

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.010

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Дарья Аркадьевна Ветрова¹, Сергей Александрович Кузнецов²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹d.vetrova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2449-6042>

²s.kuznetsov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3578-6352>

Аннотация

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение титана и влияние катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) на кинетику переноса заряда редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в хлоридно-фторидных расплавах различного состава. Рассчитаны стандартные константы скорости переноса заряда и энергии активации процесса переноса заряда.

Ключевые слова:

расплавы, комплексы титана, циклическая вольтамперометрия, квазиобратимый процесс, стандартные константы скорости переноса заряда

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0017.

Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах различного состава в присутствии катионов щелочноземельных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 61–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.010

Original article

TITANIUM ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR IN CHLORIDE-FLUORIDE MELTS OF DIFFERENT COMPOSITIONS IN THE PRESENCE OF ALKALINE EARTH METAL CATIONS

Daria A. Vetrova¹, Sergey A. Kuznetsov²

^{1, 2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹d.vetrova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2449-6042>

²s.kuznetsov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3578-6352>

Abstract

The electrochemical behavior of titanium and the influence of alkali earth metal cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) on the charge transfer kinetics of the $Ti(IV)/Ti(III)$ redox couple were studied by cyclic voltammetry method in chloride-fluoride melts of different composition. Standard rate constants of charge transfer and the activation energies of the charge transfer process were calculated.

Keywords:

melts, titanium complexes, cyclic voltammetry, quasi-reversible process, standard rate constant of charge transfer

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» No FMEZ-2022-0017.

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Titanium electrochemical behavior in chloride-fluoride melts of different compositions in the presence of alkaline earth metal cations // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 61–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.010

Введение

Титан является одним из наиболее молодых конструкционных материалов, широко применяемых в промышленности. Вместе с тем, более широкому использованию титана в современной технике препятствует его высокая себестоимость, вследствие многостадийности и сложности промышленных методов его производства. Поэтому многочисленные исследования посвящены разработке новых методов

получения металлического титана и соединений на его основе, одним из которых является электролиз расплавов [1–7]. Однако сложность поведения титансодержащих расплавов обуславливает необходимость тщательного изучения свойств титана в расплавленных электролитах различного состава [2–7].

Исследования электрохимического поведения титана в хлоридно-фторидных расплавах [4–7] показали, что процесс электровосстановления комплексов Ti(IV) до металла протекает в две последовательные стадии: перезаряд Ti(IV) до Ti(III) с образованием растворимого продукта и дальнейшее восстановление Ti(III) до Ti.

В настоящей работе изучалось электрохимическое поведение титана в расплавах (NaCl-KCl)_{экв}-NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆, KCl-KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и влияние добавок катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺) на кинетику переноса заряда в указанных расплавах.

Результаты

Исследования проводились методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltaMaster 4. Скорость развертки потенциала (v) варьировалась от 0,1 до 2,0 В·с⁻¹. В качестве рабочего электрода и квазиэлектрода сравнения использовались стержни из стеклоуглерода (СУ-2000) диаметром 2,0 мм. Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Температура изменялась в диапазоне 973–1173 К.

Соли готовились по следующей методике: хлориды щелочных металлов перекристаллизовывали, смешивали в необходимом соотношении и помещали в кварцевую реторту, которую вакуумировали при постепенном ступенчатом нагревании, после чего заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фториды щелочных металлов очищались двойной направленной кристаллизацией из расплава. Гексафторотитанат калия получали с помощью перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки «ч». Соли магния, бария, кальция и стронция сушили в вакуумном шкафу при температуре 423 К в течение 24 ч. Хлорид стронция дополнительно нагревали до температуры 823 К в вакууме с последующим медленным охлаждением.

Типичные вольтамперные кривые для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆-BaF₂, представлены на рис. 1.

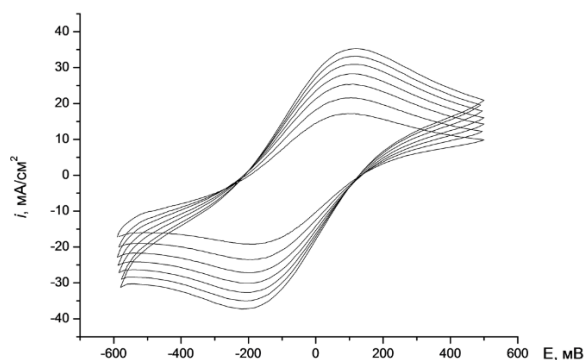


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆-BaF₂ ($C(K_2TiF_6) = 1,72 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³), $T = 1023$ К. Скорости поляризации (В·с⁻¹): 0,5; 0,75 (внутренняя кривая); 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 (наружная)

Стандартные константы скорости переноса заряда были рассчитаны по методу Николсона [8], справедливому для квазиобратимых процессов. Для определения диапазона скоростей поляризации, при которых процесс



является квазиобратимым, были изучены зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации (рис. 2). Согласно диагностическим критериям вольтамперометрии [9], отклонение экспериментальных точек от прямой на рис. 2, *а* указывает на квазиобратимость процесса (1), что подтверждается и криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости поляризации (рис. 2, *б*).

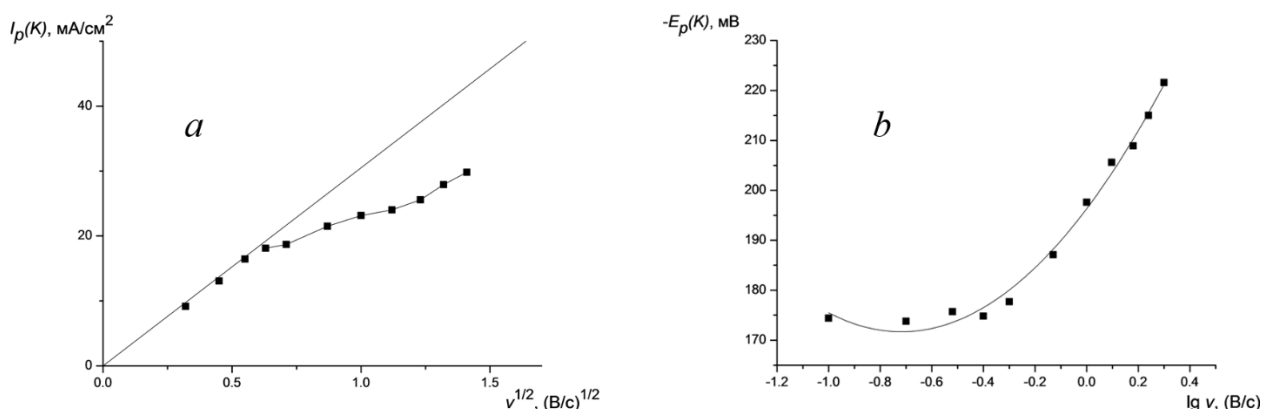


Рис. 2. Зависимость тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в расплаве CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1,72 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³), $T = 1023$ К

Полученные в разных расплавах диапазоны скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов титана является квазиобратимым, представлены в табл. 1. Во всех случаях при введении добавок сильнополяризующих катионов в исходный расплав область квазиобратимости не изменялась.

Таблица 1

Область квазиобратимости процесса перезаряда комплексов титана
в расплавах различного состава

Расплав	$v, \text{B} \cdot \text{c}^{-1}$
(NaCl-KCl) _{экв} -NaF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	$1,0 < v \leq 2,0$
KCl-KF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	$0,75 < v \leq 2,0$
CsCl-CsF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	$0,75 \leq v \leq 2,0$

Методика расчета стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) подробно описана в работах [6–8]. В расчетах использовались коэффициенты диффузии, определенные в исследованиях [4–7]. Полученные значения k_s представлены в табл. 2.

Полученные значения стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) для всех изученных расплавов не зависят от скорости поляризации и уменьшаются при переходе от расплава NaCl-KCl-NaF к расплавам KCl-KF и CsCl-CsF. Возрастание значений с повышением температуры обусловлено ростом числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [10].

Таблица 2

Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III)
в хлоридно-фторидных расплавах различного состава

Расплав	$v, \text{B} \cdot \text{c}^{-1}$	$k_s, \text{cm}^2/\text{c}$				
		973 K	1023 K	1073 K	1123 K	1173 K
(NaCl-KCl) _{экв} -NaF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 2,87 \cdot 10^{-4}$ моль·см ⁻³)	0,75	0,0145	0,0174	0,0279	0,0350	
	1	0,0146	0,0176	0,0276	0,0347	
	1,5	0,014	0,0176	0,0278	0,0348	
	2	0,014	0,018	0,0274	0,0349	
KCl-KF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1,22 \cdot 10^{-4}$ моль·см ⁻³)	0,75			0,016	0,0194	0,0339
	1			0,016	0,0202	0,0338
	1,5			0,0161	0,0200	0,0347
	2			0,0159	0,0197	0,0344
CsCl-CsF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1,85 \cdot 10^{-4}$ моль·см ⁻³)	0,75	0,0049	0,0093	0,0141	0,0184	
	1	0,0046	0,0094	0,0139	0,0181	
	1,5	0,0051	0,0095	0,0142	0,0184	
	2	0,00502	0,0097	0,0138	0,0183	

Энергии активации процесса переноса заряда рассчитывались на основании эмпирических зависимостей стандартных констант скорости переноса заряда от температуры (рис. 3). Значения энергий активации приведены в табл. 3.

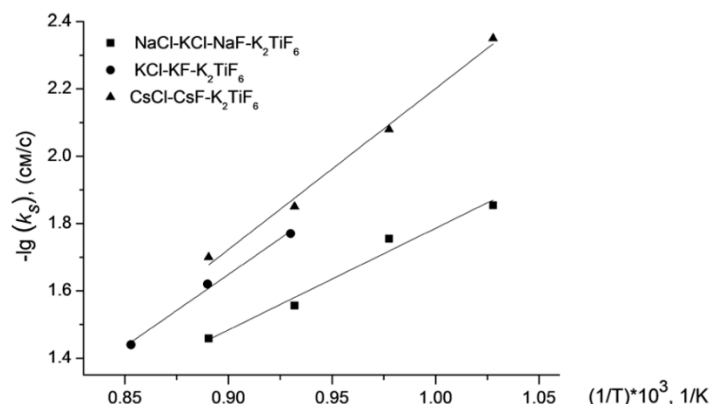


Рис. 3. Зависимость $\lg k_s$ от температуры

Таблица 3

Энергия активации переноса заряда в расплавах различного состава при введении в них катионов щелочноземельных металлов

Катион	E_a , кДж/моль		
	(NaCl-KCl) _{экв} -NaF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	KCl-KF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	CsCl-CsF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆
	64 ± 9	80 ± 15	88 ± 17
Mg ²⁺	21 ± 4	22 ± 4	37 ± 7
Ca ²⁺	25 ± 5	26 ± 5	42 ± 9
Sr ²⁺	24 ± 4	28 ± 5	53 ± 9
Ba ²⁺	19 ± 3	33 ± 7	75 ± 11

Исследование влияния сильнополяризующих катионов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺) на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) показало, что, при введении добавок солей щелочноземельных металлов в исходный расплав, k_s возрастают по мере увеличения мольного отношения катионов щелочноземельного металла к титану (рис. 4). При определенном отношении Me²⁺/Ti значения k_s достигают максимума, а затем уменьшаются при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me²⁺ в расплаве. Увеличение значений k_s может быть связано с вытеснением катионов щелочных металлов из второй координационной сферы комплексов титана, что приводит к уменьшению прочности фторидных комплексов титана. Далее, вероятно, происходит увеличение вязкости солевого расплава, что влечет за собой уменьшение коэффициентов диффузии и, следовательно, уменьшение k_s . Аналогичные зависимости получены для всех солевых систем с добавками щелочноземельных металлов.

На рисунке 5 показаны зависимости максимальных значений k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов для хлоридно-фторидных расплавов различного состава. Во всех случаях установлена прямолинейная зависимость. Из рис. 5 видно, что константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала катиона добавки и имеют большие значения для расплава на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, уменьшаясь при переходе к расплавам KCl-KF и CsCl-CsF.

Были получены температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда в солевых системах с добавками катионов щелочноземельных металлов и на их основе рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда. Полученные результаты представлены в табл. 3. Величины энергий активации для расплавов с добавками щелочноземельных металлов существенно меньше энергии активации в исходных системах для всех изученных расплавов и имеют тенденцию к уменьшению при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом.

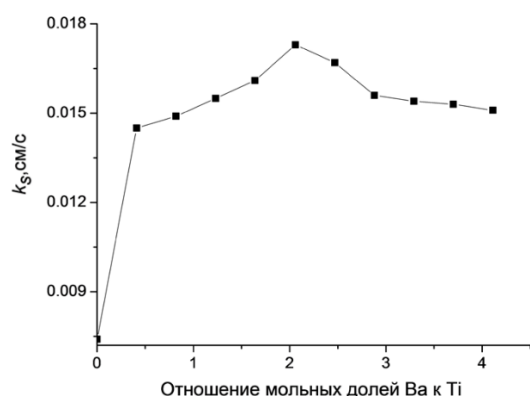


Рис. 4. Зависимость k_s от мольного отношения $Ba^{2+}/Ti(IV)$ в расплаве $CsCl-CsF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6-BaF_2$. Скорость поляризации $1,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 1073$

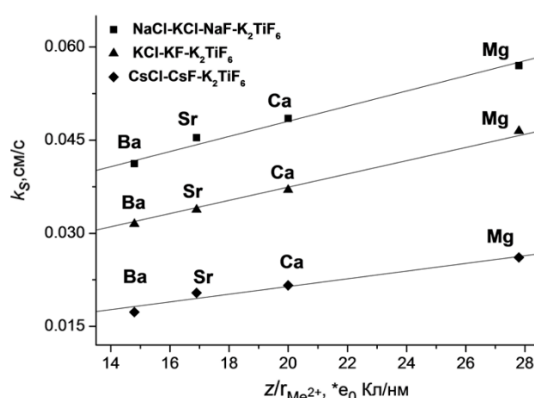


Рис. 5. Зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов в расплавах $CsCl-CsF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$, $KCl-KF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ и $(NaCl-KCl)_{э\kappa\text{в}}-NaF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$. $T = 1073 \text{ K}$

Таким образом, стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава $(NaCl-KCl)_{э\kappa\text{в}}-NaF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ к расплавам $KCl-KF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ и $CsCl-CsF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ как в системах без добавок, так и в системах с добавками катионов щелочноземельных металлов. Полученные результаты согласуются с теорией элементарного акта переноса заряда [11], согласно которой более прочные комплексы требуют большей энергии реорганизации, а процесс переноса заряда протекает с меньшей скоростью.

Список источников

1. Лебедев В. А., Рогожников Д. А. *Металлургия титана*. Екб.: УрФУ, 2015. 194 с.
2. Шаповал В. И., Заруцкий И. В., Малышев В. В., Ускова Н. Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах. // *Успехи химии*. — 1999. — Т. 68, № 11. — С. 1015–1027.
3. Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures // *Electrochim. Acta*. 1998. Vol. 44. P. 421–431.
4. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten $NaCl + KCl + K_2TiF_6$ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 239, № 1–2. P. 203–208.
5. Polyakova L. P., Taxil P., Polyakov E. G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // *Alloys and Compd.* 2003. vol. 359. P. 244–255.
6. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the $KCl-KF$ melt with additions of alkaline earth metal cations // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168, № 3. P. 036517.
7. 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 // *ECS Trans.* 2022. V. 109, № 14. P. 95–113.
8. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. V. 37, № 11. P. 1351–1355.
9. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. V. 36, № 4. P. 706–723.
10. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. *Введение в электрохимическую кинетику*. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
11. Кришталек Л. И. *Электродные реакции. Механизм элементарного акта*. М.: Наука, 1982. 224 с.

References

1. Lebedev V. A., Rogozhnikov D. A. *Metallurgiya titana* [Titanium metallurgy]. Yekaterinburg, UrFU Publ., 2018, 194 p. (In Russ.).
2. Shapoval V. I., Zarutskiy I. V., Malyshev V. V., Uskova N. N. Sovremennyye problemy elektrokhimii titana i bora, sinteza diborida titana i ego intermetallidov v ionnyh rasplavah [Modern problems of titanium and boron electrochemistry, synthesis of titanium diboride and its intermetallides in ionic melts]. *Uspekhi Khimii* [Advances in Chemistry], 1999, vol. 68, no. 11, pp. 1015–1027.
3. Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures. *Electrochim. Acta*, 1998, no. 44, pp. 421–431.
4. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten $NaCl + KCl + K_2TiF_6$. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 239, no. 1–2, pp. 203–208.
5. Polyakova L. P., Taxil P., Polyakov E. G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts. *Alloys and Compd.*, 2003, vol. 359, pp. 244–255.
6. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the $KCl-KF$ melt with additions of alkaline earth metal cations. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 3, 036517.
7. 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. *ECS Trans.*, 2022, vol. 109, no. 14, pp. 95–113.

8. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Anal. Chem.*, 1965, vol. 37, no. 11, pp. 1351–1355.
9. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, no. 4, pp. 706–723.
10. Damaskin B. B., Petriy O. A. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku* [Introduction of electrochemical kinetics]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1975, 416 p. (In Russ.).
11. Krishtalik L. I. *Elektrodneye reaktsii. Mekhanizm elementarnogo akta* [Electrode reactions. Mechanism of elementary act]. Moscow, Nauka, 1982, 224 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. А. Ветрова — аспирант, младший научный сотрудник;

С. А. Кузнецов — доктор химических наук, директор.

Information about the authors

D. A. Vetrova — Graduate Student, Researcher;

S. A. Kuznetsov — Dr. Sc. (Chemistry), Director.

Статья поступила в редакцию 13.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 13.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.