № 4. С. 425–432.
226. Гурович Е. И. Действие расплавленных галогенидов на никель, медь, железо и некоторые стали // Журн. прикл. химии. 1960. Т. 32, № 9. С. 2096–2101.
227. Нарышкин И. И., Юркинский В. П., Морачевский А. Г., Киселев Г. И. Исследование коррозии меди в хлоридных расплавах с помощью осциллополярграфии // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41, № 1. С. 208–210.
228. Делимарский Ю. К., Ромс Ю. Г. О растворимости меди в расплаве RbCl₂-NaCl-KCl // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45, № 6. С. 1369–1372.
229. Красильникова Н. А., Озеряная И. Н. Взаимодействие меди с расплавленными хлоридами калия и натрия // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1979. Вып. 28. С. 80–82.
230. Красильникова Н. А., Озеряная И. Н. Равновесные потенциалы меди в расплавленных хлоридах натрия, калия и их эквимольной смеси // VI Всесоюзная конференция по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов. Киев: Наукова думка, 1976. Ч. I. С. 679–681.

231. Смирнов М. В., Озеряная И. Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Коррозия и защиты от коррозии. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 2. С. 171–209.
232. Борухин Л. М., Шпичинецкий Е. С. К вопросу взаимной диффузии в биметаллических проводниках медь — ниобий (тантал) и медь — железо // Тр. Ин-та ГИПРОЦМО. М.: Metallургия, 1974. Вып. 41. С. 102–107.
233. Смирнов М. В., Илющенко Н. Г., Комаров В. Е. и др. Способность расплавленных щелочных галогенидов вступать в химические реакции, присущие металлам, находящимся в контакте с ними // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1979. Вып. 28. С. 34–38.
234. Смирнов М. В., Чеботин В. Н., Кудяков В. Я., Логинов Н. А. Электронные переходы между частицами в нестехиометрических ионных расплавах // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 5. С. 754–758.
235. Ковалевский А. В., Сорока В. В. Реакционная емкость галогенидных расплавов, выдержанных в контакте с металлами // Расплавы. 1988. Т. 2, № 6. С. 28–32.
236. Строганов Г. Б. Основные направления создания и освоения новых машин, материалов и технологий // Новые конструкционные материалы — основа повышения технического уровня и качества сельскохозяйственной техники. М., 1989. С. 3–24.
237. Кислый П. С., Боднарук Н. И., Горичок Я. О. и др. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
238. Шкленник Я. И., Озеров В. А. Литье по выплавляемым моделям. М.: Машиностроение, 1971. С. 189–194.
239. А. с. 457528 СССР МКИ В 22 С 1/10. Огнеупорная суспензия для изготовления керамической формы, используемой в производстве литья по удаляемым моделям // А. С. Лакеев, В. Е. Марченко; опубл. в БИ 1975. № 3.
240. Стеклокерамический контейнер для горячего изостатического прессования: пат. Великобритания. № 1512119 М. Кл. С 23 Д 13/00. 1978.
241. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л.: Машиностроение, 1985. 103 с.
242. Горбунова К. М., Никифорова Л. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд. АН СССР, 1960. 237 с.
243. Кузнецов С. А., Калинин В. Т. Металлизация стеклокерамических оболочек и оксидных материалов в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 5. С. 748–758.
244. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Кузнецова С. В., Беляевский А. Т., Стангрит П. Т. Получение покрытий карбидов тугоплавких металлов в расплавленных солях с использованием реакций диспропорционирования // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 9. С. 2078–2080.
245. Кузнецов С. А. Некоторые свойства тонкопленочных покрытий карбида ниобия на углеродистых сталях, полученных в солевых расплавах // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 7. С. 1127–1131.
246. Платонов Г. Л., Кирюхин С. А., Анисеев А. И., Аникин В. Н. Внутренние напряжения в покрытиях из карбида титана на твердых сплавах // Порошковая металлургия. 1988. № 11. С. 45–47.

247. Долматов В. С., Кузнецов С. А. Синтез покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах // Перспективные материалы. 2011. Вып. 13, т. 1. С. 486–490.
248. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Покрытия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 3. С. 426–432.
249. Стулов Ю. В., Долматов В. С., Дубровский А. Р., Кузнецов С. А. Покрытия карбидов тугоплавких металлов: получение в солевых расплавах, свойства, применение // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 5. С. 537–544.
250. Stulov Yu. V., Dolmatov V. S., Dubrovskiy A. R., and Kuznetsov S. A. Electrochemical methods for obtaining thin films of the refractory metal carbides in molten salts // International Journal of Electrochemical Science. 2017. V. 12. P. 5174–5184.
251. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers and their electrocatalytic properties // Journal of the Electrochemical Society. 2021. V. 168, No. 12. 122501.
252. Stulov Yu. V., Dolmatov V. S., Dubrovsky A. R., Kuznetsov S. A. Electrochemical synthesis functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application // Coatings. 2023. V. 13, No. 2. 352.
253. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л. Катодные процессы при электролизе боридов тантала // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 3. С. 344–351.
254. Долматов В. С., Кузнецов С. А. Электровосстановление оксофторидных комплексов тантала в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Расплавы. 2016. № 4. С. 322–332.
255. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Electrochemical synthesis of tantalum carbide in the NaCl-KCl-K₂TaF₇-K₂CO₃ melt // ECS Transactions. 2016. V. 75, No. 15. P. 357–362.
256. Кузнецова С. В., Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Катодный выход по току при электроосаждении гафниевых покрытий // Расплавы. 1989. № 1. С. 118–120.
257. Барабошкин А. Н., Салтыкова Н. А., Таланова Н. И., Молчанов А. М. О природе пленки, образующейся на поверхности расплава при электролизе // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 19. С. 37–43.
258. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Кузнецова С. В. Анодные процессы при растворении гафния в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl // Электрохимия. 1992. Т. 23, № 5. С. 602–608.
259. Kuznetsov S. A. On the Ratio of Cathodic and Anodic Processes during Electroreduction-Electrooxidation of Hafnium in Molten Salts // J. of the Electrochemical Society. 2022. Vol. 169, No. 11. 112511.
260. А. с. № 1601203 СССР МКИ³ С 25 Д 3/66. Расплав для электрохимического нанесения гафниевых покрытий / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, Е. Г. Поляков, П. Т. Стангрит; опубл. в Б. И. № 39. 23.10.90.
261. Салтыкова Н. А., Котовский С. Н., Портнягин О. В. и др. Изучение влияния реверсивного тока на структуру осадков иридия при электролизе хлоридного расплава // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 3. С. 338–342.
262. Барабошкин А. Н. Микрораспределение тока при осаждении металлов переменной валентности // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1970. Вып. 16. С. 54–59.

263. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Глаголевская А. Л., Беляевский А. Т. Электроосаждение гафниевых покрытий из расплава NaCl-KCl-HfCl₄ // Расплавы. 1992. Т. 6, № 2. С. 29–35.
264. Кузнецов С. А., Коробейников Л. С., Кузнецова С. В. Электрохимическое рафинирование гафния в солевых расплавах // Высокочистые вещества. 1992. № 4. С. 93–96.
265. Kuznetsov S. A., Kononov A. I., Polyakov E. G. Electrorefining in molten salts — an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production // J. Alloys and Compounds. 1995. V. 218. P. 173–176.
266. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Глаголевская А. Л., Беляевский А. Т., Сорокин А. И. Влияние параметров электролиза и анионного состава электролита на шероховатость гафниевых покрытий // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62, № 3. С. 536–539.
267. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Кузнецова С. В. Влияние катионного состава солевых расплавов на шероховатость гафниевых покрытий // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 3. С. 408–411.
268. Kuznetsov S. A., Kuznetsova S. V. Hafnium in molten salts: Electrochemistry, Chemistry, Electrodeposition. Molten Salts // The Electrochemical Soc. Inc. N. Y. 2002. V. 19. P. 622–639.
269. Kuznetsov S. A. Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts // Chemical Papers. 2012. V. 66, No 5. P. 513–518.
270. Казайн А. А., Ломовцев В. Д., Афанасьев Т. В. Определение растворимости окислов металлов в хлоридно-фторидных расплавах электрохимическим методом // Научные труды Гиредмета. 1974. Т. 60. С. 133–138.
271. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Влияние состава электролита и условий процесса на гранулометрический состав порошков ниобия // Химическая технология минерального сырья / отв. ред. А. П. Процюк. Апатиты, 1981. С. 149–154.
272. Поляков П. В. Некоторые закономерности при получении чистого железа электролизом хлоридных расплавов с нерастворимым анодом // Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев: Наукова думка, 1969. С. 182–188.
273. Kuznetsov S. A. Anodic processes during the electrowinning of niobium from chloride-fluoride melts and the influence of oxide ions on them // Journal of the Electrochemical Society. 2022. Vol. 169, No. 8. 082250.
274. Кузнецов С. А., Москаленко П. И., Титов Г. Н. Получение порошков ниобия в электролизерах циркониевого производства // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 61–65.
275. Кузнецов С. А. Электролитическое получение порошков ниобия из хлоридно-фторидных расплавов, содержащих соединения ниобия и циркония // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 5. С. 573–580.



Кузнецов Сергей Александрович

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией
высокотемпературной химии и электрохимии
Института химии и технологии редких
элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева Кольского научного
центра РАН.

Является одним из наиболее цитируемых
ученых мира в области электрохимии
солевых расплавов. Автор 5 монографий,
12 глав в книгах, свыше 400 статей,
имеет совместные публикации с учеными
из 12 стран.

Читал лекции во многих университетах
мира, работал в университетах и институтах
Венгрии, Норвегии, Германии, Японии,
Франции. Член редколлегий научных
периодических изданий: «Журнал
прикладной химии», «Перспективные
материалы», «Расплавы», «Труды
Кольского научного центра РАН.
Серия: Технические науки».

