СОДЕРЖАНИЕ

Воспитать академика. (Профессор О.А. Есин и академик РАН Н.А. Ватолин: Учитель и Ученик)	
О. В. Поспелова	333
Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl ₄ –RbCl	
А. Б. Салюлев, В. Я. Кудяков, Н. И. Москаленко	338
Электроосаждение кремния из расплава KCl–CsCl–K ₂ SiF ₆	
Т. А. Гевел, С. И. Жук, Н. М. Леонова, А. М. Леонова, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков	350
К вопросу о величине межфазной энергии на границе твердое тело—расплав в сингулярных точках	
М. П. Дохов	362
Изучение механизма электрохимического восстановления ионов диспрозия(III) на инертном и активном электродах в расплавленном хлориде цезия	
А. В. Новоселова, В. В. Смоленский, А. Л. Бове	373
Термодинамическое моделирование фьюмингования шлаков медной плавки	
А. С. Вусихис, Л. И. Леонтьев, С. В. Сергеева	384
Поверхностные свойства и молярные объемы расплавов таллий-свинец-висмут	
Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, З. И. Дадашева	395
Локальная структура расплава фторида лития. І. Расчет трехчастичных и радиальных функций распределения методами <i>ab initio</i> и классической молекулярной динамики	
Д. О. Закирьянов, М. А. Кобелев, Н. К. Ткачев	408
Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и фторида кобальта(II) в термоактивируемом химическом источнике тока	
О. В. Волкова, В. В. Захаров, Е. А. Ильина, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов	418
Электролитическое получение сплавов алюминия в ячейках с малорасходуемым металлическим анодом и смачиваемым катодом	
А. В. Руденко, А. А. Катаев, М. М. Неупокоева, О. Ю. Ткачева	430

Raise an academic (Professor O.A. Esin and Academician of the RAS N.A. Vatolin: teacher and student)	
O. V. Pospelova	333
Volatility of saturated vapor components of molten UCl ₄ – RbCl mixtures A. B. Salyulev, V. Ya. Kudyakov, N. I. Moskalenko	338
Silicon electrodeposition from the KCl–CsCl–K ₂ SiF ₆ melt T. A. Gevel, S. I. Zhuk, N. M. Leonova, A. M. Leonova, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov	350
To the question of the magnitude of the interfacial energy at the solid—melt boundary at singular points <i>M. P. Dokhov</i>	362
Study of the electrochemical reduction mechanism of dysprosium(III) ions on inert and active electrodes in molten caesium chlorideA. V. Novoselova, V. V. Smolenski, A. L. Bovet	373
Thermodynamic modeling of copper melting slag fuming A. S. Vusikhis, L. I. Leont'ev, S. V. Sergeeva	384
Surface properties and molar volumes of thallium-lead-bismuth melts <i>R. Kh. Dadashev, D. Z. Elimkhanov, Z. I. Dadasheva</i>	395
Local structure of molten LiF. I. Calculation of the three-particle and radial distribution functions by the <i>ab initio</i> and classical molecular dynamics methods <i>D. O. Zakiryanov, M. A. Kobelev, N. K. Tkachev</i>	408
Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a heat activated battery	
O. V. Volkova, V. V. Zakharov, E. A. Il'ina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov	418
Electrolytic production of aluminum alloys in cells with low-consumption metal anode and wettable cathode	
A. V. Rudenko, A. A. Kataev, M. M. Neupokoeva, O. Yu. Tkacheva	430

ВОСПИТАТЬ АКАДЕМИКА. (ПРОФЕССОР О.А. ЕСИН И АКАДЕМИК РАН Н.А. ВАТОЛИН: УЧИТЕЛЬ И УЧЕНИК)

© 2022 г. О. В. Поспелова (ведущий документовед научного архива ИМЕТ УрО РАН) DOI: 10.31857/S0235010622040119



Творческая судьба любого исследователя всегда неразрывно связана с личностью его научного руководителя. Ведь именно с учителя, выполняющего роль педагога, воспитателя, наставника, начинается путь ученого в большую научную жизнь. Руководитель формирует будущую направленность профессиональной деятельности своего ученика, влияет на его интеллектуальный, творческий и личностный рост. Он не только несет всю полноту ответственности за уровень его научной подготовки, но прежде всего, является важной составляющей и залогом успешности научного пути ученика, становится для него человеком, оставляющим в его жизни и душе глубокий, неизгладимый след.

В жизни и научной судьбе академика РАН Н.А. Ватолина Учителем и Ученым с большой буквы стал Олег Алексеевич Есин (1904–1979) – Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, лауреат Государственной премии СССР, премии им. академика А.Н. Баха, кавалер орденов Трудового Красного Знамени им. Ленина, доктор технических наук, профессор, выдающийся специалист в области теоретической электрохимии, физической химии металлургических процессов и основоположник уральской школы металлургов-физикохимиков.

Первое знакомство Н.А. Ватолина с профессором О.А. Есиным состоялось в его студенческие годы, во время учебы в Уральском политехническом институте им. С.М. Кирова в период с 1944 по 1949 гг. В то время Олег Алексеевич Есин уже был достаточно авторитетным ученым в области электрохимии водных растворов и гидрометаллургии, автором ряда исследований и научных работ по теории совместного разряда ионов, кинетике электродных процессов и дискретному строению двойного электрохимического слоя. Он был автором более 60 научных публикаций и трех монографий, имел опыт научной стажировки в Институте электрохимии и физической химии Саксонской Высшей Технической школы в г. Дрездене, которую проходил с 1929 по 1930 гг. под руководством известного немецкого ученого-электрохимика Эриха Мюллера.

Вся научная и педагогическая деятельность О.А. Есина была связана с Уральским политехническим институтом им. С.М. Кирова, в котором он, будучи кандидатом технических наук (1938), профессором (1934), с 1943 г. заведовал кафедрой теории металлургических процессов, а в период с 1945 по 1947 гг. занимал должность заместителя директора института по научной и учебной работе. Помимо научно-организационной работы, профессор О.А. Есин выполнял педагогическую работу и читал курсы лекций по теоретической электрохимии и физической химии. Обладая ярким талантом лектора и замечательными ораторскими способностями, профессор О.А. Есин читал своим слушателям блестящие лекции, отличавшиеся глубиной, содержательностью, доступностью материала, подкрепленные результатами теоретических и прикладных исследований.

В годы обучения в Уральском политехническом институте Н.А. Ватолина с профессором О.А. Есиным ничего особенно не связывало и его знакомство с этим ученым носило скорее теоретический и заочный характер. В студенческой зачетной книжке будущего академика не стоит подпись профессора О.А. Есина о сдаче какого-либо экзамена или зачета, да и сам профессор вряд ли тогда выделял на металлургическом факультете молодого Николая Ватолина из общего потока студентов. Но, вполне возможно, что в то время, профессор О.А. Есин, являясь одним из ярких ученых и преподавателей металлургического факультета политехнического института, очаровал будущего академика обаянием и неординарностью своей личности.

Судьба сведет их немного позднее, летом 1950 г., и уже не в Уральском политехническом институте, а в стенах Института химии и металлургии Уральского филиала Академии наук СССР. С 1943 г. профессор О.А. Есин работал в этом институте по совместительству в должности старшего научного сотрудника лаборатории металлургических процессов черных металлов. В 1948 г. при этой лаборатории создал группу, занимавшуюся экспериментальными исследованиями физико-химических свойств и структуры металлических и шлаковых расплавов. Это было связано с началом его нового этапа научных интересов и исследований, связанных с изучением физико-химических основ взаимодействия металлов со шлаками в расплавленном состоянии, применением законов электрохимии к раскрытию природы расплавленных шлаков и оксидных расплавов.

Профессор О.А. Есин при Институте осуществлял набор будущих исследователей в аспирантуру и инженер Центральной лаборатории Уралмашзавода Н.А. Ватолин встретился с Олегом Алексеевичем, чтобы обсудить возможность поступления. Он пришел к своему будущему научному руководителю не только, как выпускник Уральского политехнического института, имеющий опыт работы на производстве и решения технических вопросов выплавки качественной стали, но, прежде всего, как пытливый и настойчивый человек, имевший большое стремление к науке и желавший сосредоточить все свои силы и интересы на научной работе. Профессор О.А. Есин выразил свою поддержку, готовность взять под свою опеку нового ученика и Н.А. Ватолин стал усердно готовиться к сдаче вступительных экзаменов для поступления в аспирантуру. В сентябре 1950 г. он с отличием сдает экзамен по дисциплине специальности "теория металлургических процессов", успешно ответив на вопросы членов комиссии о механизме высокотемпературного окисления железа и природе жидких шлаков. Председателем экзаменационной комиссии был профессор О.А. Есин. Поставив своему будущему ученику общую оценку "отлично", он решил его научную судьбу и с 01 октября 1950 г. Н.А. Ватолин приказом директора Института химии и металлургии УФАН СССР, профессора В.В. Михайлова был зачислен в аспирантуру. В течении двух последующих месяцев Николаю Анатольевичу пришлось бороться за свое право заниматься наукой и учиться именно в очной аспирантуре. Добившись увольнения с Уралмашзавода через суд, он перевернул в другое русло свою последующую жизнь, навсегда связав ее с научной деятельностью.

Начало его аспирантской жизни проходило вполне успешно. Профессор О.А. Есин предложил своему ученику интересную экспериментальную тему диссертационного исследования, связанную с изучением физико-химических свойств жидкого черного металла методом электродвижущих сил. Тема диссертации была в русле научной работы, возглавляемых О.А. Есиным кафедры в Уральском политехническом институте и группы при лаборатории металлургических процессов черных металлов Института химии и металлургии УФАН СССР. Тем самым профессор О.А. Есин пробудил в своем ученике интерес к своей научной проблематике и аспирант Н.А. Ватолин стал постепенно осваиваться в поле научных интересов своего руководителя. Основательно изучал источники и публикации, имеющие отношение к теме исследования, изучал всю необходимую для успешной научной работы литературу, в том числе зарубежную. В первый год учебы проводил первые измерения и опыты на экспериментальных установках и обрабатывал полученные данные, делал наброски плана будущей диссертации, составлял рефераты и выступал с докладами на лабораторных семинарах, с увлечением слушал лекции руководителя по химической термодинамике и ионной теории шлаков. Профессор О.А. Есин относился к своему ученику очень заботливо, внимательно, с большой теплотой, щедро делился с ним своими идеями и видел его большой творческий потенциал. Помогал спланировать эксперимент и длительно обсуждал с ним полученные результаты, подробно читал его тексты, вносил необходимые исправления, учил лаконично излагать мысль. В то же время давал возможность самостоятельно делать научные выводы, тем самым пробуждая в аспиранте Н.А. Ватолине ученого и давая почувствовать вкус таинства исследования.

Первые научные публикации академика Н.А. Ватолина были подготовлены в период его обучения в аспирантуре и в соавторстве с профессором О.А. Есиным. Первая статья "Изучение жидких железо-фосфористых сплавов методом электродвижущих сил" была опубликована в 1952 г. в научном журнале "Доклады Академии наук СССР", вторая – "Изучение свойств жидких железохромистых сплавов методом электродвижущих сил" в 1953 г. в журнале "Известия Академии наук СССР". Обе статьи были представлены для публикации вице-президентом АН СССР, академиком И.П. Бардиным и именно в них была отражена экспериментальная часть диссертационной работы аспиранта Н.А. Ватолина, связанная с изучением при помощи метода электродвижущих сил свойств жидких сплавов железа с различными химическими элементами и их активности при растворении в железе. Увлеченность темой исследования, упорство и трудолюбие позволили Н.А. Ватолину подготовить диссертацию в срок, предусмотренный планом аспирантской подготовки. В октябре 1953 г. Н.А. Ватолин завершил обучение в аспирантуре и представил свою диссертационную работу для обсуждения на заседании Ученого совета Института химии и металлургии УФАН СССР, а в апреле 1954 г. на заседании Ученого совета Уральского политехнического института им. С.М. Кирова уже состоялась успешная защита его диссертации на тему: "Изучение физико-химических свойств жидких ферросплавов методом электродвижущих сил", что позволило присудить ему ученую степень кандидата технических наук.

Годы обучения Н.А. Ватолина в аспирантуре под руководством О.А. Есина положили начало тесному творческому сотрудничеству этих двух ученых. Профессор О.А. Есин сумел настолько его увлечь в сферу своих профессиональных интересов, что изучению строения, структуры и свойств металлургических расплавов, жидких металлических и оксидных систем академик Н.А. Ватолин посвятил всю свою научную деятельность. На базе группы, созданной профессором О.А. Есиным в 1962 г. в Институте металлургических расплавов, в 1963 г. была образована лаборатория физической химии металлургических расплавов, в 1963 г. была создана лаборатория фазового состава. В этих научных подразделениях Н.А. Ватолин совместно с другими учениками О.А. Есина – Б.М. Лепинских и Э.А. Пастуховым изучал строение и физико-химические свойства жидких металлов, сплавов и шлаков с целью выявления их структурных и термодинамических особенностей при высоких температурах, исследования их структурно-чувствительных свойств.

О.А. Есин и Н.А. Ватолин относились к друг другу с глубочайшим уважением и истинной дружеской доверительностью. Их объединяла не только общность научных интересов, но и жизненных принципов и черт характера. Оба были неутомимыми тружениками, организованными людьми, придерживающимися четкого распорядка дня, общительными и остроумными собеседниками, любили шутку и хороший анекдот. Н.А. Ватолин считал своего Учителя близким другом и мог обратиться к нему за помощью по самым разным вопросам, получая поддержку и нужный совет. Оба любили ходить в лес и собирать грибы. Во время совместных пеших прогулок вели длительные беседы на самые разнообразные темы. Став авторитетным ученым, Н.А. Ватолин не забывал своего учителя. Когда в 1969 г. О.А. Есин уволился из Уральского политехнического института в связи с выходом на пенсию, то по приглашению директора Института металлургии УНЦ АН СССР, члена-корреспондента АН СССР Н.А. Ватолина в январе 1971 г. был принят на должность старшего научного сотрудника в руководимую его учеником лабораторию фазового состава, в которой проработал до конца своей жизни. Профессор О.А. Есин являлся научным консультантом Института, оказывал поллержку и помошь в проведении исследований в области физической химии металлургических расплавов. В соавторстве со своим учителем академик Н.А. Ватолин опубликовал около 90 научных статей. Последней их совместной работой является монография "Межчастичное взаимодействие в жидких металлах", вышедшая в 1979 г. в год скоропостижной кончины профессора О.А. Есина. До последних дней своей жизни академик РАН Н.А. Ватолин бережно хранил оттиски статей, подаренные ему его учителем с дарственными надписями, начинавшимися словами: "Глубокоуважаемому Николаю Анатольевичу Ватолину от О. Есина". В его директорском кабинете всегда висела фотография О.А. Есина в деревянной раме под стеклом, как своеобразная дань памяти благодарного ученика своему учителю. Академик РАН Н.А. Ватолин гордился, что являлся одним из его многочисленных учеников, был благодарен судьбе за то, что подарила ему общение с таким замечательным и талантливым человеком, и с удовольствием делился своими воспоминаниями о своем учителе.

Святой долг каждого ученика помнить своего учителя. Николай Анатольевич Ватолин заботился о сохранении памяти об О.А. Есине и продолжения его научных идей. Еще при жизни профессора О.А. Есина в 1974 г. в связи с его 70-летием организовал первую Всесоюзную конференцию "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (МиШР), которая успешно проводилась на протяжении более сорока лет в стенах Института металлургии УрО РАН. В 2004 г. академик РАН Н.А. Ватолин провел конференцию МИШР, посвятив ее 100-летию со дня рождения своего учителя. В 1987 г. организовал издание специализированного журнала "Расплавы", создал в Институте металлургии УрО РАН научную школу "Экспериментальные и теоретические исследования структуры и физико-химических свойств металлических и оксидных расплавов". Профессор О.А. Есин прожил насыщенную большими делами жизнь. Опубликовал свыше 500 научных статей и девять монографий, подготовил около 90 учеников, из них 20 являются докторами наук, среди которых двое стали членами-корреспондентами АН СССР (П.В. Гельд) и РАН (Э.А. Пастухов). И только единственный его ученик — Николай Анатольевич Ватолин был удостоен звания академика РАН. Профессору О.А. Есину не довелось узнать, что в 1981 г. его ученик был избран академиком АН СССР, а в 1982 г. получил свою первую Государственную премию СССР, разделив ее с учителем, присужденной ему посмертно, и учениками Олега Алексеевича за цикл работ "Исследование строения, свойств и взаимодействия металлургических расплавов". Учитель не смог увидеть и разделить с учеником радость его научных побед, но он смог выполнить свою самую главную задачу — воспитать не только ученого, достигшего больших научных высот и мирового признания, а прежде всего исследователя, преданного науке, как главному делу своей жизни, творчески развившего идеи своего учителя, достойно продолжившим его дело и сохранив в своем сердце благодарную память о нем.

УДК [546.791.4'131:546.311'131]:66.048

ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ UCl₄-RbCl

© 2022 г. А. Б. Салюлев^{а, *}, В. Я. Кудяков^b, Н. И. Москаленко^a

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bРедакция журнала "Расплавы", Екатеринбург, Россия *e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 12.12.2021 г. После доработки 28.12.2021 г. Принята к публикации 11.01.2022 г.

Методом потока измерены впервые летучести UCl₄ и RbCl из их расплавленных смесей, содержащих 2.0, 5.0, 12.3, 25.2, 32.6 и 48.8 мол. % UCl₄, в интервале температур 890-1200 К. Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в паровой фазе, наряду с мономерами UCl₄, RbCl и димерами Rb₂Cl₂, в соизмеримых количествах двойных соединений наиболее вероятного состава RbUCl₅. Показано, что при варьировании температуры и концентрации расплавленных смесей UCl₄-RbCl, имеющих значительные отрицательные отклонения от идеального поведения, летучесть тетрахлорида урана может изменяться на несколько порядков своей величины. Обсуждены закономерности изменения летучести тетрахлорида урана из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов. Экспериментальные факты, установленные нами ранее и в настоящей работе, свидетельствуют о том, что в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов ионы U⁴⁺ входят в состав комплексных анионных группировок, прочность которых возрастает при понижении концентрации ионов урана в растворах и уменьшении контрполяризующего воздействия на них со стороны щелочных катионов при переходе от LiCl к CsCl. Это приводит к понижению летучести UCl₄ в том же направлении. Наблюдается практически линейное изменение $\lg f_{\text{UCL}}$ в зависимости от обратного радиуса (ионного момента) щелочных катионов.

Ключевые слова: испарение, летучесть, давление паров, расплавленные соли, RbCl, UCl₄

DOI: 10.31857/S0235010622040090

ВВЕДЕНИЕ

При организации процессов получения металлического урана высокотемпературными методами и регенерации отработанного ядерного топлива на его основе необходимо знать летучести компонентов насыщенных паров расплавленных солевых смесей, содержащих соединения урана, в частности, его тетрахлорид. Летучесть, характеризующая переход того или иного компонента расплавленных смесей в паровую фазу в виде всех присущих ему газообразных соединений (например, UCl₄, MUCl₅ в случае тетрахлорида урана – наиболее ценного и легколетучего компонента расплавов UCl₄– MCl, где М – щелочной металл), является важным параметром высокотемпературных процессов. С ней, в частности, связаны возможные потери компонентов солевых расплавов в результате испарения. Наряду с практической значимостью, изучение летучестей может дать ценную информацию относительно взаимодействия солевых компонентов как в жидкой, так и в паровой фазах. Ранее нами впервые была измерена летучесть компонентов расплавленных смесей UCl_4 —CsCl и UCl_4 —LiCl [1], UCl_4 —(NaCl–KCl, 1 : 1) [2], а также UCl_4 —KCl и UCl_4 —NaCl [3]. С целью выявления и уточнения закономерностей ее изменения у расплавов различного состава мы измерили дополнительно летучесть компонентов и химический состав паров для расплавленных смесей UCl_4 —RbCl в широких интервалах температур и концентраций. В литературе таких данных нет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорид рубидия марки "х. ч.", тщательно осушенный [2]. Безводный тетрахлорид урана (с атомным отношением Cl/U ~ 3.95, по данным химического анализа) синтезировали хлорированием двуокиси урана тетрахлоридом углерода марки "ос. ч." с последующей многократной дистилляцией полученного продукта [4–6]. Соли, взятые в требуемых соотношениях, сплавляли в кварцевых пробирках в инертной атмосфере. Подробнее методика подготовки солей была описана ранее [2].

Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl₄–RbCl определяли методом переноса [7] с помощью кварцевого измерительного прибора по отработанной методике [1, 2, 8, 9]. Измерения проводили в условиях, обеспечивающих термодинамическое равновесие между расплавленной солевой и паровой фазами и незначительный (не более 0.3-0.5%) вклад диффузионной составляющей в общий перенос паров из испарителя в конденсатор прибора [2, 7–10].

Для опытов брали достаточно большие навески плавов солей (по 20–40 г). Изменение их состава из-за частичного испарения компонентов при проведении экспериментов не превышало 0.2%. В качестве газа-носителя использовали очищенный гелий марки "ос. ч." Ячейки с солями нагревали в электропечи сопротивления, снабженной массивным металлическим блоком. Температуру расплава, фиксируемую Pt/Pt–Rh термопарой, поддерживали постоянной при заданных значениях в пределах ± 1 К. Собранные конденсаты паров смывали бидистиллированной водой и анализировали на содержание урана и рубидия. Уран находили весовым или фотоколориметрическим методом с арсеназо III, щелочной металл – по атомно-абсорбционным спектрам на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, США. Ошибки определения урана и рубидия, в зависимости от их содержания в конденсатах паров и применявшегося метода анализа, составляли от 2 до 10%.

Более подробное описание конструкции измерительной ячейки, методики проведения опытов и определения состава возгонов паров дано в работах [1, 2, 8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что для всех расплавленных смесей UCl₄–RbCl содержание тетрахлорида урана в насыщенных парах повышается с ростом температуры и концентрации UCl₄ в расплаве (рис. 1).

Изменение состава паровой фазы с составом солевых расплавов показано на рис. 2 в виде изотерм для 973, 1073 и 1173 К. Здесь же приведена изотерма для 1073 К, построенная в предположении идеального поведения расплавленных смесей UCl₄–RbCl (кривая 4) с учетом литературных данных по давлению насыщенных паров над чистыми жидкими RbCl [11, 12] и UCl₄ [5, 13]. Видно, что расплавленные смеси UCl₄–RbCl значительно отклоняются от идеального поведения (тем в большей степени, чем ниже температура) в сторону меньших летучестей тетрахлорида урана, очевидно, из-за его комплексообразования в расплавах. Рассматриваемые расплавленные смеси, содержащие менее 27–36 мол. % UCl₄, в интервале температур 973–1173 К при длительной неизотермической выдержке будут обогащаться тетрахлоридом урана (см. рис. 2) несмотря на то, что последний является самым легколетучим индивидуальным компо-



Рис. 1. Температурная зависимость концентрации UCl₄ в насыщенных парах расплавленных смесей UCl₄– RbCl, содержащих: *I* – 12.3; *2* – 25.2; *3* – 2.0; *4* – 32.6; *5* – 5.0; *6* – 48.8 мол. % UCl₄.

нентом. Напротив, более концентрированные растворы UCl_4 будут при указанных условиях обедняться, а пары обогащаться тетрахлоридом по сравнению с расплавом.

При усиления комплексообразования (упрочнении хлорокомплексов U(IV)) в расплавленных смесях UCl₄—MCl по мере уменьшении температуры и ионного момента щелочных катионов (M⁺) в ряду от Li⁺ к Cs⁺ концентрационная область расплавов, обогащающихся при неизотермических условиях легколетучим тетрахлоридом урана, закономерно расширяется (табл. 1) и, наоборот, сужается при противоположном направлении изменения как температуры, так и ионного момента M⁺. У расплавленных смесей с наименьшим взаимодействием компонентов (UCl₄—NaCl и UCl₄—LiCl) рассматриваемая область концентраций отсутствует: при всех составах жидкая фаза обедняется, а ее пары обогащаются легколетучим компонентом (UCl₄), не достигая все же концентраций, соответствующих идеальному взаимодействию компонентов в системе [1, 3]. Отмеченные зависимости очень важны с практической точки зрения.

Летучесть компонентов расплавленных смесей UCl₄–RbCl как и ранее [1-3, 8-10] была рассчитана по известным соотношениям [2, 7] из экспериментальных данных по



Рис. 2. Изменение концентрации UCl₄ в насыщенных парах в зависимости от состава расплавленных смесей UCl₄—RbCl при 973 (*1*), 1073 (*2*) и 1173 К (*3*); для идеального поведения смесей при 1073 К (*4*).

количеству и элементному составу возгонов, отбираемых в условиях равновесия жидкой и паровой фаз, в предположении, что в паровую фазу из солевого расплава хлориды урана и рубидия переходят только в виде мономерных молекул (UCl₄, RbCl). Найденные таким способом летучести UCl₄ и RbCl меняются с температурой согласно уравнениям вида $\lg f = A - B/T$. Значения постоянных *A* и *B*, определенных из экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2 с указанием среднеквадратичного разброса экспериментальных точек, Δ .

Известно, что в парах реальных солевых систем могут присутствовать, наряду с мономерными и димерными (например, UCl₄, RbCl, Rb₂Cl₂), незначительными количествами полимерных молекул (например, Rb₃Cl₃, Rb₄Cl₄ и т.п.) также смешанные соединения (например, RbUCl₅) [5–7, 11–17]. Тем не менее рассчитанные нами летучести компонентов очень полезны на практике, поскольку они характеризуют суммарную способность каждого компонента расплавленных смесей – хлоридов урана или рубидия переходить в паровую фазу независимо от того, в виде каких молекулярных форм

Смесь	UCl ₄ –0	CsCl [1]	UCl ₄ - эта р	-RbCl абота	UCl ₄ –KCl [3]		UCl ₄ -(KCl-NaCl, 1 : 1) [2]	
<i>Т</i> , К	973	1173	973	1173	973	1173	973	1173
[UCl ₄], мол. %	40	35	36	27	31	23	27	17

Таблица 1. Составы расплавленных смесей UCl₄ с хлоридами щелочных металлов с одинаковой концентрацией тетрахлорида урана в расплаве и в насыщенных парах*

* У расплавленных смесей UCl₄-NaCl [3] и UCl₄-LiCl [1] при всех температурах и концентрациях пар обогащен легколетучим тетрахлоридом урана.

		<i>n*</i>	$\lg f^{**} = A - B/T \pm \Delta \ [\Pi a]$						
[UCl ₄], мол. %	<i>Т</i> , К			UCl ₄		RbCl			
			Α	В	Δ	A	В	Δ	
2.0	950-1200	14	10.9	13100	0.07	11.4	9800	0.02	
5.0	990-1170	10	11.4	13 200	0.03	11.4	9800	0.02	
12.3	950-1160	10	11.7	12700	0.03	11.5	10100	0.02	
25.2	900-1150	11	12.0	11900	0.01	10.7	9500	0.01	
32.6	890-1150	12	11.9	11 100	0.02	9.2	8000	0.03	
48.8	890-1100	12	12.2	8800	0.01	9.9	7400	0.03	

Таблица 2. Коэффициенты уравнений температурной зависимости летучестей компонентов расплавленных смесей UCl₄-RbCl разных концентраций

* Количество экспериментальных точек.

** По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией UCl₄ тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ($P_{RbUCl_5} > P_{UCl_4}$), а хлорид рубидия – в виде мономеров ($P_{RbCl} > P_{Rb_2Cl_2} > P_{Rb_2Cl_2} > P_{RbUCl_5}$). У расплавов с высокой концентрацией UCl₄ вклад различных молекулярных форм в летучесть компонентов расплава значительно изменяется ($P_{UCl_4} > P_{RbUCl_5}$; $P_{RbUCl_5} > P_{Rb_5Cl_2}$).

он испаряется, а также оценивать относительную улетучиваемость различных компонентов в случае сложных смесей [2, 7].

Летучесть тетрахлорида урана увеличиваются при повышении температуры и его концентрации в расплавленных смесях UCl₄-RbCl (рис. 3). При концентрациях свыше 33-38 мол. % UCl₄ и температурах 973-1173 К она становится больше летучести RbCl. Летучесть же хлорида рубидия, которая также возрастает с температурой, при понижении его концентрации в жидкой фазе сначала медленно уменьшается, достигая своего минимума у расплавов с 73-67 мол. % RbCl, после чего, наоборот, начинает возрастать и у расплавов со своей минимальной концентрацией (51.2 мол. %) уже заметно превышает летучесть расплава индивидуального хлорида рубидия (рис. 3). Такой же тип концентрационных зависимостей летучестей хлоридов щелочных металлов наблюдался нами ранее для родственных расплавленных смесей UCl₄-MCl (M = Cs, K, Na, Li и NaCl-KCl) [1–3] и ThCl₄-MCl (M = Cs, Rb, K, Na, Li) [18]. Аномальный концентрационный ход изменения f_{MCI} для упомянутых расплавов был связан с преимущественным испарением хлоридов щелочных металлов не только в виде мономеров и димеров MCl и M_2 Cl₂, но и в составе их двойных соединений с соответствующим более летучим тетрахлоридом. Из последних, согласно литературным сведениям [15] и результатам наших исследований [1–3, 18], преобладают комплексы типа MUCl₅ и MThCl₅. Таким образом:

$$f_{\rm MCl} = P_{\rm MCl} + 2P_{\rm M_2Cl_2} + P_{\rm MUCl_5},\tag{1}$$

$$f_{\rm UCl_4} = P_{\rm MUCl_5} + P_{\rm UCl_4},\tag{2}$$

где f — летучесть, а P — парциальное давление соответствующего компонента или молекулярных форм частиц пара.

Вклад газообразных комплексов $RbUCl_5$ в летучесть хлорида рубидия становится заметным, начиная с 27–33 мол. % UCl_4 , и становится наибольшим у расплавленных смесей UCl_4 –RbCl с максимальной концентрацией тетрахлорида урана (рис. 3).



Рис. 3. Изотермы летучестей компонентов расплавленных смесей UCl₄–RbCl: *1*, *2*, *4* – RbCl, *3*, *5*, *6* – UCl₄; *1*, *3* – 1173 K, *2*, *5* – 1073 K, *4*, *6* – 973 K.

При варьировании температуры и концентрации расплавленных смесей UCl₄–RbCl летучесть тетрахлорида урана может изменяться на несколько порядков своей величины, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. 3.

Сопоставляя наши экспериментальные данные по летучести тетрахлорида урана из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов (настоящая работа и [1–3]), можно констатировать, что она сильно возрастает с температурой и концентрацией UCl₄ в расплаве, причем тем значительнее, чем крупнее щелочной катион. Так, например, при увеличении температуры с 973 до 1173 К расплавленных смесей UCl₄–LiCl летучесть тетрахлорида повышается приблизительно в 23 и 18 раз для его самых разбавленных (2 мол. %) и концентрированных (50 мол. %) растворов, соответственно, в то время как для расплавленных смесей UCl₄–CsCl при тех же условиях f_{UCl_4} возрастает в 250 и в 28 раз [1]. При повышении содержания UCl₄ в расплавленных смесях UCl₄–LiCl с 2 до 50 мол. % летучесть тетрахлорида повышается примерно в 330 и 260 раз при температурах, соответственно, 973 и 1173 К, в то время как у расплавленных смесей UCl₄–CsCl при тех же условиях она возрастает в 180000 и в 20000 раз [1]. При неизменных концентрации и температуре летучесть тетрахлорида урана из расплавленных смесей резко понижается с уменьшением ионного момента

[UCl ₄], мол. %	2.0	5.0	12.3	25.2	32.6	48.8			
Т, К	$f_{ m UCl_4},$ Па								
973	$2.73 \cdot 10^{-3}$	$6.82 \cdot 10^{-3}$	$4.44 \cdot 10^{-2}$	$5.89 \cdot 10^{-1}$	3.10	$1.43 \cdot 10^3$			
1073	$4.91 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$7.31 \cdot 10^{-1}$	8.12	$3.59 \cdot 10^1$	$9.97 \cdot 10^{3}$			
1173	$5.40 \cdot 10^{-1}$	1.40	7.47	7.16 · 10 ¹	$2.74 \cdot 10^2$	4.99 · 10 ⁴			

Таблица 3. Летучесть* тетрахлорида урана ($f_{\rm UCL}$) из расплавленных смесей UCl₄–RbCl

* По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией UCl₄ тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ($P_{\text{RbUCl}_5} > P_{\text{UCl}_4}$), а из высококонцентрированных — в составе простых молекул ($P_{\text{UCl}_4} > P_{\text{RbUCl}_5}$).

щелочных катионов от Li⁺ к Cs⁺ (рис. 4): приблизительно в 3700–340 раз для разбавленных (2 мол. %) и в 6.8–4.3 раза для концентрированных (50 мол. %) растворов UCl₄ при 973–1173 К. Наибольшие изменения в летучести тетрахлорида урана для рассматриваемых переходов фиксируются при минимальных температурах и концентрациях UCl₄ в расплавах, а также для его расплавленных смесей с наиболее крупными щелочными катионами (Rb⁺, Cs⁺).

Летучесть тетрахлорида урана из его расплавленных смесей с хлоридами шелочных металлов, определенная в настоящей и наших других работах [1–3], показана на рис. 4 для растворов нескольких концентраций при 1073 К в зависимости от ионных моментов шелочных катионов (обратных величин их эффективных ионных радиусов по Шеннону [19]). Эти зависимости, например, для растворов с 2, 12, 25 и 50 мол. % UCl₄ при указанной температуре, можно аппроксимировать соответствующими уравнениями, рассчитанными методом наименьших квадратов:

lg
$$f = -4.04 + 0.451/r_{M^+}$$
 (2 мол. %, $R^2 = 0.98$),
lg $f = -2.94 + 0.431/r_{M^+}$ (12 мол. %, $R^2 = 0.99$),
lg $f = -1.67 + 0.380/r_{M^+}$ (25 мол. %, $R^2 = 0.99$),
lg $f = 3.27 + 0.069/r_{M^+}$ (50 мол. %, $R^2 = 0.36$).

Здесь f – летучесть UCl₄, Па; r_{M^+} – эффективный ионный радиус соответствующего щелочного катиона соли-растворителя по Шеннону, нм; R^2 – коэффициент детерминации, характеризующий достоверность аппроксимации.

За исключением самого концентрированного раствора наблюдается практически линейное (с высоким коэффициентом R^2) изменение $f_{\rm UCl_4}$ от $1/r_{\rm M^+}$, также как это было установлено для термодинамических функций галогенидов различных поливалентных металлов [18, 20–22]. С помощью найденных зависимостей, по-видимому, можно оценивать летучесть тетрахлорида урана из его экспериментально еще не исследованных растворов в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов, используя в качестве эффективного ионного радиуса катиона соли-растворителя среднеарифмети-



Рис. 4. Летучесть тетрахлорида урана при 1073 К из его расплавленных смесей с CsCl, KCl, (NaCl–KCl, 1 : 1), NaCl, LiCl [1–3] и с RbCl при различных концентрациях UCl₄.

ческое значение радиусов разных щелочных катионов, также как это уже делось ранее, например в [2, 20, 22].

Таким образом, четырехвалентный уран, как и многие другие химические элементы с высокой валентностью, в расплавленных хлоридах щелочных металлов выступает в качестве мощного комплексообразователя, поэтому его растворение сопровождается существенными перегруппировками связей частиц, приводящих к образованию прочных комплексных анионов типа UCl_7^{3-} и UCl_6^{2-} в разбавленных растворах, полимерных $U_2Cl_{10}^{2-}$ и $U_3Cl_{14}^{2-}$ – в концентрированных [23]. Отметим, что комплексные ионы тех же стехиометрических составов были зафиксированы с помощью спектроскопии КРС в расплавленных смесях родственных систем ThCl₄—MCl (M = Cs–Li) [24]. Комплексообразование проявляется в резком понижении летучести компонентов расплавленных смесей, в результате чего не только UCl₄, но и такие летучие соединения, как ThCl₄, TiCl₄, HfCl₄, GaCl₃, AlCl₃, TaCl₅, UCl₄ [7, 12, 15, 18, 21, 22, 25, 26] удерживаются в расплавах даже при высоких температурах.

Прочность комплексных анионов, образуемых четырехвалентным ураном, должна возрастать при понижении его концентрации в исследованных нами расплавленных смесях ([1–3], эта работа) и контрполяризующего воздействия щелочных катионов в ряду от Li⁺ к Cs⁺ на анионы хлора, входящие состав хлорокомплексных группировок. Это должно приводить к понижению летучести UCl₄, наиболее значительному – в области с наиболее сильным комплексообразованием UCl₄ – в его разбавленных растворах (с 2–5 мол. %) в расплавленных смесях [2, 20], что и наблюдается экспериментально (табл. 3, рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены в широком интервале температур летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl₄–RbCl, содержащих 2–48.8 мол. % UCl₄. Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в них летучих комплексных соединений наиболее вероятного состава RbUCl₅.

С учетом наших ранее проведенных исследований рассмотрены закономерности изменения летучести тетрахлорида урана из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов. В частности установлено, что она сильно (на несколько порядков своей величины) возрастает с температурой и концентрацией UCl₄ в расплаве. При неизменных концентрации и температуре летучесть тетрахлорида урана из расплавленных смесей резко понижается с уменьшением ионного момента щелочных катионов солей-растворителей от Li⁺ к Cs⁺. Наибольшие изменения в летучести тетрахлорида урана для рассматриваемых переходов фиксируются при минимальных температурах и концентрациях UCl₄ в расплавах, а также для его расплавленных сме-

сей с наиболее крупными щелочными катионами (Rb⁺, Cs⁺).

Обсуждена корреляция между летучестью тетрахлорида урана и прочностью образуемых им комплексных хлоридных анионов в расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов различного состава.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Салюлев А.Б., Комаров В.Е., Посохин Ю.В., Афоничкин В.К. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl₄-CsCl и UCl₄-LiCl // Радиохимия. 1979. **21**. № 1. С. 18-21.
- Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Volatilities of the components of the saturated vapors of UCl₄ solutions in a molten equimolar NaCl–KCl mixture // Russ. Metallurgy. 2021. № 8. P. 992–997.
- 3. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Москаленко Н.И. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl₄−KCl и UCl₄−NaCl // Расплавы. 2021. № 5. С. 533–542.
- 4. Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // J. Nucl. Sci. and Technol. 1971. **8**. № 9. P. 498–502.
- 5. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. New York, London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
- 6. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
- 7. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970.
- 8. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Худоложкин В.Н., Шерстобитова И.А. Летучести компонентов расплавленных смесей KCl−ThCl₄ // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. № 18. С. 33–40.
- 9. Смирнов М.В., Худоложкин В.Н., Кудяков В.Я., Шерстобитова И.А. Летучесть и активность ThCl₄ и CsCl в их расплавленных смесях // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. № 20. С. 27–32.
- 10. Салюлев А.Б. Давление насыщенных паров и термодинамика растворов тетрахлорида гафния в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их бинарных смесях. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1981.
- 11. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
- 12. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // Успехи термодинамики расплавов: материалы Всесоюзного семинара. Краснодар: Краснодар. политехн. ин-т, 1976. С. 25–84.
- Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // J. Chem. Thermodynamics. 1978. 10. P. 129–134.
- 14. Motalov V.B., Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Molecular and ionic associates in vapor over rubidium chloride // Russ. J. Phys. Chem. 2001. **75**. № 9. P. 1407–1412.

- 15. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе. Дисс. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург, 2018.
- Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. 407. № 3. P. 327–344.
- 17. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of ThCI₄ and UCI₄ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 23. P. 819–826.
- Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of ThCl₄ solutions in molten alkali chlorides // Electrochim. Acta. 1984. 29. № 1. P. 63–68.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. A32. P. 751–767.
- 20. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
- Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of GaCl₃ and alkali metal chlorides // Radiochemistry. 2004. 46. № 4. P. 343–347.
- 22. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984.
 29. № 8. P. 1087–1100.
- 23. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n−NaCl (n = 3, 4) molten salts // ACS Appl. Energy Mater. 2019. 2. № 3. P. 2122–2128.
- 24. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 20. P. 3541–3548.
- Linga H. Vapour pressure of basic alkali chloride–aluminium chloride melts // Thesis. Trondheim, 1979.
- 26. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // Canad. Metallurg. Quart. 1969. 8. № 2. P. 151–156.

VOLATILITY OF SATURATED VAPOR COMPONENTS OF MOLTEN UCl₄-RbCI MIXTURES

A. B. Salyulev¹, V. Ya. Kudyakov², N. I. Moskalenko¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Editorial office of the journal "Rasplavy", Yekaterinburg, Russia

For the first time, the volatilities of UCl₄ and RbCl from their molten mixtures containing 2.0, 5.0, 12.3, 25.2, 32.6, and 48.8 mol. % UCl₄ have been measured in the temperature range 890–1200 K using the transpiration technique. The chemical composition of the saturated vapors is determined. The commensurate amounts of double compounds of the presumably RbUCl₅ composition are found to be present in the vapor phase along with UCl₄ and RbCl monomers and Rb₂Cl₂ dimmers. The molten mixtures are found to exhibit the significant negative deviations from ideal behavior. It is shown that the variation of temperature and concentration of molten UCl₄–RbCl mixtures can to change the volatility of uranium tetrachloride by several orders of magnitude. The regularities in the change in the uranium tetrachloride volatility from its molten mixtures with various alkali metal chlorides are discussed. The experimental data obtained by us earlier and in this work indicate that, in the medium of molten alkali metal chlorides, U⁴⁺ ions are part of complex anion groups, the strength of which increases with decreasing uranium ion concentration in solutions or decreasing counterpolarizing effect of alkaline cations on the anion groups during transition from LiCl to CsCl. This leads to a decrease in the volatility of UCl₄ in the same direction.

The change in $\lg f_{UCl_4}$ as a function of the inverse radius (ionic moment) of the alkaline cation is almost linear.

Keywords: evaporation, volatility, vapor pressure, molten salts, RbCl, UCl₄

REFERENCES

- Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B., Komarov V.E., Posokhin Yu.V., Afonichkin V.K. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey UCl₄-CsCl i UCl₄-LiCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures UCl₄-CsCl and UCl₄-LiCl] // Radiokhimiya. 1979. 21. № 1. P. 18-21. [In Russian].
- Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Volatilities of the components of the saturated vapors of UCl₄ solutions in a molten equimolar NaCl–KCl mixture // Russ. Metallurgy. 2021. № 8. P. 992–997.
- 3. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey UCl₄-KCl i UCl₄-NaCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures UCl₄-KCl and UCl₄-NaCl] // Rasplavy. 2021. № 5. P. 533-542. [In Russian].
- 4. Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // J. Nucl. Sci. and Technol. 1971. 8. № 9. P. 498–502.
- 5. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
- 6. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
- Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya. 1970. [In Russian].
- 8. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Khudolozhkin V.N., Sherstobitova I.A. Letuchesti komponentov rasplavlennykh smesey KCl–ThCl₄ [Volatility of the components of molten mixtures KCl–ThCl₄] // Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR. 1972. № 18. P. 33–40. [In Russian].
- Smirnov M.V., Khudolozhkin V.N., Kudyakov V.Ya., Sherstobitova I.A. Letuchest' i aktivnost' ThCl₄ i CsCl v ikh rasplavlennykh smesyakh [Volatility and activity of ThCl₄ and CsCl in their molten mixtures] // Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR. 1973. № 20. P. 27–32. [In Russian].
- 10. Salyulev A.B. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamika rastvorov tetrakhlorida gafniya v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov i ikh binarnykh smesyakh [Saturated vapor pressure and thermodynamics of hafnium tetrachloride solutions in molten alkali metal chlorides and their binary mixtures] // Dis. ... kand. khim. nauk. Sverdlovsk, 1981. 172 p. [In Russian].
- 11. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
- Mironov V.L., Burylev B.P. Davleniye nasyshchennogo para individualnykh khloridov i ikh binarnykh smesey [Saturated vapor pressure of individual chlorides and their binary mixtures] // Uspekhi termodinamiki rasplavov: materialy Vsesoyuznogo seminara. Krasnodar: Krasnodar. politekhn. in-t, 1976. P. 25–84. [In Russian].
- Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // J. Chem. Thermodynamics. 1978. 10. P. 129–134.
- 14. Motalov V.B., Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Molecular and ionic associates in vapor over rubidium chloride // Russ. J. Phys. Chem. 2001. **75**. № 9. P. 1407–1412.
- 15. Shugurov S.M. Termicheskaya ustoychivost' neorganicheskikh assotsiatov v gazovoy faze [Thermal stability of inorganic associates in the gas phase] // Dis. ... dokt. khim. nauk. St. Petersburg, 2018. [In Russian].
- Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. 407. № 3. P. 327–344.
- 17. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of ThCI₄ and UCI₄ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 23. P. 819–826.
- 18. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of ThCl₄ solutions in molten alkali chlorides // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. A32. P. 751–767.
- 20. Smirnov M.V. Elektrodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
- Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of GaCl₃ and alkali metal chlorides // Radiochemistry. 2004. 46. № 4. P. 343–347.

- 22. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984.
 29. № 8. P. 1087–1100.
- 23. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n−NaCl (n = 3, 4) molten salts // ACS Appl. Energy Mater. 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
- 24. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 20. P. 3541–3548.
- 25. Linga H. Vapour pressure of basic alkali chloride–aluminium chloride melts // Thesis. Trondheim, 1979.
- 26. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // Canad. Metallurg. Quart. 1969. 8. № 2. P. 151–156.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА КСІ-CsCl-K2SiF6

© 2022 г. Т. А. Гевел^{*a*, *b*, *, С. И. Жук^{*a*, *b*}, Н. М. Леонова^{*a*}, А. М. Леонова^{*a*}, А. В. Суздальцев^{*a*, *b*}, Ю. П. Зайков^{*a*, *b*}}

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия ^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: a.v.suzdaltsev@at.urfu.ru

> Поступила в редакцию 14.01.2022 г. После доработки 28.01.2022 г. Принята к публикации 01.02.2022 г.

Кремний и композиты на его основе широко применяются для создания новых электрохимических устройств преобразования и накопления энергии. В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на разработку способов получения микро- и нано-размерного кремния из расплавленных солей. В связи с этим в данной работе методами циклической хроновольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии изучены базовые закономерности электроосаждения кремния на стеклоуглероде из расплава KCl-CsCl-K₂SiF₆ при температуре 690°C. Показано, что электровосстановление ионов кремния на стеклоуглероде в условиях эксперимента протекает в одну электрохимически обратимую 4-х электронную стадию. Были определены формально-кинетические параметры электровосстановления ионов кремния в условиях нестационарной поляризации. По уравнению Берзинса-Делахея для электрохимически обратимого процесса оценен коэффициент диффузии электроактивных ионов, который составил 2.75 · 10⁻⁵ см²/с. В гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 25 и 50 мА/см² было произведено электроосаждение кремния на стеклоуглероде. В результате были получены осадки волокнистой морфологии со средним диаметром от 0.12 до 0.80 мкм.

Ключевые слова: кремний, волокна, электрохимический анализ, электроосаждение, KCl-CsCl

DOI: 10.31857/S0235010622040041

введение

В последнее время набирает популярность развитие возобновляемых источников энергии, а также безопасных и эффективных энергетических систем нового поколения, соответствующих высоким экологическим стандартам и отвечающих всем требованиям современных технологий производства и использования энергии [1]. Так, в работе [2] предлагается схема, включающая преобразование солнечной энергии в электрическую, накопление и хранение электрической энергии во вторичных источниках тока (литий-ионных аккумуляторах) и своевременное использование сохраненной энергии для производства водорода в электролизерах. На это же указывают активные разработки в области создания новых эффективных фотоэлементов [3, 4], литий-ионных аккумуляторов [5–7] и твердооксидных топливных элементов для производства водорода [8, 9].

Одним из материалов для солнечной энергетики и литий-ионных аккумуляторов является кремний различных морфологий и аллотропных модификаций. На сегодняшний день, кремниевые солнечные панели составляют приблизительно 80% от всех производимых фотоэлектрических преобразователей [4]. Но, представленные на рынке образцы фотоэлементов обладают низкой поглощающей способностью спектра солнечного излучения (не весь спектр и высокая отражающая способность) и относительно высокой стоимостью. Это обусловлено тем, что существующие способы получения кремния для фотоэлементов характеризуются использованием сложного оборудования, необходимостью тщательного контроля параметров процесса нанесения кремния, необходимостью использования реагентов повышенной чистоты, а также высокими потерями кремния [10, 11]. Аналогичными недостатками характеризуются аноды на основе кремния, которые являются перспективной заменой графито-

вым в литий-ионных аккумуляторах [5-7].

Для улучшения и стабилизации эксплуатационных характеристик фотоэлементов и анодов литий-ионных аккумуляторов требуются кремниевые материалы с воспроизводимой морфологией и управляемым содержанием примесей. Перспективными для синтеза кремния с управляемой морфологией и примесным составом являются способы электроосаждения из расплавленных солей, широко исследуемые разными научными школами [6, 12–23]. Авторы [12, 13] установили возможность осаждения кремния из расплава CaCl₂-CaO-SiO₂. Несмотря на использование наиболее дешевого источника кремния (SiO₂) и возможность глубокой очистки используемого расплава от примесей, способ характеризуется необходимостью тщательной очистки гигроскопичного расплава, нестабильностью состава кремнийсодержащих электроактивных ионов (образование силикатов разного стехиометрического состава) и низкими токами электроосаждения кремния. Фторидные и хлоридно-фторидные расплавы [14–18] обладают высокой растворимостью кремнийсодержащих соединений и стабильностью кремния, и высокими токами электроосаждения кремния. Однако дальнейшая работа с полученным осадком затруднена. Недостатками таких систем являются токсичность, повышенная химическая активность и относительная сложность отмывки кремния от остатков расплава. Для получения кремния наиболее оптимальным из исследованных фторидсодержащих расплавов являются водорастворимые системы KCl–KF [19–22], но высокое содержание гигроскопичного KF приводит к повышенной химической активности и необходимости дополнительной очистки расплава от влаги и электроположительных примесей.

В наших предыдущих работах [6, 23] мы начали изучать возможность электроосаждения кремния из альтернативных расплавленных систем с пониженным содержанием фторидов. Так, несмотря на относительно высокую температуру и нестабильность кремнийсодержащих ионов в расплаве $KCl-K_2SiF_6$ при 790°C была показана возможность регулируемого получения осадков кремния.

В данной работе изучены базовые закономерности электроосаждения кремния из системы $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ при температуре 690°С. Система $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ обладает меньшей температурой плавления, что позитивно скажется на устойчивости K_2SiF_6 , обладает меньшим давлением насыщенных паров при рабочей температуре, что существенно снижает унос за счет испарения расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление солей. Для приготовления расплава использовали индивидуальные хлориды KCl и CsCl квалификации XЧ (AO "Гранхим"), которые взвешивали в заданной пропорции, помещали в стеклоуглеродном стакане в герметичную кварцевую реторту и нагревали под вакуумом до температуры 300°C и выдерживали при этой температуре в течение 2-х часов для удаления остатков влаги. После этого смесь нагревали до температуры 860°C в атмосфере очищенного аргона, выдерживали в течение 2-х часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Полученную смесь хранили в сухом герметичном боксе, а непосредственно перед измерениями вместе с необхо-



Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C и скорости развертки потенциала от 0.1 до 1.5 В/с.

димым количеством K_2SiF_6 размещали в стеклоуглеродном тигле экспериментальной установки и нагревали до рабочей температуры. Гексафторсиликат калия предварительно подвергали гидрофторированию путем его поэтапного нагревания до 450°C в смеси с NH_4F [24].

Описание установки. Электрохимические измерения и электролизные испытания проводили в герметичной кварцевой реторте с атмосферой высокочистого аргона при температуре 690°С (рис. 1). Схема экспериментальной установки представлена в работах [6, 21]. Рабочую ячейку в кварцевой реторте помещали в печь сопротивления шахтного типа. Стенки реторты изнутри защищали от фторсодержащих возгонов никелевыми экранами. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым расплавом размещали на дне реторты, которую герметично закрывали фторопластовой крышкой. В крыше были выполнены отверстия с выходными штуцерами, в которых крепили экранированные кварцевыми трубками кремниевый противоэлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Рабочий электрод размещали коаксиально стенкам реторты в шлюзовом устройстве, позволяющем производить оперативную замену электрода после электроосаждения на нем кремния. Дополнительно в крышке были предусмотрены отверстия для термопары, входа–выхода газа. Герметизацию осуществляли при помощи пробок из вакуумной резины, а также стальных и пластиковых хомутов.

Температуру расплава периодически контролировали при помощи термопары *S*-типа, терморегулятора "Варта ТП-703" и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электрохимические измерения. Электрохимические измерения проводили методами циклической хроновольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB и ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). Перед измерением электроды выдерживали в течение 30 мин в расплаве для установления стабильной (в пределах ±5 мВ) разницы потенциалов между рабочим электродом и квазиэлектродом сравнения. С целью определения и компенсации омического па-

дения напряжения в измерительной цепи использовали методы импедансометрии и прерывания тока (I-Interrupt). Электроосаждение кремния проводили в гальваностатическом режиме с контролем величины потенциала катода на полированные стеклоуглеродные пластины с использованием PGSTAT AutoLAB. Анодом служил монокристаллический кремний *n*-типа.

Анализ осадков. По окончании электролизных испытаний осадки поднимали над расплавом, выдерживали в течение 30 мин в защитной атмосфере с целью стекания расплава, после чего охлаждали до комнатной температуры и извлекали из ячейки. С целью удаления остатков электролита полученный осадок вместе с подложкой помещали в кварцевую герметичную реторту с фторопластовой крышкой. В токе аргона осадок нагревали до 950°С и выдерживали в течение 6–8 ч. После охлаждения осадок счищали с подложки и промывали в бидистилляте в условиях ультразвукового диспергирования. Для удаления химически связанного кислорода осадки смешивали с NH₄F, загружали в стеклоуглеродный стакан, нагревали до 300°С и выдерживали в течение 3–5 ч в аргоне. Содержание кремния в расплаве до и после электрохимических измерений и электролиза определяли атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, CША). Морфологию полученных осадков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чешская Республика) с приставкой Хрlore 30 EDS (Oxford, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические измерения. На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоутлероде в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C при скорости развертки потенциала от 0.03 до 1.5 В/с (на рисунке представлена только часть зависимостей для улучшения наглядности рисунка). В катодной области цикла наблюдается один пик в области потенциалов от -0.1 до -0.35 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения, что соответствует одностадийному процессу электровосстановления ионов кремния по реакции:

$$\mathrm{Si}^{4+} + 4e^- \to \mathrm{Si}^0. \tag{1}$$

В анодной области вольтамперограмм наблюдается пик электроокисления кремния при потенциале около 0 В, при этом спад анодного тока сохраняется вплоть до 0.4 В, что может быть связано с присутствием в системе ионов кремния низшей валентности и требует дополнительного изучения.

Для уточнения закономерностей исследуемого процесса на рис. 2 приведены зависимости потенциала катодного пика от натурального логарифма скорости развертки потенциала E_p -ln(v) и плотности тока катодного пика от корня квадратного скорости развертки потенциала i_p -v^{0.5}, полученные из вольтамперограмм. Из зависимости E_p ln(v) следует, что в области исследуемых скоростей развертки потенциала исследуемый процесс является электрохимически обратимым и лимитируется диффузией кремнийсодержащих ионов к поверхности катода [25]. На это же указывает линейное увеличение плотности тока пика с ростом корня скорости развертки потенциала. Наличие отсекаемого отрезка на оси плотности тока зависимостью i_p -v^{0.5} может быть обусловлено протеканием в исследуемой системе реакции конпропорционирования:

$$2\mathrm{Si}^{2+} \to \mathrm{Si}^{4+} + \mathrm{Si}^0 \tag{2}$$

по причине вероятного наличия в исследуемом расплаве кремнийсодержащих ионов низшей валентности [26]. При этом, незначительное влияние реакции (2) на скорость (плотность тока) основного процесса (1) можно объяснить существенно большей кон-



Рис. 2. Зависимости E_p -ln(v) и i_p -v^{0.5} для системы KCl–CsCl с 0.18 мол. % K₂SiF₆ при температуре 690°С.

стантой скорости реакции (2) в сравнении с гетерогенной константой реакции (1). В этом случае реакция (1) является фоновой и не оказывает влияния на основные за-кономерности исследуемого процесса.

Для уточнения выводов, сделанных из зависимостей E_p -ln(v) и i_p -v^{0.5}, была дополнительно проанализирована зависимость разности потенциалов пика и полупика ($\Delta E = E_p - E_{p/2}$) от десятичного логарифма скорости развертки потенциала lg(v), позволяющая более четко разделить переход между лимитирующими факторами исследуемого процесса [25]. Предварительно для каждой скорости развертки потенциала определили потенциал катодного полупика ($E_{p/2}$) и рассчитали коэффициент переноса заряда (α) по уравнению [25]:

$$\alpha = \frac{-1.857RT}{zF(E_{\rm p} - E_{\rm p/2})},\tag{3}$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T – температура, К; z – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, 96487 Кл/моль.

Установив значение коэффициента переноса, которое составило от 0.4 до 0.5, определили модуль смещения потенциала пика $|\Delta E_p|$. Зависимость $|\Delta E_p|$ от логарифма скорости развертки потенциала может использоваться в качестве диагностического критерия при разнице скоростей в 10 раз, и для полной картины нами были рассчитаны данные для всех значений коэффициента переноса. Расчет производили по уравнению [25]:

$$\left|\Delta E_{\rm p}\right| = \ln(10) \frac{RT}{2\alpha z F}.\tag{4}$$

Значения $|\Delta E_p|$, рассчитанные таким образом, представлены в виде зависимости $|\Delta E_p|$ –lg(v) на рис. 3. Полученные значения зависимости укладываются на прямую, наклон которой меняется в пределах 10 мВ. Это означает, что исследуемый процесс является электрохимически обратимым, и в области исследуемых скоростей развертки потенциала переход характера процесса в квазиобратимую область не происходит.



Рис. 3. Зависимость $|\Delta E_p|$ -lg(v) для системы KCl–CsCl с 0.18 мол. % K₂SiF₆ при температуре 690°С.

Ввиду того, что исследуемый процесс лимитирован доставкой электроактивных ионов к поверхности электрода, для расчета коэффициента их диффузии использовали уравнение Бердзинса–Делахея [25]:

$$i_{\rm p} = \frac{1.082z^{1.5}F^{1.5}D_{\rm ox}^{0.5}C_{\rm ox}^{0}v^{0.5}}{(\pi RT)^{0.5}},\tag{5}$$

где D_{ox} – коэффициент диффузии окисленной формы, см²/с; i_p – плотность тока пика, А/см²; C_{ox}^0 – объемная концентрация окисленной формы, моль/см³. Число электронов принимали равным 4, а концентрацию C_{ox}^0 рассчитывали с использованием выражения:

$$C_{\rm ox}^0 = \omega \rho / M, \tag{6}$$

где ω – массовая доля Si⁴⁺ в расплаве по анализу; ρ – плотность расплава, $\rho_t = 3.011 - 0.000866t$, г/см³ при 690°С [27]; M – молярная масса кремния, г/моль. В расчетах сделано допущение, что добавка 0.18 мол. % K₂SiF₆ не оказывает существенного влияния на плотность расплава KCl–CsCl.

Рассчитанный с учетом этого коэффициент диффузии кремнийсодержащих ионов составил $2.75 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

На рис. 4 представлены вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на стеклоуглероде в расплаве KCl—CsCl с $0.18 \text{ мол.} \% \text{ K}_2 \text{SiF}_6$ при температуре 690°C и частоте реверса потенциала от 20 до 80 Гц (амплитуда импульса 10 мВ). Независимо от частоты реверса потенциала на зависимостях наблюдается один четкий пик, причем потенциал пика в условиях измерений был стабилен и составил 0.22–0.24 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения. Это подтверждает выше полученные результаты, согласно которым исследуемый процесс является одностадийным и электрохимически обратимым.



Рис. 4. Вольтамперные зависимости, полученные на стеклоутлероде в системе KCl–CsCl с 0.18 мол. % K₂SiF₆ при амплитуде 10 мВ и частоте реверса потенциала от 20 до 80 Гц.

Стабильность кремнийсодержащих ионов в расплаве. Стабильность концентрации кремнийсодержащих ионов в исследуемом расплаве спустя 1 ч после плавления смеси KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2 SiF₆ оценивали путем фиксации вольтамперограмм на стеклоуглероде с интервалом в 1 ч при скорости развертки потенциала 0.5 B/c. Для исключения влияния в расплаве растворения кремния и реакций кремнийсодержащих ионов с элементарным кремнием (диспропорционирование, конпропорционирование) на их концентрацию, противоэлектрод был изготовлен из стеклоуглерода, а кремниевый квазиэлектрод сравнения приводили в контакт с расплавом только в момент измерений (глубина погружения 1 мм). На рисунке 5 приведены области вольтамперограмм с катодным пиком электровосстановления ионов кремния, и величина плотности тока пика в зависимости от времени выдержки расплава при температуре 690°С. Величина плотности тока пика практически не меняется со временем, что указывает на относительно высокую стабильность концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве в рамках серии электрохимических измерений.

Электроосаждение кремния. По результатам электрохимических измерений для электроосаждения кремния из расплава KCl—CsCl с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C были выбраны следующие параметры: катодная плотность тока — не выше 75 мA/см², потенциал катода — от -0.15 до -0.25 В. Электроосаждение кремния осуществляли на стеклоуглеродные пластины при катодной плотности тока 50 и 25 мA/см² в течение 12 ч. При повышении катодной плотности тока выше 75 мA/см² потенциал катода резко смещался в область потенциалов выделения калия (отрицательнее -0.4 В).

На рис. 6 приведены фотографии, а на рис. 7 — микрофотографии полученного кремния. В ходе электролиза были получены хорошо сцепленные с катодом осадки бежевого цвета субмикронных частиц кремния, пропитанных солью. Из микрофото-графий видно, что полученные в ходе электролиза расплава KCl–CsCl–K₂SiF₆ осадки



Рис. 5. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2 SiF₆ и величина плотности тока пика в зависимости от времени выдержки расплава при температуре 690°C после плавления смеси.



Рис. 6. Фотографии осадков кремния, полученных в ходе электролиза расплава KCl–CsCl–K₂SiF₆ при температуре 690°C и катодной плотности тока 50 (*1*) и 25 (*2*) мA/см².

представлены волокнами кремния со средним диаметром от 0.12 до 0.80 мкм и аналогичны осадкам, полученным при электролизе расплава KCl–K₂SiF₆ [23]. При этом из микрофотографий видно, что понижение катодной плотности тока приводит к увеличению среднего диаметра волокон кремния. По данным микрорентгеноструктурного анализа, содержание кислорода в полученном кремнии составило от 4 до 15 мас. %, что вызвано проведением электроосаждения в кварцевой реторте и недостаточной отмывкой осадка.

На основании выполненных электрохимических измерений и электролизных испытаний можно сделать заключение о перспективности использования малофторидных систем KCl–CsCl–K₂SiF₆ для электролитического получения кремния субмикронных рахмеров, при этом дальнейшая работа должна быть направлена на оптимиза-



Рис. 7. Микрофотографии осадков кремния, полученных в ходе электролиза расплава KCl–CsCl–K₂SiF₆ при температуре 690°C и катодной плотности тока 50 (*1*) и 25 (*2*) мA/см².

цию конструкции электролизера с целью минимизации кислородных примесей в осадке, оптимизацию состава расплава и параметров и электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами циклической хроновольтамперометрии и квадратноволновой вольтамперометрии были изучены основные закономерности электровосстановления ионов кремния на стеклоуглероде в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C. Установлено, что электроосаждение кремния на стеклоуглероде протекает в одну 4-х электронную стадию в условиях обратимой электрохимической реакции. При этом показано, что исследуемый процесс протекает на фоне дополнительного физико-химического процесса, которым может являться реакция конпропорционирования между кремнием и его катионами разной валентности. Данный аспект требует отдельного изучения, данные которого будут опубликованы и доложены в дальнейших работах.

С использованием вольтамперометрии оценена стабильность концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве KCl–CsCl с 0.18 мол. % K₂SiF₆ во времени, которая за 5 ч выдержки снизилась не более чем на 8% (уменьшение величины плотности катодного пика с -0.545 до 0.512 A/cm²).

На основании электрохимических измерений были определены параметры электролиза расплава KCl–CsCl с 0.18 мол. % K_2SiF_6 при температуре 690°C и выполнено электроосаждение кремния на стеклоуглероде в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 25 и 50 мА/см². В результате были получены волокнистые осадки кремния со средним диаметром волокон от 2 до 10 мкм.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

Элементный состав расплавов и осадков кремния определяли на оборудовании ЦКП "Состав вещества" Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ganiyu S.O., Martínez-Huitle C.A. The use of renewable energies driving electrochemical technologies for environmental applications // Current Opinion in Electrochem. 2020. 22. P. 211–220.

- 2. Li M., Deng H., Zhang Y., Hou C. A small hybrid Power system of photovoltaic cell and sodium borohydride hydrolysis-based fuel cell // Micromachines. 2021. **12**. 278.
- Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Grishenkova O.V., Trofimov A.A., Leonova A.M., Leonova N.M., Zaikov Yu.P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in K₂WO₄– Na₂WO₄–WO₃ melt on its photovoltaic response // J. Electrochem. Soc. 2021. 168. № 12. 126503.
- Sahoo M.K., Kale P. Restructured porous silicon for solar photovoltaic: A review // Microporous Mesoporous Mater. 2019. 289. 109619.
- 5. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. 84. № 8. С. 826-852.
- Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl−K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries // Applied Sciences. 2021. 11. № 22. 10927.
- Galashev A.E., Ivanichkina K.A. Computer study of silicene channel structure based on the transport of Li⁺ // Rus. J. Phys. Chem. A. 2021. 95. № 4. P. 724–729.
- Trofimova T.T.S., Ostanina T.N., Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Trofimov A.A. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 16857– 16867.
- Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Vorob'ev A.S., Rakhmanova O.R., Katin K.P., Maslov M.M. Improved lithium-ion batteries and their communication with hydrogen power // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 17019–17036.
- Wu J.J., Chen Zh., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique // Silicon. 2017. 9. P. 69–75.
- 11. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. (ed.) Springer Handbook of Crystal Growth. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
- Jiang T., Xu X., Chen G.Z. Silicon prepared by electro-reduction in molten salts as new energy materials // J. Energy Chemistry. 2020. 47. P. 46–61.
- Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO₃ // Angew. Chem. 2017. 129. P. 14645–14649.
- 14. Suzuki Yu., Inoue Yo., Yokota M., Goto T. Effects of oxide Ions on the electrodeposition process of silicon in molten fluorides // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. № 1. D564–D568.
- 15. Павленко О.Б., Устинова Ю.А., Жук С.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl–KCl–CsCl // Расплавы. 2022. № 1. С. 49–60.
- 16. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the (NaCl-KCl-NaF-SiO₂) molten salt // Metall. Mater. Trans. B. 2010. 41. P. 1033–1037.
- Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochim. Acta. 2012. 62. P. 282–289.
- De Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media // J. Appl. Electrochem. 1987. 17. P. 294–302.
- Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // J. Electrochem. Soc. 2015. 162. № 9. D444-D448.
- 20. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF-KCl-KI-K₂SiF₆ // Расплавы. 2016. № 5. С. 441-454.
- 21. Жук С.И., Гевел Т.А., Зайков Ю.П. Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава KCl−KF−K₂SIF₆ // Расплавы. 2021. № 4. С. 354–364.
- Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF–KCl–K₂SiF₆ melts // J. Electrochem. Soc. 2017. 164. № 8. H5135–H5138.
- 23. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава KCl−K₂SiF₆ // Расплавы. 2021. № 2. С. 187–198.
- 24. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
- 25. Scholz F. (ed.) Electroanalytical Methods, 2nd ed. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
- Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. 45. С. 797–803.
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия, 1977.

SILICON ELECTRODEPOSITION FROM THE KCI-CsCI-K2SiF6 MELT

T. A. Gevel^{1, 2}, S. I. Zhuk^{1, 2}, N. M. Leonova¹, A. M. Leonova¹, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

²Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

Silicon and it's composites are widely used to create new electrochemical devices for energy conversion and storage. Currently, research is being actively conducted aimed at developing methods for obtaining micro- and nano-sized silicon from the molten salts. In this regard, the basic regularities of silicon electrodeposition on glassy carbon from the KCl–CsCl–K₂SiF₆ melt at a temperature of 690°C were studied by cyclic chronovoltammetry and square-wave voltammetry in this work. It was shown that the electroreduction of silicon ions on glassy carbon under experimental conditions proceeds in one electrochemically reversible 4-electron stage. The formal-kinetic parameters of the electroreduction of silicon ions under conditions of non-stationary polarization were determined. According to the Berzins-Delahay equation for an electrochemically reversible process, the diffusion coefficient of the silicon electroactive ions was estimated, which was of $2.75 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Silicon was electrodeposited on glassy carbon in the galvanostatic mode at a cathode current density of 25 and 50 mA/cm². As a result, sediments of fibrous morphology with an average diameter of 0.12 to 0.80 µm were obtained.

Keywords: silicon, fibers, electrochemical analysis, electrodeposition, KCl-CsCl

REFERENCES

- Ganiyu S.O., Martínez-Huitle C.A. The use of renewable energies driving electrochemical technologies for environmental applications // Current Opinion in Electrochem. 2020. 22. P. 211–220.
- 2. Li M., Deng H., Zhang Y., Hou C. A small hybrid Power system of photovoltaic cell and sodium borohydride hydrolysis-based fuel cell // Micromachines. 2021. **12**. 278.
- Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Grishenkova O.V., Trofimov A.A., Leonova A.M., Leonova N.M., Zaikov Yu.P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in K₂WO₄– Na₂WO₄–WO₃ melt on its photovoltaic response // J. Electrochem. Soc. 2021. 168. № 12. 126503.
- Sahoo M.K., Kale P. Restructured porous silicon for solar photovoltaic: A review // Microporous Mesoporous Mater. 2019. 289. 109619.
- Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Elektrodnyye nanomaterialy dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov [Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries] // Uspekhi khimii. 2015. 84. № 8. P. 826–852. [In Russian].
- Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl−K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries // Applied Sciences. 2021. 11. № 22. 10927.
- Galashev A.E., Ivanichkina K.A. Computer study of silicene channel structure based on the transport of Li⁺ // Rus. J. Phys. Chem. A. 2021. 95. № 4. P. 724–729.
- Trofimova T.T.S., Ostanina T.N., Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Trofimov A.A. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 16857– 16867.
- Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Vorob'ev A.S., Rakhmanova O.R., Katin K.P., Maslov M.M. Improved lithium-ion batteries and their communication with hydrogen power // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 17019–17036.
- Wu J.J., Chen Zh., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique // Silicon. 2017. 9. P. 69–75.
- 11. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. (ed.) Springer Handbook of Crystal Growth. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
- Jiang T., Xu X., Chen G.Z. Silicon prepared by electro-reduction in molten salts as new energy materials // J. Energy Chemistry. 2020. 47. P. 46–61.
- Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO₃ // Angew. Chem. 2017. 129. P. 14645–14649.
- Suzuki Yu., Inoue Yo., Yokota M., Goto T. Effects of oxide Ions on the electrodeposition process of silicon in molten fluorides // J. Electrochem. Soc. 2019. 166. № 1. D564–D568.

- 15. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplavov na osnove legkoplavkoy sistemy LiCl-KCl-CsCl [Electrodeposition of silicon from the melts based on the low-melting system LiCl-KCl-CsCl] // Rasplavy. 2022. № 1. P. 49–60. [In Russian].
- 16. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the (NaCl-KCl-NaF-SiO₂) molten salt // Metall. Mater. Trans. B. 2010. 41. P. 1033-1037.
- 17. Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochim. Acta. 2012. 62. P. 282-289.
- 18. De Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media // J. Appl. Electrochem. 1987. 17. P. 294-302.
- 19. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // J. Electrochem. Soc. 2015. 162. № 9. D444–D448.
- 20. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya
- iz rasplava KF-KCl-KI-K₂SiF₆ [Silicon electrodeposition from the KF-KCl-KI-K₂SiF₆ melt] // Rasplavy. 2016. №5. P. 441-454. [In Russian].
 21. Zhuk S.I., Gevel T.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplava KCl-KF-K₂SiF₆ [Effect of the substrate material on kinetics and machanizm of silicon electrodeposition from the KF-KCl-KI-K₂SiF₆ (Webber 1997). and mechanism of silicon electrodeposition from the KCl-KF-K₂SiF₆ melt] // Rasplavy. 2021. № 4. P. 354–364. [In Russian].
- 22. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $KF-KCl-K_2SiF_6$ melts // J. Electrochem. Soc. 2017. 164. № 8. H5135-H5138.
- 23. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl-K₂SiF₆ [Silicon electrowinning from the KCl-K₂SiF₆ melt] // Rasplavy. 2021. № 2. P. 187–198. [În Russian].
- 24. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al-Sc v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al-Sc master alloys in the oxidefluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
- 25. Scholz F. (ed.) Electroanalytical Methods, 2nd ed. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
- 26. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride-fluoride melt // Rus. J. Electrochem. 2009. 45. P. 742-748. [In Russian].
- 27. Posypaiko V.I., Alekseeva E.A. (ed) Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynyye sistemy [Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynyye sistemy]. M.: Chemistry, 1977. [In Russian].

УДК 532.614

К ВОПРОСУ О ВЕЛИЧИНЕ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО–РАСПЛАВ В СИНГУЛЯРНЫХ ТОЧКАХ

© 2022 г. М. П. Дохов*

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Россия *e-mail: innagubachikova@mail.ru

> Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 03.02.2022 г. Принята к публикации 15.02.2022 г.

В статье проведен анализ полученных нами ранее термодинамических формул, позволяющих вычислять межфазную энергию на границе твердое тело-собственный расплав и удельную свободную поверхностную энергию твердого тела по известным значениям поверхностной энергии расплава и краевого угла. Формулы применимы и в случае неоднородных твердо-жидких систем, если известен температурный коэффициент поверхностной энергии твердого тела, который необходим для приведения поверхностной энергии твердого тела к температуре, при которой измерен краевой угол. Формулы проверялись нами, рассчитывая межфазные энергии границ раздела кристалл-расплав и кристалл-пар по известным экспериментальным данным и по нашим измерениям краевых углов в однокомпонентных органических и неорганических веществах, а также в нескольких металлических системах. Полученные результаты свидетельствуют о надежности данного метода расчета межфазных характеристик. Что касается неоднородных трехфазных систем, то при этом возникают трудности, о которых речь пойдет ниже. Известно, что, чем меньше краевой угол, тем меньше межфазная энергия на границе твердое тело-расплав. Однако никто не доказал, почему при угле смачивания равном нулю, межфазная энергия также равна нулю. Данная работа объясняет причины подобного явления.

Ключевые слова: поверхностная энергия, межфазная энергия, краевой угол, кристалл, жидкость (расплав), температурный коэффициент, сингулярная точка **DOI:** 10.31857/S023501062204003X

ВВЕДЕНИЕ

В [1] нами были получены формулы, позволяющие вычислять как поверхностную энергию твердого тела со своим насыщенным паром σ_{SV} , так и межфазную энергию на границе твердое тело-жидкость (расплав) σ_{SL} по известным значениям поверхностной энергии расплава с насыщенным паром σ_{LV} и краевого угла θ , образуемого этим расплавом на поверхности твердого тела. Необходимость таких формул определяется тем, что уравнение Юнга содержит четыре величины, из которых только две надежно измеряются в эксперименте: σ_{LV} и угол смачивания θ . Прямого метода измерения межфазной энергии не существует, поэтому ее нужно только рассчитывать. Что же касается поверхностной энергии твердых тел (кристаллов), то до недавнего времени количество измерений σ_{SV} было невелико. В настоящее время усилиями, в основном, исследователей КБГУ достигнуты существенные результаты в экспериментальном измерении поверхностной энергии твердых тел σ_{SV} . В более сложном положении нахо-

дится измерение температурного коэффициента поверхностной энергии $\Delta \sigma_{SV} / \Delta T$ твердых тел, особенно высокотемпературных.

Цель настоящей работы — попытаться теоретически обосновать полученные ранее формулы для расчетов межфазной энергии на границе твердое тело—расплав и поверхностной энергии твердое тело—пар, а также обратить внимание исследователей на возможности применения этих формул.

Актуальность настоящей работы заключается в формулировке и доказательстве теоремы о равенстве нулю межфазной энергии на границе раздела твердое тело-расплав, при угле смачивания равном нулю. Эту теорему можно сформулировать так: в трехфазной равновесной термодинамической системе, равенству нулю краевого угла соответствует равенство нулю межфазной энергии на границе раздела твердое тело-расплав.

Условие равенства нулю межфазной энергии на границе раздела твердая фаза – расплав при краевом угле, равном нулю, выполняется точно, а не приближенно, как некоторые исследователи писали, что при $\theta \to 0$, $\sigma_{SL} \to 0$. В действительности получается, что при $\theta = 0$, $\sigma_{SL} = 0$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа образования зародыша жидкости в объеме и на поверхности поликристаллической фазы и межфазная энергия

Сначала рассмотрим образование зародыша в большом объеме изотропного твердого тела в условиях постоянства температуры и давления. Тогда, согласно Гиббсу, изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG складывается из двух составляющих (рис. 1),

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V,\tag{1}$$

первое из которых связано с возникновением поверхности раздела фаз

$$\Delta G_S = \sigma_{SL} s = 4\pi r^2 \sigma_{SL},\tag{2}$$

где S — поверхность образовавшегося зародыша, σ_{SL} — межфазная энергия границы раздела твердое тело—расплав. Второе слагаемое равно

$$\Delta G_V = V_3 \Delta \mu_V = \frac{4}{3} \pi r^3 n_V \Delta \mu_V, \qquad (3)$$

где $\Delta \mu_V$ — изменение химического потенциала при изменении агрегатного состояния при данных давлении и температуре, отнесенное к единице объема возникшего зародыша, V_3 — объем зародыша, n_V — число частиц в единице объема. Предполагается, что законы макроскопической термодинамики справедливы для зародыша. Для зародыша сферической формы

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{SL} - \frac{4}{3}\pi r^3 n_V \Delta \mu_V. \tag{4}$$

В формуле (4) знак минус обусловлен тем, что $\mu_T - \mu_P = -\Delta \mu_V < 0$.

Размер критического зародыша внутри твердого тела найдем из условия максимума изменения энергии Гиббса. С этой целью, продифференцируем энергию Гиббса по радиусу кривизны зародыша и приравняем полученный результат к нулю при $r = r_k$:

$$\frac{\partial \left(\Delta G\right)}{\partial r} \bigg| \frac{=0}{r=r_k}.$$
(5)



Рис. 1. К выводу уравнения, определяющего работу образования зародыша расплава в объеме твердого тела, P, T – расплав, твердое тело.



Рис. 2. Комбинированный рисунок к выводу уравнения, определяющего работу образования зародыша расплава на поверхности твердой фазы. Р, Т, П – расплав, твердое тело, пар.

Найдя производную и решая (4) относительно r_k , получим

$$r_k = \frac{2\sigma_{sl}}{n_V \Delta \mu_V}.$$
(6)

Подставляя (6) обратно в (4) найдем работу для образования зародыша критического размера [2, 3]

$$A_{K} = -\frac{4}{3}\pi n_{V}\Delta\mu_{V} \frac{8\sigma_{SL}^{3}}{n_{V}^{3}\Delta\mu_{V}^{3}} + 4\pi \cdot \frac{4\sigma_{SL}^{3}}{n_{V}^{2}\Delta\mu_{V}^{2}} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^{3}}{3n_{V}^{2}\Delta\mu_{V}^{2}}.$$
(7)

Теперь рассмотрим процесс образования, например, зародыша жидкости на горизонтальной плоской твердой поверхности (рис. 2).

Опыт показывает, что угол смачивания твердого тела собственным расплавом (жидкостью) отличен от нуля, то есть $\Theta > 0$. Следовательно, при температуре плавления на поверхности твердого тела в результате флуктуации плотности может образоваться зародыш жидкой фазы.

Общее число частиц системы представим в виде:

$$N = N_1 + N_2 + N_3. (8)$$

где N – полное число частиц в системе, N_1 – число частиц твердого тела, N_2 – число частиц в зародыше жидкой фазы критического размера, N_3 – число частиц паровой фазы.

Будем считать, что упругость пара мала, поэтому влияние пара при образовании зародыша жидкой фазы на поверхности твердого тела, по-видимому, можно не учитывать. Тогда формула (8) перепишется в виде

$$N = N_1 + N_2 = \text{const.}$$
⁽⁹⁾

Среднее число частиц твердого тела и жидкости сохраняется.

Запишем энергию Гиббса до образования зародыша жидкой фазы:

$$G_0 = \mu_1 N_1 + \sigma_{SV} s_{SV}^0, \tag{10}$$

где σ_{SV} – поверхностная энергия твердого тела с собственным паром.

При образовании зародыша часть частиц из твердого тела переходит в жидкую фазу. Тогда энергия Гиббса принимает вид:

$$G = \mu_1 (N_1 + N_2) - \mu_2 N_2 + \sigma_{SL} s_{SL} + \sigma_{LV} s_{LV} + \sigma_{SV} s_{SV}.$$
 (11)

Изменение энергии Гиббса равно работе образования жидкой фазы:

$$A = G - G_0 = -|\Delta \mu_V| N_2 + \sigma_{SL} s_{SL} + \sigma_{LV} s_{LV} + \sigma_{SV} (s_{SV} - s_{SV}^0).$$
(12)

В выражении (12) s_{SV} – поверхность твердого тела после образования зародыша, а s_{SV}^0 – до образования зародыша. Ясно, что $s_{SV} - s_{SV}^0 = -s_{SL}$. С учетом последней разности (12) перепишем в виде:

$$A = G - G_0 = -|\Delta \mu_V| N_2 + \sigma_{SL} s_{SL} + \sigma_{LV} s_{LV} - \sigma_{SV} s_{SL}.$$
 (13)

Вычислим число частиц N₂ в зародыше. С этой целью N₂ представим в виде

$$N_2 = n_{V_2}V_2 + n_{V_2}\pi h^2 \left(r - \frac{1}{3}h\right) = n_{V_2}\frac{\pi}{3}(3r - h), \qquad (14)$$

где n_{V_2} – число частиц в единице объема зародыша, $h = r(1 - \cos \theta)$ – высота шарового сегмента, r – радиус шарового зародыша, Θ – краевой угол. Подставляя высоту сегмента h в (14) получим:

$$N_{2} = n_{V_{2}} \frac{\pi r^{2}}{3} (1 - \cos \theta)^{2} \cdot [3r - r(1 - \cos \theta)] = n_{V_{2}} \frac{\pi r^{3}}{3} (1 - \cos \theta)^{2} (2 + \cos \theta).$$
(15)

Из выражения (15) после несложных преобразований, получим:

$$N_{2} = n_{V_{2}} \frac{1}{3} \pi r^{3} \left(1 - 2\cos\theta + \cos^{2}\theta \right) (2 + \cos\theta) = n_{V_{2}} \frac{1}{3} \pi r^{3} \left(2 - 3\cos\theta + \cos^{3}\theta \right).$$
(16)

Далее вычислим поверхности соприкосновения зародыша с поверхностью твердого тела (рис. 2).

$$r_1/r = \sin \theta$$
 или $r_1 = r \sin \theta$, (17)

$$s_{SL} = \pi r_{\rm l}^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta),$$
 (18)

$$s_{LV} = 2\pi r h = 2\pi r^2 \left(1 - \cos \theta\right). \tag{19}$$

Подставляя вместо разности $\sigma_{SL} - \sigma_{SV}$, равной $-\sigma_{LV}\cos\Theta$ из уравнения Юнга, и имея ввиду формулу (18), получим:

$$(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})\pi r^2 \sin^2 \theta = -\sigma_{LV} \cos \theta \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta).$$
⁽²⁰⁾

Объединив (19) и (20) после некоторых преобразований, получим:

$$\sigma_{LV} \cdot 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) - \sigma_{LV} \cos \theta \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) = \sigma_{LV} \pi r^2 (2 - 2\cos \theta) + + (-\cos \theta + \cos^3 \theta) = \sigma_{LV} \pi r^2 (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta).$$
(21)

Подставляя (16) и (21) в (13), получим:

$$A = \left(-\frac{\pi}{3}r^3 n_V \Delta \mu_V + \pi r^2 \sigma_{LV}\right) [2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta].$$
(22)

Размер критического зародыша найдем из условия максимума изменения энергии Гиббса. Для этой цели продифференцируем энергию по радиусу и приравняем полученный результат нулю при $r = r_k$:

$$\frac{\partial \left(\Delta G\right)}{\partial r} \bigg|_{r} = \frac{0}{r_{e}}.$$
(23)

Будем считать, что величины $\Delta \mu$, n_{V_2} , σ_{LV} и Θ не зависят от размера частиц, $2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta$ как постоянный множитель $\neq 0$.

Из уравнения (22) найдем первую производную и приравняем к нулю:

$$-|\Delta \mu_V| n_{V_2} \pi r_k^2 + \sigma_{LV} \cdot 2\pi r_k = 0, \qquad (24)$$

откуда

$$r_k = \frac{2\sigma_{LV}}{|\Delta\mu_V| n_{V_2}}.$$
(25)

Подставляя (25) в (22) после некоторых преобразований, получим:

$$A_{\rm kp} = \frac{4\pi\sigma_{LV}^3}{3n_{V_2}\Delta\mu_V^2}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta). \tag{26}$$

Очевидно, при равенстве разности химических потенциалов, числа частиц в единице объема внутри и на поверхности твердого тела, работы образования зародышей критического размера, по-видимому, равны.

Окончательно, имеем:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{LV} \left(\frac{2 - 3\cos\Theta + \cos^3\Theta}{4} \right)^{1/3}.$$
 (27)

Используя уравнение Юнга для краевого угла, можно получить формулу для расчета поверхностной энергии твердого тела

$$\sigma_{SV} = \sigma_{LV} \left[\left(\frac{2 - 3\cos\Theta + \cos^3\Theta}{4} \right)^{1/3} + \cos\Theta \right].$$
(28)

В случае контакта трехфазной системы с различными твердыми и жидкими телами в некоторых системах наблюдаются химические взаимодействия компонентов, приводящих к изменению всех межфазных характеристик, не поддающихся определению. Если же в контактной системе не обнаруживается наличие химического взаимодействия, то в этом случае, если краевой угол $\theta < 90^\circ$, то межфазная энергия $\sigma_{SL} < \sigma_{SV}$.
Для анализа справедливости формул (27) и (28) запишем уравнение Юнга для косинуса угла смачивания в виде:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}.$$
(29)

При полном смачивании собственным расплавом, то есть при $\theta = 0$, формула (29) дает величину σ_{SL} , равную нулю. Подставляя данное значение в формулу (29) получим:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV}}{\sigma_{LV}}.$$
(30)

Формула (30) получается как следствие из формул (27) и (28).

Как известно, поверхностная энергия однокомпонентной твердой фазы при температуре плавления всегда больше, чем поверхностная энергия ее расплава. Следовательно, при $\theta = 0$ из (30) получаем $\sigma_{SV} = \sigma_{LV}$, что противоречит термодинамике межфазных явлений. Однако это "кажущееся" противоречие может быть легко снято, считая, с одной стороны, краевой угол равный 0° сингулярной точкой, а с другой – имея в виду, что, если жидкость (расплав) полностью смачивает твердую поверхность, то на последней образуется не адсорбционная, а макроскопически толстая жидкая пленка. В результате пар будет соприкасаться везде с одним и тем же жидким веществом, а поверхностная энергия между твердым телом и паром вообще выпадет из рассмотрения. Условие механического равновесия даст просто $\cos\theta = 1$, т.е. краевой угол будет равен нулю [4].

Из формулы (30) видно, что в такой системе не может наступить равновесие и жидкость (расплав) растянется по поверхности твердого тела до тех пор, пока не наступит полного смачивания. Следовательно, формула (30) выражает условие полного растекания жидкости по поверхности твердого тела.

Из формулы (29) видно, что во всяком реальном случае устойчивого соприкосновения твердого тела и жидкости должно обязательно выполняться неравенство:

$$\left|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}\right| \le \sigma_{LV}.\tag{31}$$

В противном случае условие равновесия привело бы к бессмысленному мнимому значению угла θ , что отмечается в работе [4].

Однако ситуацию не стоит драматизировать. С физической точки зрения неравенство $\sigma_{SV} > \sigma_{LV}$ в (29) указывает на первоначальное состояние системы.

Когда процесс растекания жидкости закончится, и система придет в равновесие, как выше сказано, тогда останется только граница раздела жидкость—пар. Остальные две пары границ раздела окажутся под слоем макроскопической пленки жидкости и выпадут из рассмотрения.

С другой стороны, если понимать под σ_{SV} , σ_{SL} и σ_{LV} значения соответствующих поверхностных энергий для каждой пары тел самой по себе, в отсутствие третьего тела, то вполне может оказаться, что условие (31) не соблюдается. В действительности, однако, надо иметь в виду, что при соприкосновении трех различных веществ на поверхности раздела, на двоих из них может, вообще говоря, образовываться адсорбционная пленка третьего вещества, понижающая поверхностную энергию. Получающиеся в результате σ , во всяком случае, будет удовлетворять неравенству (31), и такая адсорбция непременно произойдет, если без нее это неравенство не выполняется [4].

Формула (28) полностью подтверждает высказанное авторами работы [4] утверждение о необходимости обязательного выполнения неравенства (31). Впрочем, последнее неравенство (31) вытекает также из треугольника Неймана [5].

Отметим, что при θ отличном от нуля, как это имеет место в эксперименте, формула (27) дает отличное от нуля значение σ_{SL} и уравнение Юнга выполняется. Нам представляется, что величина краевого угла зависит от изменения объема при фазовом переходе первого рода, поэтому ненулевой краевой угол должен всегда существовать в указанной выше системе. Однако, если поверхность твердого тела полностью покрыта макроскопической жидкой пленкой, то и граница раздела между твердым телом и жидкостью оказывается погруженной под этой жидкостью.

В связи с анализом формул (27) и (28) остановимся на работе Я.Б. Зельдовича [6]. Он считал принципиально ошибочными попытки построить теорию плавления из условия обращения в нуль модуля упругости кристалла или другого условия, относящегося к свойствам одной твердой фазы. Точка плавления при данном давлении (или линия плавления в плоскости давление—температура) определяется условием пересечения поверхностей термодинамического потенциала твердой и жидкой фаз, но не отвечает никаким особенностям каждой из поверхностей, каждой фазы, взятой в отдельности. В частности, рассматривая образование зародышей кристаллов в переохлажденной жидкости и плавления кристаллов он писал, что известно бесчисленное множество переохлажденных жидкостей, но нет перегретых кристаллов. Однако это несимметрия связана, по мнению автора, со свойствами поверхностей раздела с парообразной фазой: расплав смачивает поверхность кристалла, что указывает на несимметричное соотношение

$$\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}. \tag{32}$$

Вследствие последнего соотношения образование пленки жидкости на свободной поверхности твердого тела термодинамически выгодно: оно происходит без энергетического барьера, без задержки, при температуре плавления. Напротив, на поверхности жидкость—пар образование твердой пленки требовало бы затраты энергии, равной

$$\sigma_{SV} + \sigma_{SL} - \sigma_{LV} > 2\sigma_{SL}. \tag{33}$$

(Неравенство, по мнению автора, следует из предыдущей формулы).

Речь в работе Я.Б. Зельдовича идет об однокомпонентной системе. Когда автор пишет, что расплав смачивает поверхность кристалла, он, по-видимому, имеет в виду, что твердое тело полностью смачивается собственным расплавом, иначе надо было бы писать в формулах (32) и (33) сов Однако это допустимо, так как в то время было априори признано, что расплав полностью смачивает собственный кристалл. Как известно, однокомпонентная трехфазная система может находиться в равновесии только в тройной точке. Отсюда следует, что при температуре плавления выполняется условие $\sigma_{SV} > \sigma_{LV}$, а не $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$. Ведь сначала есть свободная поверхность твердого тела, поверхностная энергия которой, как известно, больше поверхностной энергии расплава (жидкости), из которой возникло твердое тело. Когда на поверхности появляется жидкая пленка, то $\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, т.е. σ_{SL} уравнивает неравенство между твердым телом и жидкостью. Последнее не означает, что σ_{SV} становится больше суммы двух других величин.

Что касается формулы (33), то в ней в левой части входит разность $\sigma_{SV} - \sigma_{LV}$, в данном случае равная σ_{SL} . Тогда, подставляя вместо этой разности величину σ_{SL} , получаем:

$$2\sigma_{SL} > 2\sigma_{SL}. \tag{34}$$

Ясно, что последнее выражение лишено физического смысла.

При затвердевании чистой жидкой капли $\sigma_{LV} < \sigma_{SV}$, т.е. существует энергетический барьер, который преодолевают, как правило, путем переохлаждения жидкости. При этом поверхностная энергия жидкости растет, приближаясь к поверхностной энергии твердого тела и при максимальном переохлаждении создается условие для флуктуационного образования зародышей кристалла. Таков механизм кристаллизации расплава.

Различие в плавлении кристаллов кремния было обнаружено в работе [7]. В результате экспериментов авторы установили, что дислокационные кристаллы плавятся го-

могенно от их поверхностей, в то время как дислокационно-свободные кристаллы плавятся в объеме одновременно с плавлением от их поверхностей. Из последнего опытного факта следует, что изменение свободной энергии при образовании зародышей жидкости в объеме и на поверхности без дислокационного кристалла одинаково. Отметим, что при выводе уравнений (27) и (28), мы исходили из того, что работы образования зародышей жидкости в объеме и на поверхности кристалла одинаковы. В однокомпонентной системе гиббсова поверхность выбирается так, чтобы автоадсорбция равнялась нулю, поэтому влиянием паровой фазы на поверхностную энергию твердого тела, по-видимому, можно пренебречь.

Теперь рассмотрим разнородную твердо-жидкую систему, например, твердое тело одного вещества на границе с каплей жидкости (расплава) другого вещества и их паров. Здесь уже ограничений, как в случае однокомпонентной трехфазной системы, не будет. Следовательно, в качестве сингулярных точек для краевого угла можно выбрать две точки: 90° и 180°. При краевом угле $\theta = 90^\circ$ уравнение Юнга дает равенство: $\sigma_{SV} = \sigma_{SL}$, так как соs90° = 0.

Если каплю жидкости поместить на поверхность твердого тела, то возможны два случая. В первом случае поверхностная энергия на границе твердое тело–пар больше суммы $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos\theta$ межфазной энергии твердое тело–жидкость σ_{SL} и поверхностной энергии расплав–пар $\sigma_{LV} \cos\theta$ [8]. В этом случае капля растягивается на поверхности твердого тела до тех пор, пока не наступит равенство:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta. \tag{35}$$

Если же $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, то равновесие не может наступить и жидкость растекается по поверхности твердого тела до тех пор, пока не покроет всей его поверхности или пока не образуется макроскопически толстая пленка жидкости.

В другом случае, когда $\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} < -1$, т.е. при $\sigma_{SL} > \sigma_{SV} + \sigma_{LV}$, также не существует

никакого угла θ , который удовлетворял бы условию равновесия. Жидкость стягивается в шаровую каплю, несколько сплюснутую силой тяжести в зависимости от размера капли. Так, или в основном так, в различных книгах авторы объясняют явления, происходящие в трехфазной системе [8–13].

Далее рассмотрим более подробно, что же на самом деле происходит в такой системе.

Во-первых, удельная свободная поверхностная энергия капли не изменяется, оттого растягивается данная капля жидкости или нет. До контакта капли с твердой поверхностью свободная удельная поверхностная энергия $W_1 = \sigma_{SV} + \sigma_{LV}$. После контакта, имеем

$$W_2 = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}, \tag{36}$$

которая, как известно, равна работе адгезии $W = \sigma_{LV}(1 + \cos\theta)$. Подставив в (36) W, получим уравнение Юнга для косинуса краевого угла.

Во-вторых, общепризнано, что при всех возможных процессах, каждая из величин σ_{SV} , σ_{SL} , σ_{LV} должна быть не больше суммы и не меньше разности двух других [4], а у всех других авторов [8–13] эти условия не соблюдаются, т.е. $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$ и т.д.

Наши расчеты по формулам (27) и (28) показывают соблюдение последних условий авторов [4].

В качестве примера приведем две таблицы рассчитанных межфазных величин: первая таблица получена при $\theta < \pi/2$, а вторая $-\theta > \pi/2$.

Углы смачивания и поверхностные энергии органических жидкостей взяты из книги-справочника: Поверхностно-активные вещества [14]. Как отмечают авторы, краевые углы измерены методом лежащей капли с погрешностью до $\pm 1^{\circ}$, а поверхностные

Системы	σ _{LV} , мДж/м ²	Θ, град	σ _{SL} , мДж/м ²	σ _{SV} , мДж/м ²	<i>W_A</i> , мДж/м ²
Этанол-парафин	22	18	3	24	43
Пропанол-парафин	24	22	4	26	46
Бутанол-парафин	25	25	5	27	48
Пентанол—парафин	25	25	5	27	48
Октанол-парафин	28	28	5	31	53
Деканол—парафин	30	36	9	33	54

Таблица 1. Результаты расчетов межфазных энергий некоторых органических жидкостей на границе с парафином

Таблица 2. Результаты расчетов межфазных энергий при смачивании парафина водными растворами бутирата натрия

С, моль/кг	σ _{LV} , мДж/м ²	Θ, град	σ _{<i>SL</i>} , мДж/м ²	σ _{SV} , мДж/м ²	<i>W_A</i> , мДж/м ²
0	72	110	65	41	47
0.01522	72	109	65	42	49
0.03690	72	108	67	42	50
0.08140	72	108	67	42	50
0.14110	71	106	63	44	51
0.29600	70	105	62	43	51
0.56900	68	104	60	43	52

энергии с погрешностью $\pm 0.1 \text{ мДж/м}^2$. Температура измерения $-t = 25^{\circ}$ С. В опытах использовали парафин фирмы "Вескег" (Англия) с температурой плавления 56–58°С.

Из таблиц следует, что межфазная энергия в изученных системах при $\theta < \pi/2$ меньше поверхностной энергии σ_{LV} и σ_{SV} , взятых в отдельности, а при $\theta > \pi/2$, $\sigma_{SV} < \sigma_{SL} < \sigma_{LV}$ и процессы в таких системах протекают в соответствии с соотношением (31).

Отметим, что при изменении соответствующего угла смачивания от 0° до 90° относительное изменение σ_{SL}/σ_{LV} приблизительно составляет 0.8, а при изменении соответствующего угла от 90° до 180° изменение этого отношения составляет только 0.2. Аналогичное явление наблюдается и с отношением σ_{SV}/σ_{LV} . Последнее обстоятельство, естественно, оказывает существенное влияние на результаты расчетов межфазных характеристик при $\theta < 90^\circ$ и $\theta > 90^\circ$.

С физической точки зрения, формула (30) означает, что при $\theta = 0^{\circ}$, система не может достигнуть равновесия, а поверхность полностью покрывается жидкостью (расплавом). Следовательно, твердое тело оказывается под поверхностью расплава. Поскольку при θ равном нулю межфазная энергия σ_{SL} также равна нулю, то вместо условия $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, которым пользуются все авторы в списке литературы настоящей статьи, необходимо пользоваться условием $\sigma_{SV} > \sigma_{LV}$ для растекания расплава по поверхности твердого тела. Последнее условие вытекает также из закона сохранения энергии, поэтому оно выполняется, а у других авторов запись неравенства противоречит этому закону, поэтому ошибочна.

Например, расчет межфазной энергии σ_{SL} при $\theta > 0$ проведен нами при отсутствии контакта между твердым телом и расплавом другого вещества, т.е. в расчетах использованы поверхностные энергии твердых тел, измеренные отдельно от расплавов [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Равенство нулю межфазной энергии при краевом угле равном нулю свидетельствует о возможности существования ненулевого краевого угла в однокомпонентных твердожидких системах.

2. В таких системах угол смачивания всегда $\theta < \pi/2$, поэтому межфазная энергия всегда меньше, чем поверхностная энергия твердой подложки.

3. Для разнородных твердожидких систем ограничение, подобное выше приведенному, не существует: при краевом угле меньшем $\theta < \pi/2$ межфазная энергия меньше поверхностной энергии твердого тела, а при угле смачивания большем $\pi/2$, межфазная энергия больше поверхностной энергии твердого тела.

4. Доказательством правильности наших рассуждений является формула (30), из которой следует, что для полного смачивания жидкостью твердого тела необходимым и достаточным условием является, чтобы σ_{SV} было больше σ_{LV} . Когда трехфазная система достигает равновесия, последнее неравенство переходит в равенство, что свидетельствует о том, что жидкость (расплав) полностью покрыла поверхность твердого тела, а следовательно, поверхностная энергия твердое тело—пар выпадает из рассмотрения.

5. Сформулированная и доказанная теорема имеет большое значение в решении проблемы об определении межфазной энергии на границе раздела твердое тело—расплав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл-расплав // Журн. физической химии. 1981. **55**. № 5. С. 1324–1327.
- Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. К вопросу гомогенного образования новой фазы // Физика облаков и активных воздействий. 1969. № 14. С. 93–99.
- 3. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. К вопросу гетерогенного образования новой фазы // Физика облаков и активных воздействий. 1970. № 17. С. 155–167.
- 4. Ландау Л.Д, Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т. 5. Часть 1. М.: 1976.
- 5. Роулинсон Д.Ж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. С. 244–247.
- 6. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // Журн. экспериментальной и теоретической физики. 1942. 12. № 11. С. 525–538.
- 7. Chikawa J., Shirai S. Melting of silicon crystals and a possible origin of swirl defects // J. crystal growth. 1977. **39**. P. 328–340.
- 8. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1973.
- 9. Трофимова Т.И. Курс физики. М.: Академия, 2010.
- 10. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1979.
- 11. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1981.
- 12. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976.
- 13. Савельев И.В. Курс физики. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. М.: Кнорус, 2009.
- Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1979.
- 15. Дохов М.П., Кокоева М.Н., Шериева Э.Х. Смачивание железа и меди жидкими оловом, свинцом и расчет их межфазных энергий // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. **21**. № 3. С. 385–389.

TO THE QUESTION OF THE MAGNITUDE OF THE INTERFACIAL ENERGY AT THE SOLID–MELT BOUNDARY AT SINGULAR POINTS

M. P. Dokhov

Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik, Russia

The article analyzes the thermodynamic formulas obtained by us earlier, which make it possible to calculate the interfacial energy at the boundary of a solid body - its own melt and the

specific free surface energy of a solid body from known values of the surface energy of the melt and the contact angle. The formulas are also applicable in the case of inhomogeneous solid-liquid systems, if the temperature coefficient of the surface energy of the solid is known, which is necessary to bring the surface energy of the solid to the temperature at which the contact angle is measured. The formulas were checked by us, calculating the interphase energies of the crystal-melt and crystal-vapor interfaces according to known experimental data and according to our measurements of the contact angles in one-component organic and inorganic substances, as well as in several metallic systems. The results obtained testify to the reliability of this method for calculating interfacial characteristics. As for heterogeneous three-phase systems, difficulties arise, which will be discussed below. It is known that the smaller the contact angle, the lower the interfacial energy at the solid-melt interface. However, no one has proven why, at a contact angle of zero, the interfacial energy is also zero. This work explains the reasons for this phenomenon.

Keywords: surface energy, interfacial energy, contact angle, solid body, liquid (melt), temperature coefficient, singular point

REFERENCES

- 1. Dohov M.P. Raschyot mezhfaznoj energii nekotoryh organicheskih soedinenij na granice razdela monokristall rasplav [Calculation of the interfacial energy of some organic compounds at the interface between a single crystal and a melt] // Zhurnal fizicheskoj himii. 1981. 55. № 5. P. 1324–1327. [In Russian].
- Khokonov Kh.B., Zadumkin S.N. K voprosu gomogennogo obrazovaniya novoy fazy [To the guestion of the homogeneous formation of new phase] // Fizika oblakov i aktivnykh vozdeystviy. 1969. № 14. P. 93–99. [In Russian].
- 3. Khokonov Kh.B., Zadumkin S.N. K voprosu geterogennogo obrazovaniya novoy fazy // Fizika oblakov i aktivnykh vozdeystviy [To the heterogeneous formation of new phase] // Fizika oblakov i aktivnykh vozdeystviy. 1970. № 17. P. 155–167. [In Russian].
- 4. Landau L.D., Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika [Statistical physics]. V. 5. Part 1. M.: 1976. [In Russian].
- 5. Rowlinson J.S., Widom B. Molekulyarnaya teoriya kapillyarnosti [Molekular theory of capillarity]. M.: Mir, 1986. P. 244–247. [In Russian].
- 6. Zel'dovich Ya.B. K teorii obrazovaniya novoj fazy. Kavitaciya [On the theory of the formation of a new phase. Cavitation] // Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoj fiziki. 1942. **12**. № 11. P. 525–538. [In Russian].
- Chikawa J., Shirai S. Melting of silicon crystals and a possible origin of swirl defects // Journal of crystal growth. 1977. 39. P. 328–340.
- 8. Telesnin P.V. Molekulyarnaya fizika [Molecular physics]. M.: Vysshaya shkola, 1973. [In Russian].
- 9. Trofimova T.I. Kurs fiziki [Physics course]. M.: Akademiya, 2010. [In Russian].
- 10. Sivuhin D.V. Obshchij kurs fiziki. Termodinamika i molekulyarnaya fizika [General course of physics. Thermodynamics and molecular physics]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
- 11. Matveev A.N. Molekulyarnaya fizika. Ucheb. posobie dlya vuzov [Molecular Physics. Proc. allowance for universities]. M.: Vysshaya shkola, 1981. [In Russian].
- 12. Kikoin A.K., Kikoin I.K. Molekulyarnaya fizika [Molecular Physics]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
- Savel'ev Yu., Kurs fiziki I.V. T. 1. Mekhanika. Molekulyarnaya fizika [Physics course. Vol. 1. Mechanics. Molecular physics]. M.: Knorus, 2009. [In Russian].
- 14. Abramzon A.A., Bocharov V.V., Gaevoy G.M. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva [Surfactants]: A Handbook. L.: Himiya, 1979. [In Russian].
- 15. Dohov M.P., Kokoeva M.N., Sherieva E.X. Smachivanie zheleza i medi zhidkimi olovom, svincom i raschyot ih mezhfaznyh energij [Wetting of iron and copper with liquid tin, lead and calculation of their interfacial energies // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy, 2019. **21**. № 3. P. 385–389. [In Russian].

УДК 541.135

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ(III) НА ИНЕРТНОМ И АКТИВНОМ ЭЛЕКТРОДАХ В РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИДЕ ЦЕЗИЯ

© 2022 г. А. В. Новоселова^{а, b, *}, В. В. Смоленский^{а, b}, А. Л. Бове^{а, b}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: alena novoselova@list.ru

> Поступила в редакцию 24.02.2022 г. После доработки 03.03.2022 г. Принята к публикации 10.03.2022 г.

Методами циклической, квадратно-волновой вольтамперометрии и потенциометрии при нулевом токе исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в расплавленном хлориде цезия в интервале температур 963-1063 К на инертном молибленовом и активном галлиевом электродах в атмосфере инертного газа. Все операции по сборке экспериментальной ячейки проводили в сухом боксе, исключающем попадание примесей кислорода и влаги на используемые реактивы. Циклические вольтамперограммы расплавленной смеси CsCl-DyCl₃, полученные на молибденовом инертном электроде при различных скоростях сканирования при 987 К, характеризуются наличием одного пика тока восстановления и соответствующего ему пика тока окисления. Это указывает на то, что реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла протекает в одну стадию с возможным участием трех электронов. На квадратно-волновой вольтамперограмме фиксируется асимметричная катодная кривая гауссовой формы с одним четко выраженным пиком тока. Число электронов реакции электрохимического восстановления, рассчитанное из ширины полупика катодной кривой, было близко к трем ($n = 2.89 \pm 0.05$). Установлен механизм катодного осаждения металлического диспрозия на инертном Мо электроде. Показано, что электродная реакция протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты диффузии комплексных ионов [DyCl₆]³⁻ при разных температурах и определена энергия активации процесса диффузии. Зависимость коэффициентов диффузии ионов диспрозия(III) от температуры подчиняется закону Аррениуса и описывается уравнени-ем $\lg D = -3.15 - \frac{2010}{\pi} \pm 0.02$. Рассчитана энергия активации процесса диффузии, равная -38.7 кДж/моль. Установлена экспериментальная зависимость условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy от температуры. Она описывается линейным уравнением: $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.921 \pm 0.007) + (6.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}T \pm 0.005$ В. Рассчитаны основные термодинамические характеристики трихлорида диспрозия. Установлено, что реакция электрохимического осаждения диспрозия на активном галлиевом электроде связана с процессом сплавообразования и протекает с деполяризацией. Измерены равновесные потенциалы сплава Dv-Ga и определена температурная зависимость условного стандартного потенциала сплава, которая описывается линейным уравнением: $E_{\text{Dv}(\text{Ga})}^{**} = -(3.069 \pm 0.005) + (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} T \pm 0.006 \text{ B}.$ Предложена схема реакции образования интерметаллических соединений Dy-Ga. Рассчитаны коэффициенты активности и избыточная парциальная энергия Гиббса для диспрозия в жидком галлии.

Ключевые слова: электрохимия, термодинамика, трихлорид диспрозия, расплавленные соли, катодные процессы, коэффициенты диффузии, сплавообразование **DOI:** 10.31857/S0235010622040077

введение

Редкоземельные металлы (P3M) высокой степени чистоты применяют в различных отраслях промышленности: радиоэлектронике, приборо- и машиностроении, металлургии, химической и керамической промышленности и др. В природе P3M разделены на две группы: цериевая, включающая легкие лантаноиды: от лантана до гадолиния, и иттриевая, состоящая из иттрия и остальных лантаноидов. Из-за высокой химической активности соединений лантаноидов невозможно получить чистые металлы или их сплавы из водных растворов, поэтому их получают методами металлотермии и электролизом расплавленных сред. Для разработки и совершенствования технологических операций электролитического получения и рафинирования Р3M необходимо иметь всесторонние сведения о физико-химических характеристиках солевых расплавов, содержащих редкоземельные элементы, в частности, знать электрохимические и термодинамические свойства [1–3].

Расплавленные хлориды щелочных металлов являются хорошими реакционными средами для селективного растворения или осаждения РЗМ. Они представляют собой ионные жидкости с дальнодействующим кулоновским взаимодействием частиц. Растворение многозарядных катионов в расплавленных хлоридных средах сопровождается образованием комплексных ионов различной конфигурации, например, тетраэдрических или октаэдрических [4, 5].

В литературе имеются противоречивые сведения об электрохимических свойствах соединений диспрозия в расплавленных солевых смесях. Электронные спектры поглощения ионов редкоземельных металлов Sm(III), Dy(III), Ho(III) и Er(III) были исследованы в ряду от LiCl до CsCl [6]. Показано, что в расплавах происходит образова-

ние комплексных группировок [LnCl]₆³⁻. Изучено электрохимическое поведение ионов Dy(III) в галогенидных электролитах на инертных и активных электродах. Установлено, что на активных электродах катодные реакции протекают с деполяризацией с образованием интерметаллических соединений разного состава [7–13]. В [14] изучено электровосстановление ионов Dy(III) в расплаве 3LiCl-2KCl на инертном вольфрамовом и активном алюминиевом электродах. Так, на инертном электроде процесс протекает в две последовательные стадии: $Dy(III) + \bar{e} \rightarrow Dy(II)$ и $Dy(III) + 2\bar{e} \rightarrow Dy$, а на активном электроде – в одну стадию с деполяризацией. Стационарными и нестационарными электрохимическими методами изучено электрохимическое поведение и эффективность извлечения диспрозия из растворов 3LiCl-2KCl, содержащих DyCl₃ и GdCl₃. Установлено, что на W электроде ионы Dy(III) восстанавливаются до металлического состояния в две последовательные стадии [15]. В работе [16] исследованы механизмы восстановления ионов Sm(III) и Dy(III) на вольфрамовом и бинарном Bi-Pb электродах. Было обнаружено, что восстановление Dy(III) и Sm(III) на инертном электроде протекает в одну стадию для диспрозия, а для самария — в две ступени. Позднее было доказано [17–19], что процесс катодного восстановления ионов Dy(III) до металла на инертных электродах протекает необратимо, в одну стадию с участием трех электронов.

Целью данного исследования является установление механизма катодного восстановления ионов Dy(III) до металла на инертном Мо и активном Ga электродах и расчет термодинамических характеристик соединений диспрозия в расплаве CsCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид цезия квалификации "х. ч." (99.9%) ООО "Невский химик", металлический галлий (99.9999%) ОАО "Пикалевский глиноземный завод" и все реагенты использовали без дополнительной очистки. Все операции по сборке ячейки и загрузке реаген-

тов осуществляли в перчаточном боксе SPEKS GB02 (содержание кислорода <1 ppm и влаги <1 ppm).

Эксперименты проводили в трехэлектродной кварцевой ячейке в тигле из стеклоуглерода под атмосферой сухого аргона в интервале температур 963–1063 К. Противоэлектродом служил стержень из стеклоуглерода диаметром 3 мм. В качестве рабочего электрода использовали молибденовую проволоку диаметром 1 мм и кварцевый микротигель с жидким галлием. Площадь поверхности твердого электрода рассчитывали по глубине погружения, а жидкого – по диаметру микротигля. Измерения осуществляли относительно стандартного хлорного электрода сравнения.

Электрохимическое поведение ионов Dy(III) в расплавленном хлориде цезия исследовали методами циклической, квадратно-волновой вольтамперометрии и потенциометрии при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая часть работы связана с изучением механизма катодного восстановления ионов Dy(III) до металла. Эти исследования необходимы для поиска оптимальных условий электролитического получения металлического диспрозия высокой степени чистоты в расплавленных солях. Стабильные степени существования соединений диспрозия определяли различными электрохимическими методами. Циклические вольтамперограммы расплавленной смеси CsCl–DyCl₃, полученные на инертном молибденовом электроде при различных скоростях сканирования при 987 К, приведены на рис. 1. Они характеризуются наличием одного катодного пика восстановления и одним анодным пиком окисления. Это указывает на то, что реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла протекает в одну стадию с возможным участием трех электронов. Увеличение скорости сканирования приводило к смещению потенциала катодного пика тока в отрицательную сторону, в тоже время катодные пики то-ков были прямо пропорциональны корню квадратному от скорости сканирования.

Для определения числа электронов электродной реакции был использован метод квадратно-волновой вольтамперометрии. Асимметричная катодная кривая гауссовой формы была получена в растворе CsCl–DyCl₃ при 695 K, рис. 2. Вставка на рис. 2 показывает взаимосвязь между катодным пиком тока и корнем квадратным из частоты. Данная зависимость линейна и проходит через начало координат, что позволяет использовать уравнение (1) для расчета числа электронов электродной реакции в диапазоне частот (10–18 Гц):

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF},\tag{1}$$

где $W_{1/2}$ — ширина полупика, В; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T — абсолютная температура, К; n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея, Кл/моль.

Рассчитанное число электронов катодной реакции было близко к трем ($n = 2.89 \pm \pm 0.05$).

На основании анализа полученных результатов и в соответствии с теорией циклической вольтамперометрии можно сделать вывод о том, что реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла на инертном электроде протекает необратимо,



Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl–DyCl₃, полученные на Мо электроде ($S = 0.15 \text{ см}^2$) при разных скоростях сканирования, B/c: I - 0.1; 2 - 0.2; 3 - 0.3. m(DyCl₃) = 2.64 мас. %. T = 987 K.



Рис. 2. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава CsCl–DyCl₃ при частоте 14 Гц, высота импульса 25 мВ; шаг потенциала 1 мВ. m(DyCl₃) = 2.93 мас. %. T = 1023 К. Вставка: Соотношение между пиком тока и корнем квадратным из частоты.

в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда [20] и в разбавленных растворах описывается уравнением:

$$Dy(III) + 3\bar{e} \rightarrow Dy.$$
 (2)

Т, К	$D \cdot 10^5$, см ² /с	$E_{ m A}$, кДж/моль
963	0.60 ± 0.03	
995	0.68 ± 0.03	38 7
1023	0.77 ± 0.03	-38:7
1063	0.94 ± 0.03	

Таблица 1. Коэффициенты диффузии и энергия активации ионов $[DyCl_6]^{3-}$ в расплавленном CsCl при разных температурах

Коэффициенты диффузии комплексных ионов $[DyCl_6]^{3-}$ в солевом расплаве определяли методом циклической вольтамперометрии по уравнению (3) [20], справедливого для случая необратимой системы при использованных скоростях сканирования.

$$I_{\rm p} = 0.496 nFSC_0 \left(\frac{\alpha nFD \upsilon}{RT}\right),\tag{3}$$

где I_p – ток пика, А; S – площадь рабочего электрода, см²; C_0 – концентрация ионов диспрозия, моль/см³; D – коэффициент диффузии, см²/с; υ – скорость сканирования, B/c.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры подчиняется закону Аррениуса и описывается следующим уравнением:

$$\lg D = -3.15 - \frac{2010}{T} \pm 0.02. \tag{4}$$

Найденные значения коэффициентов диффузии были использованы для расчета энергии активации процесса диффузии.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \pm \Delta,$$
(5)

где E_A — энергия активации процесса диффузии, кДж/моль; D_0 — предэкспоненциальный член, см²/с; Δ — ошибка эксперимента.

Значения коэффициентов диффузии и энергии активации ионов диспрозия(III) в расплавленном хлориде цезия при разных температурах приведены в табл. 1.

Определение равновесного электродного потенциала пары Dy(III)/Dy при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе. Для этого инертный молибденовый электрод поляризовали током 25–75 мА в течение 20–35 с, а затем снимали зависимость потенциал–время. Типичная хронопотенциограмма расплава CsCl–DyCl₃ представлена на рис. 3. Для расчета условного стандартного потенциала применяли уравнение Нернста:

$$E_{\rm Dy(III)/Dy} = E_{\rm Dy(III)/Dy}^* + \frac{RT}{nF} \ln C_{\rm DyCl_3},$$
(6)

где

$$E_{\rm Dy(III)/Dy}^{*} = E_{\rm Dy(III)/Dy}^{\rm o} + \frac{RT}{nF} \ln\gamma_{\rm DyCl_3}.$$
(7)

Экспериментальная зависимость, полученная с использованием программного обеспечения Origin Pro версия 7.5 в диапазоне температур 963–1063 К описывается линейным уравнением:

$$E^*_{\rm Dy(III)/Dy} = -(3.921 \pm 0.007) + (6.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005 \,\mathrm{B}.$$
(8)



Рис. 3. Зависимости потенциал–время, полученные после кратковременной катодной поляризации инертного Мо электрода в расплаве CsCl–DyCl₃. I = 25-75 мA; $\tau = 20-35$ с. m(DyCl₃) = 2.72 мас. %. I – равновесный потенциал пары Dy(III)/Dy при T = 1007 K; 2 – равновесный потенциал пары Dy(III)/Dy при T = 965 K.

Изменение условной стандартной энергии Гиббса при образовании трихлорида диспрозия из элементов рассчитывали по уравнению (9). Полученная зависимость описывается выражением (10):

$$\Delta G^*_{\rm DyCl_3} = nFE^*_{\rm Dy(III)/Dy},\tag{9}$$

$$\Delta G^*_{\text{DvCl}_3} = -1135.1 + 0.197 \cdot T \pm 1.1 \ \text{кДж/моль}.$$
 (10)

Полученные результаты обобщены в табл. 2.

На рис. 4 представлены хронопотенциограммы расплава $CsCl-DyCl_3$, снятые на молибденовом и галлиевом электродах при 965 К. На рис. 4 (1) приведена зависимость потенциал—время после кратковременной поляризации Ga электрода. Плато при потенциале –2.58 В отвечает равновесному потенциалу катодного продукта, т.е. сплаву Dy–Ga. В случае катодной поляризации инертного Мо электрода на хронопотенциограмме четко фиксируется плато, которое соответствует равновесному потенциалу пары Dy(III)/Dy, рис. 4 (2). Проведенные исследования показали, что величина деполя-

<i>Т</i> , К	$E^*_{\rm Dy(III)/Dy}, B$	$\Delta G^*_{\mathrm{DyCl}_3}$, кДж/моль	$\Delta H^*_{\mathrm{DyCl}_3}$, кДж/моль	$\Delta S^*_{\mathrm{DyCl}_3},$ Дж/моль
963	-3.255 ± 0.005	-945.6 ± 1.1		
995	-3.244 ± 0.005	-939.2 ± 1.1	1125 1	107.0
1023	-3.225 ± 0.005	-933.7 ± 1.1	-1155.1	197.0
1063	-3.187 ± 0.005	-925.9 ± 1.1		

Таблица 2. Условные стандартные потенциалы пары Dy(III)/Dy и условная стандартная энергия Гиббса образования трихлорида диспрозия в расплавленном CsCl при разных температурах



Рис. 4. Зависимости потенциал—время, снятые после кратковременной катодной поляризации Ga (1) и Mo (2) рабочего электрода в расплаве CsCl–DyCl₃. m(DyCl₃) = 2.57 мас. %. T = 961 K. I = 25–75 мA; τ = 20–35 с. I – равновесный потенциал сплава Dy–Ga пары Dy(III)/Dy; 2 – равновесный потенциал пары Dy(III)/Dy.

ризации при разряде ионов диспрозия на галлиевом электроде находилась в диапазоне 0.50–0.55 В. Это связано с процессом сплавообразования при использовании активных катодов во время электролиза расплава.

Значение равновесного стандартного потенциала сплава определяли методом потенциометрии при нулевом токе, рис. 4 (1). Для расчета условного стандартного потенциала сплава применяли уравнение Нернста:

$$E_{\rm Me(cплaB)} = E_{\rm Me(cплaB)}^{**} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{c_{\rm Me^{3+}}}{x_{\rm Me(cплaB)}},$$
(11)

где $E_{\text{Me}(\text{сплав})}$ – равновесный потенциал сплава, В; $E_{\text{Me}(\text{сплав})}^{**}$ – условный стандартный потенциал сплава, В; n – число электронов; $C_{\text{Me}(\text{III})}$ – концентрация ионов металла в растворителе, мол. доли, $x_{\text{Me}(\text{сплав})}$ – концентрация атомов металла в сплаве, мол. доли.

Изменение условных стандартных потенциалов сплавов в зависимости от температуры определяли с использованием Origin Pro версия 7.5. Полученные зависимости аппроксимируются линейным уравнением:

$$E_{\rm Dy(Ga)}^{**} = -(3.069 \pm 0.005) + (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.006 \text{ B.}$$
(12)

Коэффициенты активности диспрозия в жидком галлиевом сплаве рассчитывали по уравнению (13) [21]. Его температурная зависимость описывается уравнением (14):

$$\lg \gamma_{\rm Dy(Ga)} = \frac{nF}{2.303RT} \bigg(E^*_{\rm Dy(III)/Dy} - E^{**}_{\rm Dy-Ga} \bigg), \tag{13}$$

$$\lg \gamma_{\rm Dy(Ga)} = 5.45 - \frac{12905}{T} \pm 0.14.$$
 (14)

Низкие значения коэффициентов активности указывают на сильное взаимодействие между диспрозием и жидким галлием. Возрастание температуры приводило к упорядочению системы [22].

Таблица 3. Условные стандартные потенциалы сплава Dy–Ga, коэффициенты активности и термодинамические характеристики диспрозия в жидком галлии в расплавленном CsCl при разных температурах

<i>Т</i> , К	$E_{\rm Dy-Ga}^{**}$, B	$lg\gamma_{Dy-Ga}$	$\Delta G^*_{\mathrm{DyCl}_3},$ кДж/моль	$\Delta H^*_{\mathrm{DyCl}_3},$ кДж/моль	$\Delta S^*_{\mathrm{DyCl}_3},$ Дж/моль
963	-2.761 ± 0.006	-7.95	-151.9 ± 2.5		
995	-2.750 ± 0.006	-7.52	-143.7 ± 2.5	202 /	240.6
1023	-2.741 ± 0.006	-7.16	-136.9 ± 2.5	-383.4	240.0
1063	-2.729 ± 0.006	-6.69	-127.8 ± 2.5		

Избыточную парциальную энергию Гиббса для диспрозия в жидком галлии рассчитывали по уравнению (16) [21]:

$$\Delta G^*_{\mathrm{Dy}(\mathrm{Ga})} = \Delta H^*_{\mathrm{Dy}(\mathrm{Ga})} - T \Delta S^*_{\mathrm{Dy}(\mathrm{Ga})}, \tag{15}$$

$$\Delta G^*_{\mathrm{Dy(Ga)}} = nFE^*_{\mathrm{Dy(Ga)}},\tag{16}$$

$$\Delta G^*_{\text{Dy(Ga)}} = -383.4 + 0.241 \cdot T \pm 2.5 \text{ кДж/моль}.$$
 (17)

Схема реакции образования интерметаллических соединений Dy–Ga может быть представлена следующим образом [23]:

$$xDy + 3x\bar{e} + yGa = Dy_{x}Ga_{y}.$$
 (18)

Термодинамические характеристики жидкого сплава Dy-Ga приведены в табл. 3.

выводы

Методами циклической, квадратно-волновой вольтамперометрии и потенциометрии при нулевом токе проведено исследование реакции катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в расплаве CsCl в интервале температур 963–1063 К на молибденовом и галлиевом электродах. Установлен механизм катодного осаждения металлического диспрозия на инертном Мо электроде. Показано, что электродная реакция протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда. Определена температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов диспрозия(III) и установлено, что она подчиняется закону Аррениуса. Рассчитана энергия активации процесса диффузии. Определена температурная зависимость условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy. Рассчитаны основные термодинамические характеристики трихлорида диспрозия.

Установлено, что реакция электрохимического осаждения диспрозия на активном Ga электроде связана с процессом сплавообразования и протекает с деполяризацией. Измерены равновесные потенциалы сплава Dy–Ga и определена зависимость условного стандартного потенциала сплава от температуры. Предложена схема реакции образования интерметаллических соединений Dy–Ga. Рассчитаны коэффициенты активности и избыточная парциальная энергия Гиббса для диспрозия в жидком галлии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Yezhovska-Trshebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T. Rare Elements. Warsaw: Polish Academy of Sciences, 1976.
- 2. Михайличенко А.И. Редкие металлы. М.: Металлургия, 1987.

- 3. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия. 1991.
- 4. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
- 5. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
- Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // J. Alloys Compd. 2007. 441. P. L10–L13.
- Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // Electrochim. Acta. 2013. 106. P. 293–300.
- Yang Y., Zhang M., Han W., Sun P., Liu B., Jiang H., Jiang T., Peng S., Li M., Ye K., Yan Y. Selective electrodeposition of dysprosium in LiCl–KCl–GdCl₃–DyCl₃ melts at magnesium electrodes: Application to separation of nuclear wastes // Electrochim. Acta. 2014. 118. P. 150–156.
- trodes: Application to separation of nuclear wastes // Electrochim. Acta. 2014. 118. P. 150–156.
 Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // Electrochim. Acta. 2014. 147. P. 87–95.
- Konishi H., Nohira T., Yto Y. Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation // Electrochim. Acta. 2003. 48. P. 563–568.
- Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // Electrochim. Acta. 2013. 106. P. 293–300.
- Kobayashi S., Nohira T., Kobayashi K., Yasuda K., Hagiwara R., Oishi T., Konishi H. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten LiF–CaF₂–DyF₃ // J. Electrochem. Soc. 2012. 159. P. E193–E197.
- Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behaviour of dysprosium(III) in LiF-CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes // J. Electroanal. Chem. 2010. 642. P. 150–156.
- Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // Electrochim. Acta. 2005. 50. P. 2047–2057.
- Yang Y., Zgang M., Han W., Sun P., Liu B., Jiang H., Jiang T., Peng S., Li M., Ye K., Yan Y. Selective electrodeposition of dysprosium in LiCl-KCl-GdCl₃-DyCl₃ melts at magnesium electrodes: Application to separation of nuclear wastes // Electrochim. Acta 2014. 118. P.150–156.
- Li Z., Nang D., Meng S., Gu L., Dai Y., Liu Z. Electrolytic separation of Dy from Sm in molten LiCl-KCl using Pb-Bi eutectic alloy cathode // Separation and Purification Technology. 2021. 276. 119045.
- Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical Behavior of Dysprosium in Fused LiCl-KCl Eutectic at Solid Inert Mo and Liquid Active Ga Electrodes // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. 112510.
- Smolenski V., Novoselova A. Electrochemical Separation of Uranium from Dysprosium in Molten Salt/Liquid Metal Extraction System // J. Electrochem. Soc. 2021. 168. 062505.
- Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A., Ryzhov A., Yan Y., Xue Y., Ma F. Speciation of dysprosium in molten LiCl-KCl-CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study // J. Electroanal. Chem. 2022. 904. 115955.
- Bard A.J, Faulkner L.R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
- Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
- Kaptay G. On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures // Metall. Mater. Trans. A. 2012. 43. P. 531–543.
- 23. HSC Chemistry 6 Software, Outotec Research Oy (Pori, Finland).

STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION MECHANISM OF DYSPROSIUM(III) IONS ON INERT AND ACTIVE ELECTRODES IN MOLTEN CAESIUM CHLORIDE

A. V. Novoselova^{1, 2}, V. V. Smolenski^{1, 2}, A. L. Bovet^{1, 2}

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia ²The Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The reaction of the cathodic reduction of Dy(III) ions to metal in molten caesium chloride at the temperature range of 963–1063 K on inert molybdenum and active gallium electrodes at inert atmosphere was studied by cyclic, square-wave voltammetry and open-circuit poten-

tiometry. All operations with the experimental cell were carried out in a dry box, excluding the ingress of oxygen and moisture impurities in the reagents used. Cyclic voltammograms of molten CsCl-DyCl₃ solutions obtained on a molybdenum inert electrode at different scan rates at 987 K were characterized by the presence of one reduction current peak and one corresponding it oxidation peak. This indicates that the reaction of cathodic reduction of Dy(III) ions to metal proceeds in one stage with the possible participation of three electrons. An asymmetric Gaussian cathode curve with one clearly defined current peak was recorded on a square-wave voltammogram. The number of the exchanged electrons of the electrochemical reaction was calculated from the half-peak width of the cathode curve. It was close to three (n = $= 2.89 \pm 0.05$). So, the mechanism of the cathodic deposition of metallic dysprosium on an inert Mo electrode was established. It was shown that the electrode reaction was proceeded irreversibly, in one stage and was controlled by the charge transfer rate. The diffusion coefficients of complex [DyCl₆]³⁻ ions at different temperatures were calculated and the activation energy of the diffusion process was determined. The temperature dependence of the diffusion coefficients of dysprosium(III) ions obeys the Arrhenius law and was described by the equation: $\log D = -3.15 - \frac{2010}{T} \pm 0.02$. The activation energy of the diffusion process was equal to -38.7 kJ/mol. The experimental dependence of the apparent standard potential of Dy(III)/Dy couple vs. the temperature was established. It was described by the linear equation: $E_{\text{Dv(III)/Dv}}^* = -(3.921 \pm 0.007) + (6.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005 \text{ V}$. The principal thermodynamic characteristics of dysprosium trichloride were calculated. It was established that the reaction of the electrochemical deposition of dysprosium on an active gallium electrode was associated with the process of alloy formation and proceeds with depolarization. The equilibrium potentials of the Dy-Ga alloy were measured and the temperature dependence of the apparent standard potential of the alloy was determined, which was described by the linear equation: $E_{\text{Dy}(\text{Ga})}^{**} = -(3.069 \pm 0.005) + (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}T \pm 0.006$ V. The scheme of the reaction of the of intermetallic Dy-Ga compounds formation was proposed. The activity coefficients and excess Gibbs partial energy change for the metallic dysprosium in liquid gallium were calculated.

Keywords: electrochemistry, thermodynamics, dysprosium trichloride, molten salts, cathode reactions, diffusion coefficients, alloy formation

REFERENCES

- 1. Yezhovska–Trshebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T. Rare Elements. Warsaw: Polish Academy of Sciences, 1976.
- 2. Mikhaylichenko A.I. Redkie metally [Rare metals]. M: Metallurgia, 1987. [In Russian].
- Zelickman A.N. Korshunov B.G. Metallurgia redkih metallov [Metallurgy of rare metals]. M: Metallurgia, 1991. [In Russian].
- Baraboshkin A.N. Electrocristallizatciya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
- Smirnov M.V. Electrodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
- Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // J. Alloys Compd. 2007. 441. P. L10–L13.
- Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // Electrochim. Acta. 2013. 106. P. 293–300.
- Yang Y., Zhang M., Han W., Sun P., Liu B., Jiang H., Jiang T., Peng S., Li M., Ye K., Yan Y. Selective electrodeposition of dysprosium in LiCl–KCl–GdCl₃–DyCl₃ melts at magnesium electrodes: Application to separation of nuclear wastes // Electrochim. Acta. 2014. 118. P. 150–156.
- Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl– KCl salts // Electrochim. Acta. 2014. 147. P. 87–95.
- Konishi H., Nohira T., Yto Y. Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation // Electrochim. Acta. 2003. 48. P. 563–568.

- Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // Electrochim. Acta. 2013. 106. P. 293–300.
- Kobayashi S., Nohira T., Kobayashi K., Yasuda K., Hagiwara R., Oishi T., Konishi H. Electrochemical formation of Dy-Ni alloys in molten LiF-CaF₂-DyF₃ // J. Electrochem. Soc. 2012. 159. P. E193-E197.
- Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behaviour of dysprosium(III) in LiF–CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes // J. Electroanal. Chem. 2010. 642. P. 150–156.
- Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // Electrochim. Acta. 2005. 50. P. 2047–2057.
- Yang Y., Zgang M., Han W., Sun P., Liu B., Jiang H., Jiang T., Peng S., Li M., Ye K., Yan Y. Selective electrodeposition of dysprosium in LiCl–KCl–GdCl₃–DyCl₃ melts at magnesium electrodes: Application to separation of nuclear wastes // Electrochim. Acta 2014. 118. P.150–156.
- Li Z., Nang D., Meng S, Gu L., Dai Y., Liu Z. Electrolytic separation of Dy from Sm in molten LiCl-KCl using Pb-Bi eutectic alloy cathode // Separation and Purification Technology. 2021. 276. 119045.
- Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical Behavior of Dysprosium in Fused LiCl-KCl Eutectic at Solid Inert Mo and Liquid Active Ga Electrodes // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. 112510.
- Smolenski V., Novoselova A. Electrochemical Separation of Uranium from Dysprosium in Molten Salt/Liquid Metal Extraction System // J. Electrochem. Soc. 2021. 168. 062505.
- Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A., Ryzhov A., Yan Y., Xue Y., Ma F. Speciation of dysprosium in molten LiCl-KCl-CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study // J. Electroanal. Chem. 2022. 904. 115955.
- 20. Bard A.J, Faulkner L.R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
- Lebedev V.A. Izbiratelnost zhidkometallicheskih electrodov v rasplavlennih galogenidah [Selectivity of liquid metal electrodes in molten halide salts]. Chelyabinsk: Metallurgia, 1993. [In Russian].
- Kaptay G. On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures // Metall. Mater. Trans. A. 2012. 43. P. 531–543.
- 23. HSC Chemistry 6 Software, Outotec Research Oy (Pori, Finland).

УДК 669.054.82

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЬЮМИНГОВАНИЯ ШЛАКОВ МЕДНОЙ ПЛАВКИ

© 2022 г. А. С. Вусихис^{а, *}, Л. И. Леонтьев^а, С. В. Сергеева^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: vas58@mail.ru

> Поступила в редакцию 27.02.2022 г. После доработки 20.03.2022 г. Принята к публикации 23.03.2022 г.

Для описания процессов фьюмингования шлаков медной плавки продуктами конверсии метана кислородом при различном коэффициенте расхода кислорода (α), меняющемся от 0.25 до 0.75, в интервале температур 1473–1773 К применена методика термодинамического моделирования в приближении к открытым системам, с дробным введением исходного газа-восстановителя и периодическим выводом металлической фазы и отходящих газов из состава рабочего тела. Выявлены взаимосвязи содержаний оксидов железа и цинка в оксидном расплаве и степеней их восстановления от температуры и количества введенного восстановителя. Термодинамическое равновесие систем рассчитывалось при допущении идеальности растворов, т.е. при коэффициенте активности оксида цинка, равном 1. В реальных условиях шлакового расплава медной плавки а_{ZnO} близок к 3. Поэтому количественные показатели промышленной плавки отличаются от расчетных. В то же время изменение параметров плавки относительно друг друга будет одинаково. Основной результат работы сравнительный анализ протекания процессов в зависимости от температуры и состава газа-восстановителя. Показано, что количество продуктов конверсии и соответственно природного газа, необходимого для их получения, необходимое для восстановления металлов до фиксированной степени извлечения цинка существенно зависит от температуры и состава газа. Полученные сведения полезны для прогнозирования термоэкстракционных процессов, протекающих при извлечении полезных компонентов из шлаков цветной металлургии.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, шлак медной плавки, восстановление, фьюмингование, газ, продукты конверсии метана, кислород, цинк, железо **DOI:** 10.31857/S0235010622040120

введение

Шлаки автогенной плавки медных сульфидных руд [1–7] могут содержать большое количество цинка. Одним из способов его извлечения является фьюмингование, в основе которого лежит барботаж оксидного расплава газом-восстановителем [7–9]. В связи с этим оценка влияния состава газа и температуры на ход процесса представляется важной задачей.

Для предварительного анализа параметров протекания различных металлургических процессов с целью решения задач совершенствования металлургических технологий широко используют термодинамическое моделирование (ТДМ) [10–13], в том числе при изучении восстановительной обработки шлаковых расплавов при их обеднении, обеспечивающих высокое извлечение из них цветных металлов. В результате проведенных расчетов получены данные о фазовом составе исходных и восстановленных шлаков, определены формы нахождения в них цветных металлов, закономерности распределения цветных металлов между сплавом и шлаком, влияние на него кислородного потенциала взаимодействующих с ними газов [14–18].

Однако, существующие методологии ТДМ предназначены для анализа равновесия в закрытых системах, что не отвечает реальным процессам в пирометаллургических агрегатах. Авторами данной работы разработана методика, позволяющая приблизить данные ТДМ к реальным процессам восстановления металлов из многокомпонентных оксидных расплавов [19]. Основное различие методик заключается в том, что в первом случае рассматривают равновесие в системе при одном и том же составе исходного расплава в зависимости от количества введенного в нее газа-восстановителя, а во втором, в проведении расчетных циклов с шаговым приближением к требуемой степени восстановления металлов, с одновременным выводом из состава рабочего тела образовавшихся газов и металлической фазы. Этот подход позволяет моделировать процессы и качественно оценить полноту протекания реакций в пирометаллургических агрегатах, использующих барботаж расплава газом-восстановителем.

При апробации метода ТДМ на процессах восстановления железа и никеля монооксидом углерода получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных [19]. Ранее указанная методика была применена для моделирования процессов восстановления железа и никеля из рудных и модельных расплавов различными газами-восстановителями [20–22].

В настоящей работе методами термодинамического моделирования проанализированы процессы барботажа оксидного расплава, близкого по составу шлаку медной плавки в печи Ванюкова СУМЗ [23]. В качестве газа-восстановителя, приняты продукты кислородной конверсии метана при различном коэффициенте расхода кислорода (α) по реакции

$$CH_4 + 2\alpha O_2 \rightarrow kCO + hH_2 + mCO_2 + nH_2O,$$
(1)

где α — коэффициент расхода, определяемый как отношение количества кислорода, поданного на окисление углеводородов, к его количеству, необходимому для полного окисления метана до CO₂ и H₂O по реакции CH₄ + 2O₂ \rightarrow CO₂ + 2H₂, *k*, *h*, *m* и *n* – коэффициенты, определяющие количество образующихся газов при окислении CH₄ для заданного α .

МЕТОДИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Математическая модель ТДМ предусматривает следующие допущения.

1. Скорость взаимодействия оксидов восстанавливаемых металлов с газом-восстановителем настолько велика, что при всплывании в оксидном расплаве пузыря газа в нем достигается равновесие.

2. После взаимодействия с очередной порцией газа концентрация оксидов меняется мгновенно и по всему объему расплава.

Расчет дробится на циклы, в каждом последующем из которых предусмотрено участие только оксидной фазы с достигнутым содержанием оксидов восстанавливаемых металлов и выводом из системы газа и металлической составляющей. Расчет проводится по (Z) последовательным циклам с введением восстановителя в количестве (n) молей в единичной порции.

Расчет ведут следующим образом:

Задаются исходные составы расплава и газа и их количество

$$\sum_{j=1}^{i=n} N_{0,j}^{(s)}, \quad \sum_{i=1}^{i=m} N_i^{\{g\}}, \tag{2}$$

где $N_{l,j}^{(s)}$ – количество молей *j*-го компонента в *n*-компонентном оксидном расплаве; $N_i^{\{g\}}$ – количество молей *i*-го компонента газа в *m*-компонентной газовой смеси.

Производится расчет равновесия в системе

$$\sum_{j=1}^{j=n} N_{0,j}^{(s)} + \sum_{i=1}^{i=m} N_i^{\{g\}} \to \sum_{j=1}^{j=n} N_{1,j}^{(s)} + \sum_{b=1}^{b=c} N_{1,b}^{[s]} + \sum_{i=1}^{i=m} N_{i,1}^{\{g\}},$$
(3)

где $N_{1,j}^{(s)}$ – равновесное количество молей *b*-го компонента в *c*-компонентном металлическом расплаве; $N_{1,b}^{[s]}$ – равновесное количество молей *j*-го компонента в *n*-компонентном оксидном расплаве; $N_{i,1}^{\{g\}}$ – количество молей *i*-го компонента газа в *m*-компонентной газовой смеси, равновесной с расплавом.

Задается новый исходный состав оксидного расплава, количество оксидов в котором равно равновесному содержанию

$$\sum_{j=1}^{i=n} N_{1,j}^{(s)}.$$
 (4)

Повторяется расчет равновесия системы с новыми исходными данными (состав газа-восстановителя, подаваемого в систему, и его количество не меняются, а компоненты системы, находящиеся в металлическом состоянии, выводятся из системы и при расчете равновесия не учитываются).

$$\sum_{i=1}^{i=n} N_{1,j}^{(s)} + \sum_{i=1}^{i=m} N_i^{\{g\}} \to \sum_{j=1}^{j=n} N_{2,j}^{(s)} + \sum_{b=1}^{b=c} N_{2,b}^{[s]} + \sum_{i=1}^{i=m} N_{i,2}^{\{g\}},$$
(5)

Цикл повторяется до тех пор, пока количество восстанавливаемых оксидов в расплаве не уменьшится до заданной величины.

Применение методики позволяет определять, в зависимости от количества введенного газа-восстановителя (V_g), следующие величины: содержание оксидов (C_{MeO}) в шлаке и металлов (C_{Me}) в сплавах, коэффициенты перехода компонентов в элементное состояние (ϕ_{Me}) и межфазное распределение элементов. Расчеты проведены с использованием программного комплекса и базы данных ИВТАНТЕРМО.

В качестве конденсированной фазы рабочего тела выбрана оксидная система массой 1.03 кг, близкая по составу шлакам медной плавки и содержащая, мас. %: 36.41 FeO, 15.79 Fe₃O₄, 31.51 SiO₂, 7.88 ZnO, 3.97 Al₂O₃, 3.27 CaO, 1.17 MgO. Расчеты проведены при давлении 0.1 МПа и температурах 1473–1773 К. Единичный цикл расчетов соответствовал количеству конвертированного газа 21.87 дм³ на килограмм оксидов. В расчетах принято, что, исходя из диаграммы состояния Fe–Zn, металлические продукты восстановления взаимно нерастворимы [24]. Для рассматриваемого интервала температур цинк находится в газообразном состоянии. Термодинамическое равновесие систем рассчитывалось при допущении идеальности растворов, а основной результат – это сравнительный анализ протекания процессов в зависимости от температуры и состава газа-восстановителя.

В ходе расчетов вели оценку изменения содержания оксидов цинка (C_{ZnO}) и железа ($C_{Fe_3O_4}$, C_{FeO}) в рабочем теле (PT) от количества введенного газа (V_g). Степень восстановления цинка (ϕ_{Zn}) и железа (ϕ_{Fe}) до металлического состояния определяли по выражению:

a	$V_{\rm O_2}/V_{\rm CH_4},$	тк		Состав газа, %					
u	моль/моль	<i>1</i> , K	H ₂	СО	CH ₄	H ₂ O	CO ₂		
		1473	66.5	33.3	0.1	0.1	0.0		
0.25	0.5	1573	66.6	33.3	0.0	0.0	0.0		
	0.5	1673	66.6	33.3	0.0	0.0	0.0		
		1773	66.6	33.3	0.0	0.0	0.0		
		1473	55.8	30.9	0.0	10.9	2.4		
0.33	0.7	1573	55.5	31.2	0.0	11.2	2.2		
		1673	55.3	31.4	0.0	11.4	1.9		
		1773	55.1	31.6	0.0	11.6	1.8		
		1473	40.3	26.4	0.0	26.4	7.0		
0.5	1	1573	39.7	27.0	0.0	27.0	6.3		
		1673	39.2	27.5	0.0	27.5	5.8		
		1773	38.7	27.9	0.0	27.9	5.4		
		1473	17.6	15.7	0.0	49.1	17.6		
0.75	1.5	1573	16.8	16.5	0.0	49.8	16.8		
0.75	1.5	1673	16.2	17.2	0.0	50.5	16.2		
		1773	15.6	17.7	0.0	51.1	15.6		

Таблица 1. Составы конвертированных газов, взятых для термодинамических расчетов

где $m_{\rm Me}$ — масса элемента в металлическом состоянии; $m_{\rm MeO}$ — масса элемента в виде оксидов в исходном рабочем теле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были проведены термодинамические расчеты состава продуктов кислородной конверсии метана, используемых в качестве газа-восстановителя при термодинамическом моделировании барботажного восстановления металлов из оксидного расплава для температур 1473–1773 К. Соотношения объемов кислорода (V_{O_2}) и метана (V_{CH_4}) в конвертируемой смеси (V_{O_2}/V_{CH_4}) соответствуют уравнению (1) от-куда рассчитан состав конвертированного газа (табл. 1).

При $\alpha = 0.25$ температура слабо влияет на состав конвертированного газа. В остальных случаях с ростом температуры количество H₂ и CO₂ в газе несколько снижается, а CO и H₂O повышается.



Рис. 1. Изменение содержания оксидов железа (C_{FeO} , $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$) и цинка (C_{ZnO}) (*a*) в расплаве, степени металлизации цинка (ϕ_{Zn}) и железа (ϕ_{Fe}) (*b*), содержания цинка в отходящем газе (C_{Zn}) (*b*) в зависимости от количества конвертированного газа (V_g), при температурах 1473–1773 К.

Анализ результатов термодинамического моделирования барботажного восстановления (рис. 1) показал следующее.

Процесс можно разделить на несколько этапов. На первом этапе происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и Zn^{2+} до Zn^0 . За счет этого содержание в оксидном расплаве Fe_3O_4 и ZnO снижается, а FeO – увеличивается. С ростом расхода газа количество цинка, восстановленного единичной порцией газа, увеличивается, что приводит к возрастанию его концентрации в отходящем газе до максимального значения, соответствующего окончанию этапа. Не зависимо от состава газа повышение температуры интенсифицирует восстановление, поэтому одному и тому же количеству введенного газа, соответствует более низкие содержания Fe_3O_4 и ZnO и более высокие – FeO, а окончание этапа наступает раньше. С увеличением α от 0.25 до 0.75 окончание первого этапа наступает при больших расходах газа.

На втором этапе продолжается снижение содержаний в оксидном расплаве Fe_3O_4 и ZnO и увеличение FeO. Такой ход процесса наблюдается при барботаже оксидного расплава продуктами кислородной конверсии метана при коэффициенте расхода $\alpha > 0.33$ конвертированным газом независимо от его количества и состава в температурном интервале 1473–1773 К.

В случае использования конвертированного газа, полученного при $\alpha \le 0.33$, можно выделить третий этап — наблюдается появление в системе металлического железа, что сопровождается снижением содержания FeO в расплаве. Аналогичные результаты достигнуты в ходе экспериментальных исследований [25, 26].

Для оценки возможности использования полученных результатов при описании процессов извлечения цинка из высокожелезистых оксидных расплавов путем барботажа продуктами конверсии природного газа, для пояснения механизма восстановления и кинетических особенностей, а также разработки методики ведения таких процессов в лабораторных и промышленных условиях, их сравнили с результатами фьюмингования шлаков, близких по составу к рассматриваемым в настоящей статье, в промышленных печах емкостью 30 и 75 т продуктами конверсии природного газа при коэффициенте расхода воздуха 0.75 до степени извлечения цинка 85% [8, 27]. Расход природного газа на промышленные плавки много меньше, чем это получилось при моделировании (170 против 450 дм³/кг). Это связано с тем, что при расчетах расплавы принимали как идеальные растворы с коэффициентами активности у равными 1. В реальных шлаках, согласно данным различных авторов [28, 29], $\gamma \sim 3$, поэтому количество цинка, восстанавливаемое единичной порцией газа, реально будет больше, чем по расчетам, а значит общий расход газа – меньше. В то же время изменение параметров плавки относительно друг друга будет одинаково. Так интенсивность процесса восстановления при изменении температуры от 1473 до 1573 К в обоих случаях будет меняться в два раза.

Таким образом, количественно расчетные показатели, полученные в результате моделирования, будут отличаться от реальных, но для сопоставления влияния температуры и состава газа на ход процесса их вполне можно использовать.

Сопоставительный анализ показателей восстановления, достигнутых к конечному циклу (табл. 2), свидетельствует о следующем. Рост температуры интенсифицирует восстановление цинка и сокращает потребляемое количество газа-восстановителя. Минимальное количество газа, полученного в результате конверсии метана (V_{CH_4}) при $\alpha = 0.25$, необходимое для восстановления цинка до степени извлечения (ϕ_{Zn}) ~ 96%, расходуется при температуре 1773 К. При этом цинк на 2/3 восстанавливается водородом, доля использования которого (V_1/V_2), определяемая как отношение количества водорода, пошедшего в реакцию к его количеству, барботируемому в расплав, составляет более 50%, доля СО в два раза меньше (26.4%). При снижении температуры увеличивается количество конвертированного газа, участвующего в процессе барботажа, но снижается доля использования, как водорода, так и монооксида углерода. По мере увеличения α (при одинаковых температурах) количество водорода и СО в единичной порции газа уменьшается, поэтому общий расход газа увеличивается, но так же, как и при $\alpha = 0.25$ с ростом температуры общий расход газа уменьшается.

~	TK	V _g ,	$V_{\rm CH_4},$	() %	(0 %	C _{ZnO}	С _{FeO} , мас. %	С _{Fe₃O₄, мас. %}	$V_1/V_2, \%$		
α	1, к	дм ³ /кг	дм ³ /кг	ΨZn, 70	ΨFe, 70	мас. %			H ₂	СО	
	1473	304	101	85.2	28	1.6	46	1.3	30.5	15.3	
0.25	1573	217	72	95.8	17.1	0.4	49.9	1.5	34.7	16.1	
0.25	1673	130	43	96.7	6.5	0.3	53.0	1.4	42.4	19.7	
	1773	87	29	96.3	1.4	0.3	54.7	0.9	52.6	26.4	
	1473	304	101	80.4	8	1.7	51.2	2.1	19.6	9.6	
0.33	1573	217	72	93.4	4.1	0.6	53.0	1.9	25.8	13.7	
	1673	152	51	96.9	1.9	0.3	54.1	1.5	32.9	16.3	
	1773	109	36	97.4	0.0	0.2	55.1	1,0	46.0	25.4	
	1473	304	101	57	0.0	3.6	50.5	3.8	14.0	8.6	
0.5	1573	283	94	86.5	0.0	1.2	52.3	3.3	20.0	11.4	
0.5	1673	239	80	97.2	0.0	0.2	53.6	2.4	24.1	13.7	
	1773	174	58	98.6	0.0	0.1	54.5	1.6	36.5	21.8	
	1473	304	101	21	0.0	6.4	42.8	10.1	11.4	9.5	
0.75	1573	304	101	45.9	0.0	4.4	43.8	9.1	17.8	13.0	
0.75	1673	304	101	74.2	0.0	2.2	46.1	8.7	27.0	19.7	
	1773	304	101	92.5	0.0	0.6	49.0	6.1	30.8	27.8	

Таблица 2. Параметры, достигнутые в заключительном цикле расчетов по барботажному восстановлению цинка с использованием конвертированного газа ($\alpha = 0.25 - 0.75$)

выводы

Сравнительный анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что процесс фьюмингования наиболее эффективно вести при температурах выше 1773 и коэффициенте расхода кислорода менее 0.33. В этих условиях восстанавливается только цинк. Снижение температуры приводит к увеличению расхода газа и появлению в расплаве металлического железа, что отрицательно сказывается на процессе в целом.

При коэффициенте расхода кислорода более 0.33 восстановление оксидов железа до металла не происходит, но при этом увеличивается расход газа для достижения фиксированной степени восстановления цинка.

Полученные результаты полезны для планирования экспериментальных работ как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Их следует учитывать при моделировании процессов, интерпретации достигнутых результатов и использовании для оптимизации пирометаллургических процессов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне. М.: Металлургия, 1986.
- Халемский А.М., Тарасов А.В., Казанцев А.Н., Кинев В.Д. Плавка в печи Ванюкова медноцинкового сульфидного сырья. Екатеринбург: Кедр, 1993.
- 3. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier, Fifth Edition, 2011.
- Moskalyk R.R., Alfantaz A.M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow // Minerals Engineering. 2003. № 16. P. 893–919.
- 5. Wang J.P., Erdenebold U. A Study on reduction of copper smelting slag by carbon for recycling into metal values and cement raw material // Sustainability. 2020. № 12. P. 1421–1430.
- Prince S., Young J., Ma G., Young C. Characterization and recovery of valuables from waste copper smelting slag // In book: Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 2016.
- 7. Reddy R.G., Prabhu V.L., Mantha D. Zinc Fuming from lead blast furnace slag // High Temperature Materials and Processes. 2002. 21. № 6. P. 377–386.
- 8. Козырев В.В. Отгонка цинка из шлака при фьюминговании природным газом // Цветные металлы. 2009. № 2. С. 61–64.
- 9. Колобов Г.А., Грищенко С.Г., Пожуев В.И. Цветная металлургия. Физико-химические и технологические основы. Запорожье: Запорожская гос. инженерная академия, 2010.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия. 1994.
- Моисеев Г.К., Вяткин. Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: ЮУрГУ. 1999.
- 12. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: МИСиС. 2009.
- Boronenkov V., Zinigrad M., Leontiev L., Pastukhov E., Shalimov M., Shanchurov S. Phase interaction in the metal-oxide melts-gas system. The Modeling of Structure, Properties and Processes: Heidelberg, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
- Pickles C.A., Harris C.T., Peacey J., Forster J. Thermodynamic analysis of the Fe-Ni-Co-Mg-Si-O-H-S-C-Cl system for selective sulphidation of a nickeliferous limonitic laterite ore / Miner. Eng. // International J. Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2013. 54. P. 52–62.
- Sohn H.Y. Process modeling in non-ferrous metallurgy // Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes, Oxford: Elsevier Ltd. 2014. Ch. 2.4. P. 701–838.
- 16. Комков А.А., Ладыго Е.А., Быстров В.П. Термодинамический анализ процесса восстановительного обеднения шлаков, богатых по меди и никелю // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2002. № 4. С. 7–14.
- Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Билялова С.М. Структура и фазовые превращения металлизированных продуктов процессов восстановления шлаков // Комплексное использование минерального сырья. 2008. № 1. С. 74–80.
- 18. Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Нурлан Г.Б., Сейткулова Ж.Б. Исследование поведения цветных металлов, железа и мышьяка при восстановительном обеднении богатых по меди шлаков // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 1. С. 486–491.
- Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Моделирование процесса газового восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава в барботируемом слое // Бутлеровские сообщения. 2018. 55. № 7. С. 58–63.
- Dmitriev A.N., Vusikhis A.S., Sitnikov V.A., Leontiev L.I., Kudinov D.Z. Thermodynamic modeling of iron oxide reduction by hydrogen from the B₂O₃-CaO-FeO melt in bubbled layer // Israel J. Chemistry. 2007. 47. № 3-4. P. 299-302.
- Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Кудинов Д.З., Селиванов Е.Н. Термодинамическое моделирование восстановления никеля и железа из многокомпонентного силикатного расплава в процессе барботажа. Сообщение 1. Восстановитель – смесь СО–СО₂ // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2018. 61. № 9. С. 731–736.
- 22. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Кудинов Д.З., Селиванов Е.Н. Термодинамическое моделирование восстановления никеля и железа из многокомпонентного силикатного расплава в процессе барботажа. Сообщение 2. Восстановитель – смесь H₂-H₂O // Известия ВУЗов. Черная Металлургия. 2018. 61. № 10. С. 794–800.
- Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Tyushnyakov S., Bykov A., Belyaev V. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper-zinc concentrates // Transactions

of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and ExtrActive Metallurgy. 2015. **124**. № 2. P. 88–95.

- Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986.
- Серегин П.С., Попов В.А., Цемехман Л.Щ. Новые методы переработки материалов, содержащих цинк олово и свинец // Цветные металлы. 2010. № 10. С. 27–33.
- 26. Комков А.А., Камкин Р.И. Поведение меди и примесей при продувке медеплавильных шлаков газовой смесью CO-CO₂ // Цветные металлы. 2011. № 6. С. 26-31.
- Козырев В.В., Бессер А.Д., Парецкий В.Н. К вопросу извлечения цинка из шлаков свинцовод плавки // Электрометаллургия. 2013. № 6. С. 31–35.
- Комков А.А., Камкин Р.И. Математическая модель поведения примесей в условиях восстановительной барботажной обработки медеплавильных шлаков // Изв. ВУЗов Цветная металлургия. 2010. № 1. С. 24–30.
- Cockcroft S.L., Richard G.G., Brimacombe J.K. Mathematical model of lead behavior in zinc slag furning process // The Canadian J. Metallurgy and Materials Science 1988. 27. P. 27–40.

THERMODYNAMIC MODELING OF COPPER MELTING SLAG FUMING

A. S. Vusikhis¹, L. I. Leont'ev¹, S. V. Sergeeva¹

¹Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

To describe of the copper smelting slags furning processes of by products of methane conversion with oxygen at various oxygen consumption coefficient (α), varying from 0.25 to 0.75, in the temperature range of 1473–1773 K, the method of thermodynamic modeling was applied in approximation to open systems, with a fractional introduction of the initial reducing gas and periodic withdrawal of the metal phase and exhaust gases from the composition of the working fluid. Relationships between the contents of iron and zinc oxides in the oxide melt and the degrees of their reduction as a function of temperature and the amount of introduced reducing agent are revealed. The thermodynamic equilibrium of the systems was calculated under the assumption that the solutions were ideal, i.e. with an activity coefficient of zinc oxide equal to 1. In real conditions of the copper melting slag melt, a_{ZnO} is close to 3. Therefore, the quantitative indicators of industrial melting differ from the calculated ones. At the same time, the change in melting parameters relative to each other will be the same. The main result of the work is a comparative analysis of the processes course of depending on the temperature and composition of the reducing gas. It has been shown that the amount of conversion products and, accordingly, the amount of natural gas required for their production, which is necessary for the metals reduction to a fixed degree of zinc extraction, depends significantly on the temperature and composition of the gas. The information obtained is useful for predicting thermal extraction processes occurring during the extraction of useful components from non-ferrous metallurgy slags.

Keywords: thermodynamic modeling, copper slag, recovery, fuming, gas, methane conversion products, oxygen, zinc, iron

REFERENCES

- 1. Vanyukov A.V., Bystrov V.P., Vaskevich A.D. Plavka v zhidkoy vanne [Melting in a liquid bath]. M.: Metallurgya, 1986. [In Russian].
- Khalemsky A.M., Tarasov A.V., Kazantsev A.N., Kinev V.D. Plavka v pechi Vanyukova mednotsinkovogo sul'fidnogo syr'ya. [Melting in the Vanyukov furnace of copper-zinc sulfide raw materials]. Yekaterinburg: Kedr, 1993. [In Russian].
- 3. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier, Fifth Edition, 2011.
- Moskalyk R.R., Alfantaz A.M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow // Minerals Engineering. 2003. № 16. P. 893–919.
- 5. Wang J.P., Erdenebold U. A Study on reduction of copper smelting slag by carbon for recycling into metal values and cement raw material // Sustainability. 2020. № 12. P. 1421–1430.

- Prince S., Young J., Ma G., Young C. Characterization and recovery of valuables from waste copper smelting slag // In book: Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 2016.
- 7. Reddy R.G., Prabhu V.L., Mantha D. Zinc Fuming from lead blast furnace slag // High Temperature Materials and Processes. 2002. 21. № 6. P. 377–386.
- 8. Kozyrev V.V. Otgonka tsinka iz shlaka pri f'yumingovanii prirodnym gazom [Distillation of zinc from slag during fumigation with natural gas] // Tsvetnye metally. 2009. № 2. P. 61–64. [In Russian].
- Kolobov G.A., Grishchenko S.G., Pozhuev V.I. Tsvetnaya metallurgiya. Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskiye osnovy [Non-ferrous metallurgy. Physico-chemical and technological foundations]. Zaporozhye: Zaporozhye State Engineering Academy, 2010. [In Russian].
- Vatolin N.A., Moiseyev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoye modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgiya, 1994. [In Russian].
- 11. Moiseev G.K., Vyatkin G.P. Termodinamicheskoye modelirovaniye v neorganicheskikh sistemakh. [Thermodynamic modeling in inorganic systems]. Chelyabinsk: SUSU, 1999. [In Russian].
- Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem. [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. M.: MISiS, 2009. [In Russian].
- 13. Boronenkov V., Zinigrad M., Leontiev L, Pastukho V.E., Shalimov M., Shanchurov S. Phase interaction in the metal-oxide melts-gas system. The Modeling of Structure, Properties and Processes: Heidelberg, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
- Pickles C.A., Harris C.T., Peacey J., Forster J. Thermodynamic analysis of the Fe-Ni-Co-Mg-Si-O-H-S-C-Cl system for selective sulphidation of a nickeliferous limonitic laterite ore / Miner. Eng. // International Journal Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2013. 54. P. 52–62.
- Sohn H.Y. Process modeling in non-ferrous metallurgy // Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes, Oxford: Elsevier Ltd. 2014. Ch. 2.4. P. 701–838.
- 16. Komkov A.A., Ladygo E.A., Bystrov V.P. Termodinamicheskiy analiz protsessa vosstanovitel'nogo obedneniya shlakov, bogatykh po medi i nikelyu [Thermodynamic analysis of the process of reducing depletion of slags rich in copper and nickel] // Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya. 2002. № 4. P. 7–14. [In Russian].
- 17. Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovsky S.A., Sokolovskaya L.V., Bilyalova S.M. Struktura i fazovyye prevrashcheniya metallizirovannykh produktov protsessov vosstanovleniya shlakov [Structure and phase transformations of metallized products of slag recovery processes] // Kompleksnoye ispol'zo-vaniye mineral'nogo syr'ya. 2008. № 1. P. 74–80. [In Russian].
- 18. Dosmukhamedov N.K., Zholdasbai E.E., Nurlan G.B., Seitkulova Zh.B. Issledovaniye povedeniya tsvetnykh metallov, zheleza i mysh'yaka pri vosstanovitel'nom obednenii bogatykh po medi shlakov [Investigation of the behavior of non-ferrous metals, iron and arsenic during the reductive depletion of copper-rich slags] // Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy. 2016. № 1. P. 486–491. [In Russian].
- 19. Vusikhis A.S., Leontiev L.I., Selivanov E.N., Chentsov V.P. Modelirovaniye protsessa gazovogo vosstanovleniya metallov iz mnogokomponentnogo oksidnogo rasplava v barbotiruyemom sloye [Modeling of the process of gas reduction of metals from a multicomponent oxide melt in a bubbling layer] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. 55. № 7. P. 58–63. [In Russian].
- Dmitriev A.N., Vusikhis A.S., Sitnikov V.A., Leontiev L.I., Kudinov D.Z. Thermodynamic modeling of iron oxide reduction by hydrogen from the B₂O₃-CaO-FeO melt in bubbled layer // Israel J. Chemistry. 2007. 47. № 3-4. P. 299-302.
- 21. Vusikhis A.S., Leontiev L.I., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Termodinamicheskoye modelirovaniye vosstanovleniya nikelya i zheleza iz mnogokomponentnogo silikatnogo rasplava v protsesse barbotazha. Soobshcheniye 1. Vosstanovitel' – smes' CO–CO₂ [Thermodynamic modeling of nickel and iron recovery from a multicomponent silicate melt during bubbling. Message 1. Reducing agent – a mixture of CO–CO₂] // Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya. 2018. **61**. № 9. P. 731–736. [In Russian].
- 22. Vusikhis A.S., Leontiev L.I., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Termodinamicheskoye modelirovaniye vosstanovleniya nikelya i zheleza iz mnogokomponentnogo silikatnogo rasplava v protsesse barbotazha. Soobshcheniye 2. Vosstanovitel' – smes' H₂–H₂O [Thermodynamic modeling of nickel and iron recovery from a multicomponent silicate melt during bubbling. Message 2. Reducing agent – a mixture of H₂–H₂O] // Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya. 2018. **61**. № 10. P. 794–800. [In Russian].
- 23. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Tyushnyakov S., Bykov A., Belyaev V. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper-zinc concentrates // Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and ExtrActive Metallurgy. 2015. **124**. № 2. P. 88–95.

- Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. et al. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza [Diagrams of the state of binary and multicomponent systems based on iron]. M.: Metallurgya, 1986. [In Russian].
- 25. Seregin P.S., Popov V.A., Tsemekhman L. Shch. Novyye metody pererabotki materialov, soderzhashchikh tsink olovo i svinets [New methods of processing materials containing zinc, tin and lead] // Tsvetnyye metally. 2010. № 10. P. 27–33. [In Russian].
- 26. Komkov A.A., Kamkin R.I. Povedeniye medi i primesey pri produvke medeplavil'nykh shlakov gazovoy smes'yu CO-CO₂ [Behavior of copper and impurities during the blowing of copper-smelting slags with CO-CO₂ gas mixture] // Tsvetnye metally. 2011. № 6. P. 26–31. [In Russian].
- Kozyrev V.V., Besser A.D., Paretsky V.N. K voprosu izvlecheniya tsinka iz shlakov svintsovoq plavki [On the issue of extraction of zinc from slags of lead smelting] // Elektrometallurgiya. 2013. № 6. P. 31–35.
- 28. Komkov A.A., Kamkin R.I. Matematicheskaya model' povedeniya primesey v usloviyakh vosstanovitel'noy barbotazhnoy obrabotki medeplavil'nykh shlakov [Mathematical model of the behavior of impurities under conditions of reductive bubbling treatment of copper-smelting slags] // Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgy. 2010. № 1. P. 24–30. [In Russian].
- Cockcroft S.L., Richard G.G., Brimacombe J.K. Mathematical model of lead behavior in zinc slag furning process // The Canadian J. Metallurgy and Materials Science 1988. 27. P. 27–40.

УДК 532.6

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ РАСПЛАВОВ ТАЛЛИЙ–СВИНЕЦ–ВИСМУТ

© 2022 г. Р. Х. Дадашев^{а, b,} *, Д. З. Элимханов^{а, b}, З. И. Дадашева^{а, b}

^аЧеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Грозный, Россия

^bАкадемия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022 г. После доработки 28.03.2022 г. Принята к публикации 05.04.2022 г.

В работе представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению (ПН) и плотности тройных расплавов Tl-Pb-Bi. Измерения проводились в комбинированном приборе, в котором ПН измеряется в вакууме 10^{-6} Па методом максимального давления в капле, а плотность – усовершенствованным ареометром. При измерении плотности учитывалось влияние капиллярных сил и теплового расширения ареометра на измеряемое значение плотности. Погрешность измерения плотности 0.2%. Экспериментально изучена зависимость плотности, молярных объемов и ПН расплавов Tl-Pb-Bi от концентрации висмута при изменении состава по лучевым сечениям треугольника составов X_{T1} : X_{Pb} = 1 : 9 и 9 : 1. Максимально погрешность измерения ПН, с учетом влияния эллиптичности измерительного капилляра, при доверительной вероятности 0.95 составляет 0.8%. При измерении поверхностного натяжения одним и тем же капилляром разброс экспериментальных данных вокруг среднего значения составляет всего 0.2%. Сплавы готовились в вакууме из металлов высокой чистоты: свинец Pb-0000; таллий Tl-00; висмут Bi-000. По полученным значениям плотностей были определены зависимости молярных объемов тройных расплавов Tl-Pb-Bi от содержания висмута при изменении состава по лучевым сечениям треугольника составов. Сравнительный анализ изотерм молярных объемов в тройных и боковых двойных системах показал, что по мере замены в сечении концентрационного треугольника таллия свинцом (от сечения Tl: Pb = 1:9до сечения Tl : Pb = 9 : 1) изотермы молярных объемов постепенно меняют вид от изотерм в боковой двойной системе таллий-висмут к изотермам молярных объемов системы свинец–висмут. Выявлено, что изотермы ПН по разрезу T1 : Pb = 1 : 9 практически не отличаются от изотерм ПН двойной системы свинец-висмут. Изотермы ПН по разрезу T1 : Pb = 9 : 1 по форме совпадают, но расположены чуть ниже изотерм ПН боковой двойной системы таллий-висмут. Таким образом, изотермы молярных объемов и ПН по секущим разрезам тройной системы близки к изотермам ПН боковых двойных систем, что является подтверждением сделанного нами ранее вывода о том, что концентрационные зависимости ПН и молярных объемов многокомпонентных систем можно прогнозировать по изотермам этих свойств граничных бинарных систем.

Ключевые слова: расплавы таллий—свинец—висмут, поверхностное натяжение, плотность, многокомпонентные расплавы, политермы и изотермы поверхностного натяжения

введение

Экспериментальные исследования теплофизических и поверхностных свойств металлов и сплавов привлекают внимание ученых давно, и обусловлено это тем, что получаемые данные необходимы для решения многих практически важных технологических задач. В последние годы некоторые легкоплавкие жидкие металлы и их расплавы нашли применение, а другие рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей в современных атомных реакторах [1–3], что диктует необходимость изучения физико-химических и поверхностных свойств этих расплавов.

Поверхностное натяжение (σ) и плотность (р) являются важными характеристиками термодинамических систем. Плотность напрямую связана с атомной структурой жидкостей. Концентрационная и температурная зависимости поверхностного натяжения позволяют найти многие практически важные свойства поверхности жидкости. Помимо этого, поверхностное натяжение играет решающую роль в процессах смачивания и растекания [4, 5].

Экспериментальному исследованию поверхностного натяжения и плотности металлов и бинарных расплавов посвящено много работ, критический обзор которых дается в [6–8]. Авторами указанных работ показано, что результаты экспериментальных исследований зависимости поверхностного натяжения от температуры ($\sigma(t)$) и состава ($\sigma(x)$) расплавов некоторых бинарных систем, полученные разными экспериментаторами, заметно отличаются друг от друга. При этом по поверхностным свойствам (поверхностное натяжение, адсорбция, состав и эффективная толщина поверхностного слоя) расплавов с большим числом компонентов в научной литературе имеются весьма ограниченные данные. Обусловлено это тем, что экспериментальные исследования поверхностных свойств многокомпонентных систем связаны с необходимостью измерения свойств огромного числа расплавов различных концентраций [9]. Поэтому экспериментальные исследования поверхностного натяжения и плотности (молярных объемов) бинарных, и в особенности многокомпонентных расплавов, точными и достоверными методами остается важной и актуальной задачей.

Нами изучены зависимости σ и ρ расплавов таллий–свинец–висмут от состава и температуры (табл. 1). Измерения проводились в широкой области составов от температуры ликвидус до 773 К. В связи с большим объемом трудоемких экспериментальных исследований (необходимостью проведения большого числа измерений) эти исследования продолжались длительное время, и некоторые промежуточные итоги, представляющие, на наш взгляд, самостоятельный интерес, были опубликованы ранее [10, 11]. Экспериментальные данные, представленные в данной статье, являются продолжением этих исследований.

Общеизвестно, что графики уступают по точности таблицам и неудобны для строгих количественных расчетов. Однако графики более наглядно представляют функциональные зависимости изучаемых свойств от различных параметров. Поэтому полученные экспериментальные данные приведены в таблицах и только некоторые из них для наглядности представлены в виде графиков.

Выбор расплавов Tl–Pb–Bi в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что кроме широкого применения этих металлов и их сплавов в различных отраслях промышленности, изучение концентрационной зависимости поверхностного натяжения и молярных объемов в этой системе представляет определенный теоретический интерес. Связано это с тем, что на концентрационной зависимости σ двойной системы таллий–свинец обнаружен пологий минимум в области средних составов, природа которого окончательно не выяснена. Представляется, что в определенной степени результаты исследования влияния третьего компонента – висмута, который проявляет поверхностную активность как на свинце [12], так и на таллии [13], будут способствовать выявлению природы этого минимума. С другой стороны, изучение особенностей

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
0 1:9 0 440.4 10.615 433 10.617 440.4 10.648 0.045 0.104 10.618 10.148 10.617 427 10.596 424.4 10.509 426.9 10.566 0.194 10.5223 10.561 422 10.551 422 10.551 415 10.441 421.1 10.528 0.227 418 10.505 423 10.561 420.5 10.528 415 10.441 42.1 10.528 0.318 414 10.474 423 10.561 420.5 10.528 415 10.404 40.1 403.8 10.379 403.8 10.327 403.8 10.327 403.8 10.327 403.8 10.327 403.8 10.328 404.2 10.389 404.8 10.335 404 10.328 398.3 10.224 397.6 10.248 396.6 10.221 396.6 10.221 391.7 10.147 0.682 393.9 10.206 397.6
0.045 0.104 10.617 426.9 10.566 0.148 427 10.596 424.4 10.549 421.1 10.528 0.194 423 10.561 420.5 10.528 415 10.441 10.528 0.223 418 10.505 423 10.561 420.5 10.528 415 10.441 10.528 0.318 414 10.474 404.2 10.421 408.5 10.379 403.8 10.327 0.429 408.9 10.428 404.2 10.389 402.8 10.396 404.8 10.335 404 10.328 0.487 405.5 10.316 402.8 10.294 402.3 10.305 398.3 10.222 10.147 0.487 401.5 10.316 402.8 10.294 402.3 10.305 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 391.7 10.147 0.682 393.9 10.206 397.7
0.104 0.104 424 10.549 426.9 10.566 0.148 423 10.561 420.5 10.528 421.1 10.528 0.223 423 10.561 420.5 10.528 415 10.441 0.227 418 10.505 416.6 10.464 412.4 10.404 0.373 409.5 10.429 409 10.423 403.8 10.379 402.8 10.391 0.429 408.9 10.428 402.8 10.294 402.3 10.305 403.4 10.305 0.487 402.8 10.294 402.3 10.305 399.7 10.226 399.7 10.265 0.500 402.8 10.294 402.3 10.305 399.7 10.265 399.7 10.265 0.557 401.5 10.316 397.6 10.248 396.6 10.221 391.7 10.147 0.682 393.9 10.206 392.7 10.156 387.1 10.066 385.1
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
0.487 402.8 10.294 403.4 10.306 398.3 10.222 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.265 399.7 10.163 399.7 10.147 399.7 10.147 391.7 10.147 391.7 10.147 0.682 393.9 10.206 392 10.156 387.1 10.066 385.1 10.035 381.1 10.026 0.732 391.1 10.163 383.7 10.055 385.1 10.035 381.1 10.026
0.500 402.8 10.294 402.3 10.305 399.7 10.265 399.7 10.265 0.557 401.5 10.316 397.6 10.248 396.6 10.221 391.7 10.147 0.619 398.3 10.206 392 10.156 387.1 10.066 391.7 10.147 0.682 393.9 10.206 387.9 10.090 385.1 10.035 381.1 10.026 0.798 388.2 10.147 383.7 10.055 381.1 10.026
0.557 401.5 10.316 397.6 10.248 396.6 10.221 0.619 398.3 10.268 395.7 10.213 391.7 10.147 0.682 393.9 10.206 392 10.156 387.1 10.066 391.7 10.147 0.732 391.1 10.163 387.9 10.090 385.1 10.035 381.1 10.026
0.619 398.3 10.268 395.7 10.213 391.7 10.147 0.682 393.9 10.206 392 10.156 387.1 10.066 381.1 10.026 0.732 391.1 10.163 387.9 10.090 385.1 10.035 381.1 10.026 0.798 388.2 10.147 383.7 10.055 381.1 10.026
0.682 393.9 10.206 392 10.156 387.1 10.066 0.732 391.1 10.163 387.9 10.090 385.1 10.035 0.798 388.2 10.147 383.7 10.055 381.1 10.026
0.732 391.1 10.163 387.9 10.090 385.1 10.035 0.798 388.2 10.147 383.7 10.055 381.1 10.026
0.798 388.2 10.147 383.7 10.055 381.1 10.026
0.874 383.5 10.080 380.67 10.007 377.7 9.974
0.945 378.6 9.996 376.3 9.952 375 9.936
Мол. 663 К 673 К 713 К 723 К 743 К 753 К
$\begin{array}{c c} TI-Pb \\ BUC- \\ MYTa \\ \end{array} \sigma \left[\rho \cdot 10^{-3} \right] \sigma \left[\rho \cdot 10^{$
0 438.3 10.615 434.1 10.55 430.5 10.533
0.045 431.3 10.561 429.6 10.567 426 10.496
0.104 425.2 10.540 422 10.486
0.148 418.6 10.468 416.8 10.434 409 10.345
0.194 415.9 10.449 411.2 10.364
0.223 415 10.439 410.6 10.380 406.2 10.306
0.272 409.5 10.390 405.2 10.307 405.6 10.254
0.318 404.4 10.340 402.7 10.286 399.3 10.242
0.373 399.1 10.260 398.1 10.233 395.4 10.209
1:9 0.429 397 10.224 395.3 10.185 393.3 10.165
0.471 396.5 10.221
0.487 396.4 10.200 390.2 10.134 388.2 10.115
0.500 394.2 10.150 391.5 10.122 388.8 10.079
0.557 391.2 10.122 389.2 10.095 385.6 10.077
0.702 501.7 9.902 579.4 9.975 570.9 9.928
0.945 372.6 9.895 368.3 9.822 368.9 798
1 368.5 9.835 365.5 9.781 364.1 9.768 362 9.707

Таблица 1. Поверхностное натяжение и плотность расплавов таллий-свинец-висмут

	Мол.	57	73 K	62	23 K	67	73 K		723 K		773 K
Tl–Pb	доли вис- мута	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$
	0			456	11.110	454	11.080	451	11.030	448	11.010
	0.052			451.8	11.051	444.7	10.987	443.4	10.964	441.1	10.924
	0.104			428.5	10.931	426.3	10.900	423.9	10.877	421	10.848
0.1	0.157			420	10.897	416	10.850	412	10.728	407	10.685
9:1	0.199	412	10.860	410	10.761	404	10.695	401	10.624	397	10.597
	0.264	405	10.713	401	10.661	397	10.589	395	10.558	390	10.488
	0.346	395	10.603	392	10.526	389	10.481	385	10.430	383	10.418
	0.412			386	10.498	382	10.439	379	10.413	376	10.346
	0.494	383	10.350	380	10.313	377	10.271	371	10.182	369	
	1	374	10.130	371	10.080	368.5	9.835	364	9.960	360	9.910

Таблица 1. Окончание

влияния на этот экстремум третьего компонента представляет самостоятельный интерес, в контексте разработки полуэмпирических и теоретических методов прогноза концентрационной зависимости поверхностного натяжения многокомпонентных систем [14].

Исходя из вышеизложенного, нами экспериментально исследована функциональная зависимость поверхностного натяжения и молярных объемов трехкомпонентной системы Tl—Pb—Bi от температуры и молярных долей висмута при изменении состава расплава по двум сечениям концентрационного треугольника, заданных условиями Tl : Pb = 1 : 9, 9 : 1.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Температурная и концентрационная зависимости поверхностного натяжения и плотности расплавов Tl-Pb-Bi исследованы нами с помощью комбинированного прибора, который подробно описан в работе [15]. Отличительной особенностью этого прибора является то, что в нем предусмотрена возможность приготовления расплавов различных составов без нарушения в нем вакуума, что позволяет существенно сократить трудоемкость и время проведения эксперимента. Важно также и то, что при этом сохраняется достигнутая точность измерения поверхностного натяжения и плотности. Измерения проводились от температуры ликвидус до 773 К. Следует отметить, что верхняя граница температурного интервала ограничена температурой размягчения стекла, из которого изготовлен прибор. В наших исследованиях использованы приборы, изготовленные из молибденового стекла, которое выдерживает температуру до 800 К. Плотность расплавов в этом приборе измеряется ареометрическим методом. Ареометрический метод измерения плотности по точности измерения уступает пикнометру. Однако при корректном учете влияния капиллярных сил и теплового расширения материала, из которого изготовлен ареометр, можно существенно повысить точность измерения плотности и в особенности температурного коэффициента плотности.

Использованный нами прибор позволяет, при сохранении достигнутой точности измерения поверхностного натяжения и плотности, на порядок понизить трудоемкость и во столько же раз повысить производительность экспериментальных исследований. Эти качества комбинированного прибора крайне важны при изучении свойств многокомпонентных систем, так как для определения зависимости исследуемых свойств многокомпонентного расплава от состава и температуры необходимо измерить значение этого свойства для большого числа расплавов различных концентраций, а процедура предварительной подготовки прибора к измерениям поверхностного натяжения и плотности каждого сплава в отдельности (промывка, сушка, термовакуумная обработка) занимает много времени и труда. Немаловажным является также и то, что термовакуумные условия проведения измерения физико-химических свойств сплавов различных концентраций в этом приборе остаются одинаковыми.

Подробно конструкционные особенности и порядок проведения экспериментальных исследований в этом приборе описаны в работе [15]. Поэтому остановимся кратко на принципиально важных аспектах, касающихся точности и надежности получаемых экспериментальных данных. Предварительно подготовленный прибор при температуре 800 К откачивают до давления 10⁻⁶ Па, для достижения которого, кроме паромасляных диффузионных насосов, используются азотные ловушки. С целью дегазации прибора и чистых металлов проводится предварительная термовакуумная обработка прибора и металлов. Термовакуумная обработка проводилась в течение 10-15 часов в режиме непрерывной откачки при давлении остаточных газов 10⁻⁶ Па и температуре 800 К. После этого прибор отпаивают от вакуумной системы и помещают в специальный термостат, предназначенный для регулирования температуры от комнатной до 1000 К. Перед проведением измерений поверхностного натяжения и плотности при данной температуре измерительную ячейку с расплавом при этой температуре выдерживают не менее 2 ч. Принятые меры (предварительная откачка и дегазация прибора при высокой температуре, ее отпайка от вакуумной системы и длительное термостатирование) позволяют минимизировать влияние посторонних газов и паров масел на измеряемое свойство и проводить измерения в условиях термодинамического равновесия расплава с собственным паром.

Расчеты погрешностей измерения поверхностного натяжения и плотности показали, что максимально возможная суммарная погрешность измерения поверхностного натяжения при доверительной вероятности 0.95 составляет 0.8%. Для определенности необходимо сделать некоторые пояснения по поводу того, что мы подразумеваем под максимально возможной ошибкой измерения поверхностного натяжения. Обычно при вычислении погрешности измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле исследователи указывают существенно меньшее значение. Эта погрешность у них колеблется в интервале от 0.1 до 0.2%. Действительно, расчеты показывают, что погрешности измерения поверхностного натяжения без учета влияния эллиптичности капилляра на измеряемое значение σ дают такие значения. Однако используемые для определения σ измерительные капилляры, через которые продавливается капля, несмотря на тщательный отбор, имеют эллиптичность, значение которой (разность между максимальным и минимальным значением диаметров эллипса) существенно выше погрешности измерения радиуса капилляра. При расчетах σ экспериментатор вынужден использовать среднее значение радиуса, что существенно повышает погрешность измерения поверхностного натяжения.

К сожалению, до настоящего времени, несмотря на важность и актуальность, никем не проведены специальные исследования по выявлению степени влияния эллиптичности капилляра на измеряемое значение σ . Поэтому при расчетах погрешности определения σ мы исходили из того, что погрешность измерения внутреннего радиуса измерительного капилляра равна разности между максимальным и минимальным значением радиуса эллипса. Безусловно, такое предположение почти на порядок повышает значение вычисленной погрешности измерения поверхностного натяжения, которая в нашем случае составляет 0.8%. При этом необходимо учесть, что реальная ошибка измерения поверхностного натяжения может быть значительно ниже, так как большая часть максимально возможной погрешности измерения поверхностного натяжения обусловлена эллиптичностью измерительного капилляра. Важно также отметить, что при измерениях σ одним и тем же прибором, с одним и тем же капилляром, разброс экспериментальных данных вокруг среднего значения определяется не систематической, а случайной составляющей и составляет всего 0.2% или ± 1 мH/м. Ошибка измерения ρ ареометром составляет 0.2%.

Расплавы готовились в вакууме из предварительно обезгаженных металлов высокой чистоты: свинец Pb-0000; таллий Tl-00; висмут Bi-000. Комбинированный прибор, использованный нами для экспериментальных исследований, позволяет менять состав многокомпонентного (в нашем случае трехкомпонентного) по разным сечениям концентрационного треугольника. При исследовании концентрационной зависимости поверхностного натяжения от состава в исследуемой тройной системе мы к двойному расплаву таллий—свинец добавляли чистый висмут, что соответствует изменению состава, по лучевым сечениям концентрационного треугольника с постоянным отношением молярных долей таллия к свинцу $X_{Tl}: X_{Pb} = 1:9$ и 9:1. При этом концентрация висмута менялась от 0 до 100 ат. %, что позволило определить зависимость поверхностного натяжения тройных расплавов от молярных долей висмута при изменении состава по указанному сечению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как отмечено выше, некоторые экспериментальные данные по σ и ρ расплавов таллий—свинец—висмут, представляющие самостоятельный интерес, были опубликованы нами ранее [10, 11]. В этих исследованиях, как и в данной работе, состав расплава менялся по лучевым сечениям концентрационного треугольника. Как показано в [9], в этом случае значительно облегчаются расчеты термодинамических параметров поверхностного слоя по концентрационной зависимости поверхностного натяжения. Существует и второй способ изменения состава многокомпонентной системы, когда постоянным остается содержание одного из компонентов. Эти разрезы изображаются в треугольнике составов прямыми, параллельными стороне концентрационного треугольника, который расположен напротив вершины, соответствующей компоненту, содержание которого постоянно. Сравнительный анализ этих методов изменения состава показал, что каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, т.е. они равнозначны и могут быть использованы при исследовании свойств многокомпонентных систем [9].

Концентрационная зависимость молярных объемов дает ценную информацию о строении растворов. Поэтому по полученным экспериментальным данным нами определены зависимости молярных объемов тройных расплавов Tl-Pb-Bi от содержания висмута при изменении состава по лучевым сечениям треугольника составов. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2. Изотермы молярных объемов в двойной системе таллий-висмут [12] имеют положительные отклонения от аддитивных прямых. При этом максимальные отклонения молярных объемов от аддитивности наблюдаются при 0.5 молярных долей висмута. В системе свинец-висмут молярные объемы практически совпадают с аддитивными значениями [13], что свидетельствует о близости этих растворов к аддитивным. Сравнительный анализ полученных изотерм молярных объемов в двойных системах и по лучевым сечениям концентрационного треугольника позволяет выявить некоторую закономерность. В частности, по мере замены в сечении концентрационного треугольника таллия свинцом (от разреза TI: Pb = 1: 9 до TI: Pb = 9: 1) изотермы молярных объемов переходят от изотерм в боковой двойной системе таллий-висмут (положительные отклонения от аддитивных прямых) к изотермам системы свинец-висмут (практически аддитивная прямая).

Поверхностное натяжение и плотность боковых двойных систем изучены достаточно полно. Показано, что изотермы поверхностного натяжения двойной системы таллий—висмут характеризуются гладкими кривыми, вогнутыми к оси составов. Соглас-



Рис. 1. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов таллий–свинец–висмут по лучевому сечению Tl : Pb = 1 : 9: *1*, *3* – 573, *2* – 753, *4* – 773 K.



Рис. 2. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов таллий–свинец–висмут по лучевому сечению TI : Pb = 9 : 1: *1* – 573; *2*, *4* – 773; *3* – 623 K.

но полученным экспериментальным данным, концентрационная зависимость ПН этой системы близка к изотерме ПН идеальных растворов [17].

Концентрационная зависимость поверхностного натяжения по секущим разрезам треугольника составов по форме близка к изотермам σ боковых двойных систем таллий–висмут и свинец–висмут. Выявлено, что изотермы σ по разрезу Tl : Pb = 1 : 9 практически не отличаются от изотерм σ двойной системы свинец–висмут (изотермы σ как двойной системы, так и секущего разреза описываются уравнением для идеальных растворов [17, 18]). Секущий разрез Tl : Pb = 9 : 1 расположен в треугольнике составов ближе к бинарной системе таллий–висмут и, как видно из рисунков, изотермы σ по этому разрезу по форме совпадают, но расположены чуть ниже изотерм σ боковой двойной системы таллий–висмут.

Небольшие добавки висмута понижают поверхностное натяжение как чистых металлов свинец, висмут, так и расплавов таллий—свинец, т.е. висмут проявляет поверхностную активность в исследуемой тройной системе. При этом величина предельной поверхностной активности висмута на таллии больше, чем на свинце. По мере увеличения содержания таллия в двойном расплаве таллий—свинец предельная активность висмута линейно увеличивается. Следует отметить, что в работе [9] на основе анализа различных способов изменения состава многокомпонентного раствора были уточнены понятия поверхностной и предельной поверхностной активности компонента в многокомпонентной системе. Предельная поверхностная активность *i*-го компонента в многокомпонентной системе определяется пределом:

$$G_{0i} = -\lim_{x_i \to 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{\frac{x_i}{x_r}}$$

Полученные экспериментальные данные по изотермам и политермам о позволяют вычислить такие свойства поверхностного слоя, как избыточная энтропия, адсорбция компонента, состав и эффективная толщина поверхностного слоя. В качестве примера, используя полученные экспериментальные данные, нами определены изотермы *N*-варианта адсорбции висмута по изученным разрезам тройной системы таллий—свинец-висмут в предположении идеальности этих растворов, что обусловлено отсутствием в литературе экспериментальных данных по коэффициентам термодинамической активности компонентов в этих растворах. О степени отклонения трехкомпонентных растворов от идеальности можно судить по изотермам термодинамических активностей компонентов в боковых двойных системах. Как отмечено выше, растворы свинец-висмут незначительно отличаются от идеальных [21], что подтверждается и аддитивностью изотерм молярных объемов. Близки к идеальным и растворы Tl-Pb [22], которые характеризуются незначительными знакопеременными отклонениями термодинамических активностей от закона Рауля, а молярных объемов от аддитивности [9]. Заметные отклонения растворов от идеальности обнаружены в боковой двойной системе TI-Bi. Согласно результатам [23], изотермы термодинамических активностей компонентов в этих растворах имеют отрицательные отклонения от закона Рауля, а изотермы молярных объемов, согласно нашим результатам [13], характеризуются положительными отклонениями от аддитивных прямых.

Таким образом, в исследуемых тройных расплавах две двойные системы близки к идеальным, а растворы таллий—висмут характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности, что дает нам основание предположить, что трехкомпонентные растворы таллий—свинец—висмут, за исключением небольшой области составов, прилегающей к двойной системе таллий—висмут, близки к идеальным. Поэтому при расчетах адсорбции компонентов нами использованы формулы, полученные в предположении об идеальности этих растворов [9]. Полученные кривые представлены на рис. 3.


Рис. 3. Изотермы адсорбции висмута (N-вариант по Гуггенгейму и Адаму) в расплавах таллий–свинец–висмут *T* = 773 K: *I* – Tl–Bi; *2* – Tl : Pb = 9 : 1; *3* – Tl : Pb = 1 : 9, 753 K; *4* – Pb–Bi.

Для сравнительного анализа изотерм адсорбции висмута в тройной и боковых двойных системах Tl—Bi и Pb—Bi. на рис. 3, наряду с изотермами адсорбции висмута в тройной системе Tl—Pb—Bi, приведены изотермы адсорбции висмута двойных систем Tl—Bi и Pb—Bi. Как видно из этих графиков, изотермы адсорбции висмута в двойной системе свинец—висмут симметричны относительно оси, проходящей вертикально эквимолярному составу (максимум изотермы адсорбции висмута достигается при 0.5 мол. долей висмута). В двойной системе таллий—висмут максимальная точка на изотерме адсорбции висмута смещается в сторону меньших значений концентрации висмута (максимум на кривой наблюдается при 0.2 мол. долей висмута). При этом, по мере увеличения в разрезе отношения молярных долей Tl : Pb = 1 : 9, 9 : 1, максимум на изотермах адсорбции смещается в сторону сплавов, обедненных содержанием висмута.

Таким образом, при изменении состава тройного расплава по секущим разрезам TI: Pb = 1:9 и 9:1 зависимость молярных объемов и поверхностного натяжения от молярных долей висмута так же, как и в граничных бинарных системах таллий-висмут и свинец—висмут, характеризуются гладкими кривыми без экстремальных точек. При этом, по мере замены в сечении таллия свинцом, изотермы молярных объемов и ПН постепенно переходят от изотерм этих свойств в двойной системе таллий—висмут к их изотермам в расплавах свинец—висмут. Полученный результат является экспериментальным подтверждением сделанного ранее вывода о том, что ПН и молярные объемы многокомпонентных систем можно прогнозировать по физико-химическим свойствам граничных двойных систем [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изложены результаты экспериментальных исследований температурной и концентрационной зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов тройной системы таллий—свинец—висмут.

Показано, что температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения изученных тройных расплавов в пределах погрешности измерения описывается линейной функцией с отрицательным температурным коэффициентом.

Изотермические поверхности молярных объемов тройной системы при разных температурах имеют небольшие положительные отклонения от аддитивной плоскости в области концентрации, прилегающей к стороне таллий—висмут. В остальной части треугольника составов изотермические поверхности молярных объемов близки или практически (в пределах погрешности эксперимента) совпадают с аддитивными плоскостями.

Изотермы поверхностного натяжения по секущим разрезам концентрационного треугольника с постоянным соотношением молярных долей таллий и свинца, как и в боковых двойных системах таллий—висмут и свинец—висмут, гладкие, без каких-либо особенностей.

Сравнительный анализ изотерм поверхностного натяжения и молярных объемов боковых двойных систем и секущих разрезов концентрационного треугольника показал, что на концентрационной зависимости поверхностного натяжения и молярных объемов тройной системы отсутствуют какие-либо особенности, не предсказуемые изотермами этих свойств в боковых двойных системах, что является подтверждением сделанного ранее вывода о том, что концентрационную зависимость физико-химических свойств многокомпонентных систем можно предсказать по свойствам боковых двойных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Orlov Yu., Martynov P., Gulevski V. Issues of lead coolant technology, Power reactor and sub-critical blanket systems with lead and lead—bismuth as coolant and/or target material, IAEA, Vienna, 2001. P. 95–98.
- Gromov B.F., Belomitcev Yu.S., Yefimov E.I., Leonchuk M.P., Martinov P.N., Orlov Yu.I., Pankratov D.V., Pashkin Yu.G, Toshinsky G.I., Chekunov V.V., Shmatko B.A., Stepanov V.S. Use of lead-bismuth coolant in nuclear reactors and accelerator-driven systems // Nuclear Engineering and Design. 1997. 173. № 1–3. P. 207–217.
- 3. Bauer G., Salvatores M., Heusener G. // J. Nucl. Sci. 2001. 9. P. 183-189.
- 4. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания Химия, 1976.
- 5. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. М.: Наука, 2016.
- 6. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals // International Materials Reviews. 1993. **38**. № 4. P. 157–192.
- 7. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981.
- 8. Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов // Теплофизика высоких температур. 2013. **51**. № 2. С. 210–223.
- 9. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Наука, 2008.
- 10. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов таллий-свинец-висмут по лучевым сечениям (T1: Pb = 1 : 3, 3 : 1) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. **10**. № 1. С. 25–33.
- 11. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Кутуев Р.А. Поверхностное натяжение и плотность системы таллий-свинец-висмут // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2012. 17. № 2. С. 712–713.
- 12. Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Голубев Н.П. Исследование поверхностного натяжения растворов системы свинец-висмут // ЖФХ. 1969. **48**. № 8. С. 2158–2159.
- 13. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.М. Поверхностные свойства расплавов индийолово и таллий-висмут // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 121–122.
- 14. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Прогноз поверхностного натяжения многокомпонентных систем // Поверхностные свойства расплавов. 1982. С. 7–11.
- Ибрагимов Х.И., Дадашев Р.Х. Комбинированный прибор для комплексных исследований металлических расплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. 1975. С. 62–68.
- 16. Офицеров А.А., Жуховицкий А.А., Пугачевич П.П. Поверхностное натяжение тройных идеальных металлических растворов // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1966. № 9. С. 5–9.

- 17. Dadashev R.Kh., Khokonov Kh.B., Elimkhanov Dj.Z., Bichueva Z.I. Concentration dependence of the surface tension for binary systems // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. **71**. № 2. P. 257–259
- Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov Dj.Z. Analytical description of concentration dependence of surface tension in multicomponent systems // J. Physics: Conference Series. 2008. 98. № 6. P. 062029(5).
- Губжоков М.М., Ибрагимов Х.И., Канчукоев В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И. Политермы поверхностного натяжения сплавов свинец-висмут и угла смачивания свинцововисмутовой эвтектикой стали 12Х18Н9Т // Вестник КБГУ. Серия физические науки. 2003. № 8. С. 21–22.
- Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М., Мозговой А.Г., Арнольдов М.Н., Бекулов В.Б., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец-висмут // ТВТ. 2003. 41. № 6. С. 852–859.
- W. Jin, Weiliang J., Qian K., Xiaohong F., Saijun X., Jun Zh. Thermodynamics of liquid Bi–Pb alloys – Experiment vs Modeling Int. // J. Electrochem. Sci. 2020. 15. P. 3836–3845.
- 22. Mikuni O., Shimoji M., Niwa K. Thermodynamic studies of Tl–Bi liquid alloys // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1961. 2. № 4. P. 210–212.
- 23. Hildebrand J.H., Sharma J.N. The activities of molten alloys of thallium with tin and with lead // J. American Chemical Society. 1929. **51**. № 2. P. 462–471.

SURFACE PROPERTIES AND MOLAR VOLUMES OF THALLIUM-LEAD-BISMUTH MELTS

R. Kh. Dadashev^{1, 2}, D. Z. Elimkhanov^{1, 2}, Z. I. Dadasheva^{1, 2}

¹Chechen State University named after A.A. Kadyrova, Grozny, Russia ²Academy of Sciences of the Chechen Republic, Grozny, Russia

The paper presents experimental data on surface tension (ST) and density of Tl-Pb-Bi ternary melts. The measurements were carried out in a combined instrument, in which the ST is measured in a vacuum of 10^{-6} Pa by the method of maximum pressure in a drop, and the density is measured by an improved hydrometer. When measuring the density, the effect of capillary forces and thermal expansion of the hydrometer on the measured density value was taken into account. Density measurement error 0.2%. The dependence of the density, molar volumes, and ST of Tl-Pb-Bi melts on the concentration of bismuth was experimentally studied with a change in the composition along the ray sections of the triangle of compositions X_{T1} : $X_{Pb} = 1$: 9 and 9: 1. The maximum measurement error of ST, taking into account the influence of the ellipticity of the measuring capillary, at a confidence level of 0.95 is 0.8%. When measuring surface tension with the same capillary, the scatter of experimental data around the average value is only 0.2%. Alloys were prepared in vacuum from high purity metals: lead Pb-0000; thallium Tl-00; bismuth Bi-000. Based on the density values obtained, the dependences of the molar volumes of the Tl-Pb-Bi ternary melts on the bismuth content were determined with a change in the composition along the ray sections of the composition triangle. Comparative analysis of molar volume isotherms in ternary and side binary systems showed that as thallium is replaced by lead in the section of the concentration triangle (from section TI : Pb = 1 : 9 to section TI : Pb = 9 : 1), molar volume isotherms gradually change the form from isotherms in the thallium-bismuth side binary system to molar volume isotherms in the lead-bismuth system. It was revealed that the ST isotherms along the T1 : Pb = 1 : 9 section practically do not differ from the ST isotherms of the lead-bismuth binary system. The ST isotherms along the TI : Pb = 9 : 1 section coincide in shape, but are located just below the ST isotherms of the lateral thallium-bismuth binary system. Thus, the isotherms of molar volumes and ST along the cross sections of the ternary system are close to the ST isotherms of lateral binary systems, which confirms our earlier conclusion that the concentration dependences of ST and molar volumes of multicomponent systems can be predicted from the isotherms of these properties of boundary binary systems.

Keywords: thallium-lead-bismuth melts, surface tension, density, multicomponent melts, surface tension polytherms and isotherms

REFERENCES

- Orlov Yu., Martynov P., Gulevski V. Issues of lead coolant technology, Power reactor and sub-critical blanket systems with lead and lead—bismuth as coolant and/or target material, IAEA, Vienna, 2001. P. 95–98.
- 2. Gromov B.F., Belomitcev Yu.S., Yefimov E.I., Leonchuk M.P., Martinov P.N., Orlov Yu.I., Pankratov D.V., Pashkin Yu.G, Toshinsky G.I., Chekunov V.V., Shmatko B.A., Stepanov V.S. Use of lead-bismuth coolant in nuclear reactors and accelerator-driven systems // Nuclear Engineering and Design. 1997. 173. № 1–3. P. 207–217.
- 3. Bauer G., Salvatores M., Heusener G // J. Nucl. Sci. 2001. 9. P. 183-189.
- 4. Summ B.D., Goryunov Yu.V. Fiziko-himicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya [Physical and chemical bases of wetting and spreading]. M.: Himiya. 1976. [In Russian].
- Dadashev R.H., Kutuev R.A., Sozaev V.A. Poverhnostnye svojstva splavov na osnove svinca, olova, indiya, kadmiya [Surface properties of alloys based on lead, tin, indium, cadmium]. M.: Nauka, 2016. [In Russian].
- 6. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals // International Materials Reviews. 1993. **38**. № 4. P. 157–192.
- 7. Nizhenko V.I., Floka L.I. Poverhnostnoe natyazhenie metallov i splavov [Surface tension of metals and alloys] M.: Metallurgiya, 1981. [In Russian].
- 8. Alchagirov B.B., Arhestov R.H., Dyshekova F.F., Taova T.M. Poverhnostnoe natyazhenie splavov s uchastiem shchelochnyh metallov [Surface tension of alloys with alkali metals], Teplofizika vysokih temperatur. 2013. **51**. № 2. P. 210–223. [In Russian].
- 9. Dadashev R.H. Termodinamika poverhnostnyh yavlenij [Thermodynamics of surface phenomena] M.: Nauka. 2008. [In Russian].
- 10. Dadashev R.H., Elimhanov D.Z. Koncentracionnaya zavisimost' poverhnostnogo natyazheniya rasplavov tallij-svinec-vismut po luchevym secheniyam (Tl : Pb = 1 : 3, 3 : 1) [Concentration dependence of the surface tension of thallium-lead-bismuth melts along the beam cross sections (Tl : Pb = 1 : 3, 3 : 1)] // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 2020. 10. № 1. P. 25–33. [In Russian].
- 11. Dadashev R.H., Elimhanov D.Z., Kutuev R.A. Poverhnostnoe natyazhenie i plotnosť sistemy tallij-svinec-vismut [Surface tension and density of the thallium-lead-bismuth system] // Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki. 2012. **17**. № 2. P. 712–713. [In Russian].
- 12. Pokrovskij N.L., Pugachevich P.P., Golubev N.P. Issledovanie poverhnostnogo natyazheniya rastvorov sistemy svinec-vismut [Investigation of the surface tension of solutions of the lead–bismuth system] // Zhurnal fizicheskoj himii. 1969. **48**. № 8. P. 2158–2159. [In Russian].
- 13. Dadashev R.H., Ibragimov H.I., Yushaev S.M. Poverhnostnye svojstva rasplavov indij-olovo i tallij-vismut [Surface properties of indium-tin and thallium-bismuth melts] // Izv. vuzov. Cvetnaya metallurgiya. 1984. № 1. P. 121–122. [In Russian].
- Dadashev R.H., Ibragimov H.I., Savvin B.C. Prognoz poverhnostnogo natyazheniya mnogokomponentnyh system [Surface tension prediction of multicomponent systems] // Poverhnostnye svojstva rasplavov. 1982. P. 7–11. [In Russian].
- 15. Ibragimov H.I., Dadashev R.H. Kombinirovannyj pribor dlya kompleksnyh issledovanij metallicheskih rasplavov [Combined instrument for complex studies of metal melts] // K izucheniyu poverhnostnyh yavlenij v metallicheskih rasplavah. 1975. P. 62–68. [In Russian].
- 16. Oficerov A.A., Zhuhovickij A.A. Pugachevich P.P. Poverhnostnoe natyazhenie trojnyh idealnyh metallicheskih rastvorov [Combined instrument for complex studies of metal melts] // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. 1966. № 9. P. 5–9. [In Russian].
- 17. Dadashev R.Kh., Khokonov Kh.B., Elimkhanov Dj.Z., Bichueva Z.I. Concentration dependence of the surface tension for binary systems // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. **71**. № 2. P. 257–259
- Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov Dj.Z. Analytical description of concentration dependence of surface tension in multicomponent systems // J. Physics: Conference Series. 2008. 98. № 6. P. 062029(5).
- Gubzhokov M.M., Ibragimov H.I., Kanchukoev V.Z., Ponezhev M.H., Sozaev V.A., Hasanov A.I. Politermy poverhnostnogo natyazheniya splavov svinec-vismut i ugla smachivaniya svincovo-vismutovoj evtektikoj stali 12H18N9T [Polytherms of surface tension of lead-bismuth alloys and con-

tact angle of lead-bismuth eutectic of steel 12Kh18N9T] // Vestnik KBGU. Seriya fizicheskie nauki. 2003. № 8. P. 21–22. [In Russian].

- 20. Alchagirov B.B., Chochaeva A.M., Mozgovoy A.G., Arnoldov M.N., Bekulov V.B., Khokonov Kh.B. Surface tension of liquid near-eutectic alloys of the lead–bismuth system // TVT. 2003. **41**. № 6. P. 852–859. [In Russian].
- Jin W., Weiliang J., Qian K., Xiaohong F., Saijun X., Jun Zh. Thermodynamics of liquid Bi–Pb alloys Experiment vs Modeling Int. // J. Electrochem. Sci. 2020. 15. P. 3836–3845.
- 22. Mikuni O., Shimoji M., Niwa K. Thermodynamic studies of Tl–Bi liquid alloys // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1961. 2. № 4. P. 210–212.
- 23. Hildebrand J.H., Sharma J.N. The activities of molten alloys of thallium with tin and with lead // J. American Chemical Society. 1929. **51**. № 2. P. 462–471.

УДК 544.272

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА РАСПЛАВА ФТОРИДА ЛИТИЯ. I. РАСЧЕТ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ И РАДИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДАМИ *ab initio* И КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. Д. О. Закирьянов^а, М. А. Кобелев^{а, *}, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: m.kobelev@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 21.03.2022 г. После доработки 08.04.2022 г. Принята к публикации 16.04.2022 г.

Проведен теоретический анализ ближнего и промежуточного порядка в расплаве фторида лития вблизи температуры плавления методами квантовой и классической молекулярной динамики. Квантовое моделирование в рамках теории функционала плотности учитывает многочастичные взаимодействия и не требует для этого сложной подгонки множества эмпирических параметров. В сравнительных целях осуществлены расчеты методом классической молекулярной динамика с потенциалами Букингема. Рассчитаны функции радиального распределения, а также угловые распределения вероятности для трехчастичных корреляций Li–F–Li в первой и второй координационных сферах аниона фтора. Найдены небольшие отклонения и дисперсия таких распределений вблизи кубических и гексагональных координаций от классической парной модели.

Ключевые слова: функции распределения, расплав фторида лития, молекулярная динамика, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0235010622040132

введение

Фторид лития занимает особое место как для практики использования расплавленных солей, особенно в качестве одного из компонентов растворителя в ЖСР, так и для расширения фундаментальных представлений о строении и физико-химических свойствах этой солевой системы. В теории расплавленных солей не утихают дискуссии о строении расплавленных галогенидов [1, 2]. В работах школы М.В. Смирнова, например, много лет обсуждалась автокомплексная модель, в которой предполагалось

образование комплексных заряженных анионов типа MX_n^{m+} даже в галогенидах щелочных металлов (ГЩМ) [3]. Статистико-термодинамическая модель химического равновесия по отношению к образованию таких комплексов была предложена Акдениз-Тоси [4]. Основной ее недостаток был устранен недавно в наших работах [5], а именно, был произведен учет сильных изменений объема в результате смещения химического равновесия. Было показано, что комплексы становятся абсолютно неустойчивыми, начиная с определенной температуры [6].

Иную линию исследований предлагает английская школа П. Маддена. Был поставлен вопрос, почему многие галогенидные соединения металлов (и их смеси), которые должны быть чисто "ионными", проявляют явные "ковалентные" эффекты в своей локальной структуре конденсированной фазы и динамических свойствах [2, 7]. Как показано в расчетных работах Уилсона–Маддена, Маддена–Саланна, поляризационные вклады в межчастичное взаимодействие можно в известной степени трактовать как отклонения от чистой ионности и вести речь о многочастичных эффектах в структуре расплавленных солей таких как BeF_2 , $ZnCl_2$, AlF_3 и других, содержащих многозарядные ионы. Вариации в изменении структуры ионной жидкости могут быть значительными. Например, $AlCl_3$ становится молекулярным, $BeCl_2 -$ "полимером" с удлиненными цепями. Во многих системах, рассмотренных Мадденом и соавторами, сообщается об особом промежуточном порядке (IRO – *intermediate range order*) и трехмерных сетчатых структурах для стеклообразующих систем $ZnCl_2$, BeF_2 и SiO₂ [8, 9].

Из-за таких эффектов взаимодействие одного иона с другим не может быть в общем случае выражено посредством парных потенциалов, например, типа Борна-Майера. В результате, Мадден и соавторы приходят к т.н. модели поляризуемого иона (*Polariz-able Ion Model* – PIM) [10].

В принципе, эти межчастичные эффекты хорошо известны в теории электролитов [11, 12], однако очень сложны для учета в теории расплавленных солей вследствие своей многочастичной, или кооперативной природы (так как сами взаимодействия зависят от плотности расплава и других макроскопических параметров). В эпоху стремительного развития компьютерной техники стало возможным проводить моделирование строения и свойств расплавленных солей с учетом таких многочастичных эффектов во взаимодействии. Эта линия исследований и разрабатывается в работах Маддена и соавторов. Более того, были обнаружены свидетельства их проявлений даже и для галогенидов щелочных металлов, но вблизи заряженной поверхности [13].

Например, результаты квантового моделирования показали [14], что локальная структура ZnCl₂ состоит из тетраэдрического расположения ионов Cl вокруг каждого Zn. Это может быть описано и без включения эффектов поляризации, но эффекты поляризуемости аниона влияют на то, как эти тетраэдрические единицы связаны между собой. Простой парный потенциал типа Борна-Майера (БМ) предсказывает линейные мостики Zn-Cl-Zn, чтобы минимизировать кулоновское отталкивание катионов. Специфика проявления поляризационных взаимодействий заключается в стремлении изогнуть цепочку так, чтобы "угол связи" отличался от 180° и стал близок к 110° в этом случае. Другими словами, расстояние Zn–Zn сокращается, и это приводит к эффекту подобия с наблюдаемыми для ГЩМ парциальными радиальными функциями распределения (ПРФР) для поляризуемой модели и лучшему соответствию дифракционным экспериментам. Для более крупных катионов наиболее устойчивыми являются простые ионные структуры с анионом между катионами под 180°. При промежуточном размере сочленение становится изогнутым, в результате чего образуются угловые многогранники. Для очень маленьких катионов и поляризуемых анионов изгиб таков, что дает связанные по ребру многогранники, в которых индуцированные диполи на двух анионах экранируют катион-катионное отталкивание. Цена, заплаченная за изгибы угла М–Х–М за счет энергии поляризации, – это проигрыш в кулоновской энергии. Конкретные последствия поляризационных эффектов зависят от тонкого баланса между кулоновским взаимодействием и эффектами исключенного объема, определяемыми соотношением размеров ионов и стехиометрией. Эффекты поляризации становятся более важными для более поляризуемых ионов, и когда радиус катиона значительно меньше, чем анионный.

Было найдено посредством квантово-химического расчета, что распределение электронной плотности вблизи фторид-аниона отличается значительной асферичностью [2]. Поэтому, в наиболее актуальных исследованиях группы Маддена реализуется довольно сложная схема расчета, на первом этапе которой проводится квантовый расчет силовых полей для ансамблей с различной конфигурацией ионов, в том числе и с кристаллическими, и с растянутыми — неравновесными. На втором этапе осуществляется подгонка параметров эффективного парного потенциала типа Борна—Майера-Хагтинса (БМХ) с поправками Танга-Тонье. В результате, для галогенида щелочного металла требуется подогнать в общем случае 24 параметра, описывающие парные взаимодействия катион-катион, анион-анион, катион-анион. Чаще всего задачу сводят далее к 12 параметрам, обнуляя поляризационные вклады для всех типов пар, кроме анион-анионной [15]. На третьем этапе проводится классическое молекулярное моделирование с исправленными параметрами потенциала парного взаимодействия. В наиболее актуальных работах Саланна и др. рассматривается еще более сложная схема посредством т.н. Aspherical Ion Model (AIM), в рамках которой и сама поляризуемость того или иного иона должна вычисляться всякий раз заново при изменении плотности, концентрации, давления и температуры [16].

В настоящем исследовании сделана попытка, во-первых, прямой оценки и описания трехчастичных функций распределения Li–F–Li посредством первопринципной молекулярной динамики (MД), минуя описанный этап расчета эффективных парных взаимодействий. При этом было целесообразно сосредоточиться именно на тройках типа катион-анион-катион, поскольку значение соответствующего угла должно зависеть от наличия и величины многочастичных взаимодействий. Во-вторых, проведено сопоставление радиальных функций распределения квантово-химических расчетов с результатами классической МД при использовании модельного парного потенциала типа БМХ. Такое сопоставление имеет важное методическое значение для задачи о выявлении роли многочастичных взаимодействий при формировании локальной структуры солевых расплавов.

Целесообразно было разделить изложение особенностей расчетных методик и результатов для функций распределения в прямом пространстве и обсуждение дифракционного аспекта о структуре расплавов, который тесно связан с парциальными структурными факторами (ПСФ). Эта линия исследований берет свое начало в работах 70-х гг. прошлого столетия [17]. Определенный прогресс в понимании дифрактограмм упругого рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов был достигнут в работах Абрамо и др. с позиций модели заряженных твердых сфер [18]. Из-за обилия иллюстративного материала и необходимости сопоставить полученные результаты для ПСФ еще и с этой аналитической моделью такое обсуждение будет представлено в нашей второй работе.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ab initio молекулярная динамика

Размер ансамбля для квантовых расчетов составлял 216 ионов, что продиктовано быстрым ростом времени таких расчетов при увеличении числа ионов в ячейке. Для получения начального пространственного распределения ионов в ячейке использовали классическую молекулярную динамику с потенциалом Букингема; подробности классического подхода излагаются ниже. Для моделирования временной эволюции системы использовали теорию функционала электронной плотности (ТФП) с функционалом РВЕ [19]. Применялась дисперсионная поправка Гримме [20]. Моделирование проводили при постоянном объеме, соответствующем экспериментальной плотности [21], в течение 14000 итераций молекулярной динамики с временным шагом 4 фс (всего 56 пс). При анализе структурных данных не учитывали стартовый интервал моделирования в 6 пс, в течение которых наблюдалось понижение потенциальной энергии системы ввиду оптимизации структуры расплава. Все расчеты выполняли в программе ср2к [22]. Электронная структура описывалась через валентно-расщепленные поляризационные базисные наборы DZVP (double-zeta valence plus polarization), встроенные в программу ср2к, в сочетании с псевдопотенциалами Годекера-Тетера-Хаттера [23]. Гибкость электронных оболочек за счет присутствия поляризационных орбиталей дает возможность учесть возможные поляризационные эффекты.

Ионные пары	<i>А</i> , эВ	ρ, Å	<i>С</i> , эВ · Å
Li–Li	2244.5	0.14151	0.88682
Li–F	1340.9	0.22379	0.74233
F–F	1470.5	0.26356	4.57168

Таблица 1. Параметры парного потенциала (1)

Потенциал Букингема

Модель парного взаимодействия, за которой закрепилось название потенциала Букингема, выбрана, во-первых, потому что это модель БМ типа, а во-вторых, потому, что для наиболее легких катиона и аниона, возбуждениями *d*-состояний электронов, которые приводят к характерным квадрупольным членам порядка R^{-8} , как показывают оценки, можно пренебречь. Моделирование фторида лития в рамках классической молекулярной динамики проводилось с использованием следующего парного потенциала:

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\varepsilon r} + A \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right] - \frac{C}{r^6}$$
(1)

здесь Z_i валентность *i*-го иона, находящегося на расстоянии *r* от второй частицы, ε – диэлектрическая проницаемость среды (равная 1 при дальнейших вычислениях), *e* – величина элементарного заряда. Параметры отталкивательной части парного потенциала (1) *A* и ρ для всех пар, а также коэффициенты Ван-дер-Ваальса C_{ij} были рассчитаны в приближении теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка [24, 25]. Все квантово-химические вычисления потенциальной энергии между ионами проводились в пакете ORCA [26]. Рассчитанные параметры парного потенциала (1) представлены в табл. 1.

Так как выбор параметров парного потенциала является ключевым этапом молекулярно-динамического моделирования, отметим, что используемые в данной работе значения параметров наилучшим образом воспроизводят характеристики плавления, по сравнению с имеющимися в литературе другими наборами параметров. А именно, представленный в работе [27] расчет температуры плавления фторида лития оказался на 300° ниже экспериментально наблюдаемой величины. Как ранее нами было показано [28], использование параметров парного потенциала, рассчитанных неэмпирическим методом, позволяет с достаточной точностью рассчитать температуру плавления

фторида лития: $T_{nn}^{MD} = 1108$ К, тогда как $T_{nn}^{3\kappa cn} = 1121$ К.

Расплав фторида лития был получен следующим способом. Моделируемая ячейка в форме куба, содержащая 2744 иона, расположенных в узлах кристаллической решетки, нагревалась до 2000 К. Полученный расплав выдерживался при этой температуре в течении 200 пс и затем охлаждался до T = 1200 К. Описанный цикл реализован в рамках моделирования NPT — ансамбля, что позволяет определить плотность расплава. Рассчитанное значение плотности при T = 1200 К оказалось равным 1.915 г/см³, что на 8% выше экспериментально измеряемой величины [21]. С целью корректного сопоставления результатов, полученных классическим и первопринципным методом, дальнейшее моделирование расплава LiF осуществлялось с использованием NVT — ансамбля при заданной экспериментальной плотности, равной 1.77 г/см³. Общее время моделирования составило 1 нс, временной шаг моделирования выбран равным $\Delta t = 0.001$ пс. Молекулярно-динамическая ячейка имела периодические граничные условия. Кулоновское взаимодействие рассчитывалось по методу Эвальда. Параметр обрезания межионного взаимодействия равен половине длины ребра МД-ячейки



Рис. 1. Функции радиального распределения.

L = 32.2 Å. Контроль температуры и давления задается с помощью термостата и баростата Нозе–Гувера. Параметр релаксации температуры равен 0.1 пс, аналогичный параметр для давления — 0.5 пс. Все расчеты проведены в пакете LAMMPS с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютера "Уран" СКЦ ИММ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Функции радиального распределения, полученные с использованием ТФП и парного потенциала Букингема, приведены на рис. 1.

Взаимные положения максимумов и минимумов отвечают, очевидно, строгому кулоновскому упорядочению ионов.

На основе радиальных функций рассчитаны координационные числа n и ближайшие катион-анионные расстояния r_{\min} . Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Видно, что теория функционала плотности предсказывает незначительно (на 3– 6%) большие числа окружения и радиусы координационных сфер. С учетом принципиальных отличий используемых подходов получено хорошее согласие результатов по радиальным вероятностям.

Согласно литературным данным, локальное окружение лития в расплаве LiF составляют 4 иона фтора [29, 30], расположенные на расстоянии 1.83 Å [31].

УГЛОВЫЕ И ТРЕХЧАСТИЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Был проведен расчет угловых распределений для тройки ионов Li–F–Li. Эта цепочка ионов выбрана не случайно. Наибольший интерес здесь представляет рассмот-

	ТФП		Букингем		
	п	r_{\min} , Å	п	r _{min} , Å	
LiF	4.6	1.9	4.2	1.8	
LiLi	13.8	3.0	12.5	2.9	
FF	13.8	3.0	11.8	2.9	

Таблица 2. Параметры локальной структуры



Рис. 2. Распределения вероятности для углов, образованных тройкой ионов Li-F-Li, где ионы лития лежат (*a*) в первой координационной сфере и (δ) во второй координационной сфере вокруг фтора.

реть отклонение от угла 180°, которое провоцируется деформируемостью или поляризуемостью аниона фтора в данном случае. Об этом было уже сказано во введении. Анализ был проведен раздельно для первой и второй координационной сферы вокруг иона фтора. Границы первой и второй координационных сфер определялись исходя из положений минимумов радиальной функции $g_{\text{Li}-F}(r)$. Для ансамбля, моделировавшегося в рамках теории функционала плотности, границы первой и второй координационных сфер составили 2.9 и 5.7 Å; для ансамбля, описываемого модельным потенциалом Букингема, соответствующие значения были вычислены равными 2.7 и 5.4 Å. Угловые распределения были нормированы таким образом, что значения полученных функций (рис. 2) показывают процент троек ионов Li–F–Li, который приходятся на один градус в этой области углов.

Можно также построить функцию разницы между угловыми распределениями для квантовых и классических ансамблей Δ :

$$\Delta = P_{\mathrm{T}\Phi\Pi} - P_{\mathrm{Букингем}},\tag{2}$$

где P — нормированные распределения вероятности, показанные на рис. 2. Из рис. 3 видно, что в первой координационной сфере получающееся в квантовых расчетах распределение электронной плотности стремится расположить тройки Li—F—Li под несколько большими углами (в области 60° — 70°). Аналогичное поведение наблюдается для второй координационной сферы: описываемые классическим парным потенциалом ионы образуют меньшие, по сравнению с ТФП, углы в заданной тройке. Интересно также, что "классическая" система показывает чуть большую упорядоченность второй координационной сферы: угловое распределение (рис. 26, красная линия)



Рис. 3. Разница угловых распределений, предсказанных в рамках теории функционала плотности и парного потенциала Букингема.



Рис. 4. Трехчастичные функции распределения для (*a*) ТФП и (*б*) потенциала Букингема. Проекции трехмерной функции $g(r_1, r_2, \alpha)$ при углах $\alpha_{\text{Li}-\text{F}-\text{Li}} = 70^\circ \pm 5^\circ$, $90^\circ \pm 5^\circ$ и $120^\circ \pm 5^\circ$.

имеет дополнительный локальный минимум при 90°, в то время как распределение для квантовой системы (рис. 26, синяя линия) этой особенности лишено.

Интересно проанализировать трехчастичные функции распределения $g(r_1, r_2, \alpha)$. Тепловая карта, представленная на рис. 4, показывает распределение вероятности обнаружить вокруг иона фтора два иона лития, расстояние до первого из которых r_{F-Li1} , до второго – r_{F-Li2} , а угол, образованный тройкой Li1–F–Li2, составляет $\alpha \pm 5^{\circ}$. В качестве характерных углов α выбраны углы 70°, 90° и 120°. Показаны тепловые карты для ансамблей, моделируемых в рамках теории функционала плотности (рис. 4a) и модельного потенциала (рис. 4δ).

Видно, что более острые углы образованы в основном теми ионами лития, которые находятся на большем расстоянии до центрального иона фтора. Можно рассматривать эти тройки как промежуточные между первой и второй координационными сферами относительно кристалла. Приоритетными для первой координационной сферы являются углы от примерно 80° и больше.

выводы

Проведенный теоретический анализ локальной структуры расплава фторида лития вблизи температуры плавления с помощью двух вариантов молекулярной динамики (ab initio и классическая с парным потенциалом Букингема) показал в целом близкие результаты. Использование неэмпирического или ab initio подхода, позволяющего моделировать все многочастичные взаимодействия, особенно важно при расчете угловых распределений вероятности для трехчастичных корреляций Li–F–Li в первой и второй координационных сферах аниона фтора. В отсутствие какой-либо статистической теории такого рода многочастичных эффектов это является самым прямым и последовательным описанием трехчастичных функций распределения на данный момент. Результаты классической МД с потенциалами Букингема, согласуются и с первопринципным подходом, и с предыдущими исследованиями, и демонстрируют хорошую физическую основу для описания расплава фторида лития. Найдены небольшие отклонения и дисперсия трехчастичных распределений вблизи кубических и гексагональных координаций от классической парной модели. Например, средний угол между тройкой Li–F–Li в первой координационной сфере составляет величину около 80°. Рассчитанные проекции трехмерной функции g(r₁, r₂, α) при углах $\alpha_{\text{Li-F-Li}} = 70^{\circ}, 90^{\circ}, 120^{\circ}$ показали повышенную диффузность распределений найденных с помощью функционала электронной плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Rollet A.-L., Salanne M. // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. 2011. **107**. P. 88–123. https://doi.org/10.1039/C1PC90003J
- 2. Sallane M., Madden P.A. // Mol. Phys. 2011. **109**. № 19. P. 2299–315. https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523
- 3. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства, Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
- Akdeniz Z., Tosi M.P. // Phys. Chem. Liq. 1987. 17. P. 91–104. https://doi.org/10.1080/00319108708078544
- 5. Peshkina K., Tkachev N. // Phys. Chem. Liq. 2019. **57**. № 6. P. 768–778. https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1520852
- 6. Ткачев Н.К., Пешкина К.Г. // Электрохимия. 2018. **54**. № 5. С. 497–506. https://doi.org/10.7868/S0424857018050043
- 7. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. 5. № 37. P. 6833–6844. https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/37/004
- 8. Wilson M., Madden P.A. // Phys. Rev. Lett. 1998. 80. № 3. P. 532–535. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.532
- 9. Horbach J., Kob W. // Phys. Rev. B 1999. **60**. № 5. P. 3169–3181. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3169
- 10. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. 5. № 17. P. 2687–2706. https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/17/004
- 11. Kirkwood J.G. // Chem. Rev. 1936. **19**. № 3. P. 275–307. https://doi.org/10.1021/cr60064a007
- 12. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts, in: M. Blander (Ed.), Molten Salt Chemistry, Interscience Publishers. N.Y., 1964. P. 1–108.
- 13. Pounds M., Tazi S., Salanne M., Madden P.A. Ion adsorption at a metallic electrode: an ab initio based simulation study // J. Phys.: Cond. Matter. 2009. **21**. № 42. P. 424109. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424109

- Pan G., Chen P., Yan H., Lu Y. // Comp. Mat. Sci. 2020. 185. P. 109955. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109955
- Salanne M., Rotenberg B., Jahn S., Vuilleumier R., Simon C., Madden P.A. Including many-body effects in models for ionic liquids // Theor. Chem. Acc. 2012. 131. P. 1143–1162.
- Ishii Y., Salanne M., Charpentier T., Shiraki K., Kasahara K., Ohtori N. // J. Phys. Chem. C. 2016. 120. № 42. P. 24370–24381. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08052
- 17. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем, М.: Мир, 1982.
- Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G., Parrinello M., Tosi M.P. Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides // J. Chem. Phys. 1978. 68. № 6. P. 2889–2895.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. P. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- 20. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // J. Chem. Phys. 2010. **132**. № 15. P. 154104. https://doi.org/10.1063/1.3382344
- 21. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl. 1988. 17. № 2. P. 65.
- 22. Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., VandeVondele J. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems // WIREs Comp. Mol. Sci. 2014. 4. № 1. P. 15–25.
- 23. Goedecker S., Teter M., Hutter J. // Phys. Rev. B. 1996. 54. P. 1703–1710. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703
- 24. Møller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. 1934. **46**. № 7. P. 618–622. https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618
- Pople J.A., Seeger R., Krishnan R. // Int. J. Quant. Chem. 1977. 12(S11). P. 149–163. https://doi.org/10.1002/qua.560120820
- 26. Neese F. The ORCA program system // WIREs Comp. Mol. Sci. 2012. 2. № 1. P. 73–78.
- Luo H., Xiao S., Wang S., Huai P., Deng H., Hu W. Molecular dynamics simulation of diffusion and viscosity of liquid lithium fluoride // Comp. Mater. Sci. 2016. 111. P. 203–208.
- Zakiryanov D, Kobelev M, Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. 506. P. 112369. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369
- 29. Baranyai A., Ruff I., McGreevy R.L. Monte Carlo simulation of the complete set of molten alkali halides // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. **19**. № 4. P. 453–465.
- 30. Ribeiro M.C.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 4392–4402. https://doi.org/10.1021/jp027261a
- Sarou-Kanian V., Rollet A.-L., Salanne M., Simon C., Bessada C., Madden P.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. 11. P. 11 501–11 506. https://doi.org/10.1039/B912532A

LOCAL STRUCTURE OF MOLTEN LIF I. CALCULATION OF THE THREE-PARTICLE AND RADIAL DISTRIBUTION FUNCTIONS BY THE *ab initio* AND CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS METHODS

D. O. Zakiryanov¹, M. A. Kobelev¹, N. K. Tkachev¹

¹Institute of high-temperature electrochemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

A theoretical analysis of the short-range and intermediate order in a molten lithium fluoride near it melting temperature is carried out by the ab initio and classical molecular dynamics methods. Quantum modeling in the framework of the density functional theory takes into account many-particle interactions and does not require complex fitting of many empirical parameters. For comparative purposes, calculations were performed by the method of classical molecular dynamics with Buckingham potentials. The radial distribution functions, as well as the angular distributions of the probability for three-particle Li–F–Li correlations in the first and second coordination spheres of the fluorine anion, are calculated. Small deviations and dispersion of such distributions near cubic and hexagonal coordinations from the classical pair model are found.

Keywords: distribution functions, molten LiF, molecular dynamics, density functional theory

REFERENCES

- 1. Rollet A.-L., Salanne M. // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. 2011. **107**. P. 88–123. https://doi.org/10.1039/C1PC90003J
- 2. Sallane M., Madden P.A. // Mol. Phys. 2011. **109**. № 19. P. 2299–315. https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523
- 3. Minchenko V.I., Stepanov V.P. Jonnyye rasplayy: uprugiye i kaloricheskiye svoystva [Ionic melts: elastic and caloric properties], Yekaterinburg: UrO RAN, 2008. [In Russian].
- Akdeniz Z., Tosi M.P. // Phys. Chem. Liq. 1987. 17. P. 91–104. https://doi.org/10.1080/00319108708078544
- 5. Peshkina K., Tkachev N. // Phys. Chem. Liq. 2019. 57. № 6. P. 768–778. https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1520852
- 6. Tkachev N.K., Peshkina K.G. // Elektrokhimiya. 2018. 54. № 5. P. 497–506. [In Russian]. https://doi.org/10.7868/S0424857018050043
- 7. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. **5**. № 37. P. 6833–6844. https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/37/004
- 8. Wilson M., Madden P.A. // Phys. Rev. Lett. 1998. **80**. № 3. P. 532–535. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.532
- 9. Horbach J., Kob W. // Phys. Rev. B 1999. **60**. № 5. P. 3169–3181. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3169
- 10. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. **5.** № 17. P. 2687–2706. https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/17/004
- 11. Kirkwood J.G. // Chem. Rev. 1936. **19**. № 3. P. 275–307. https://doi.org/10.1021/cr60064a007
- 12. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts, in: M. Blander (Ed.), Molten Salt Chemistry, Interscience Publishers, New York. 1964. P. 1–108.
- 13. Pounds M., Tazi S., Salanne M., Madden P.A. Ion adsorption at a metallic electrode: an ab initio based simulation study // J. Phys.: Cond. Matter. 2009. **21**. № 42. P. 424109. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424109
- Pan G., Chen P., Yan H., Lu Y. // Comp. Mat. Sci. 2020. 185. P. 109955. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109955
- 15. Salanne M., Rotenberg B., Jahn S., Vuilleumier R., Simon C., Madden P.A. Including many-body effects in models for ionic liquids // Theor. Chem. Acc. 2012. **131**. P. 1143–1162.
- Ishii Y., Salanne M., Charpentier T., Shiraki K., Kasahara K., Ohtori N. // J. Phys. Chem. C. 2016. 120. № 42. P. 24370–24381. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08052
- 17. Zayman Dzh. Modeli besporyadka. Teoreticheskaya fizika odnorodno neuporyadochennykh sys-
- tem [Theoretical physics of uniformly disordered systems], M: Mir, 1982. [In Russian]. Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G., Parrinello M., Tosi M.P. Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides // J. Chem. Phys. 1978. 68. № 6. P. 2889–2895.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. P. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- 20. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // J. Chem. Phys. 2010. 132. № 15. P. 154104. https://doi.org/10.1063/1.3382344
- 21. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl. 1988. 17. № 2. P. 65.
- 22. Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., VandeVondele J. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems // WIREs Comp. Mol. Sci. 2014. 4. № 1. P. 15–25.
- Goedecker S., Teter M., Hutter J. // Phys. Rev. B. 1996. 54. P. 1703–1710. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703
- 24. Møller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. 1934. 46. № 7. P. 618–622. https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618.
- Pople J.A., Seeger R., Krishnan R. // Int. J. Quant. Chem. 1977. 12(S11). P. 149–163. https://doi.org/10.1002/qua.560120820
- 26. Neese F. The ORCA program system // WIREs Comp. Mol. Sci. 2012. 2. № 1. P. 73-78.
- 27. Luo H., Xiao S., Wang S., Huai P., Deng H., Hu W. Molecular dynamics simulation of diffusion
- and viscosity of liquid lithium fluoride // Comp. Mater. Sci. 2016. 111. P. 203–208.
 28. Zakiryanov D, Kobelev M, Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. 506. P. 112369. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369
- 29. Baranyai A., Ruff I., McGreevy R.L. Monte Carlo simulation of the complete set of molten alkali halides // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. **19**. № 4. P. 453–465.
- 30. Ribeiro M.C.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 4392–4402. https://doi.org/10.1021/jp027261a
- Sarou-Kanian V., Rollet A.-L., Salanne M., Simon C., Bessada C., Madden P.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. 11. P. 11501–11506. https://doi.org/10.1039/B912532A

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II) И ФТОРИДА КОБАЛЬТА(II) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2022 г. О. В. Волкова^{а,} *, В. В. Захаров^а, Е. А. Ильина^а, Б. Д. Антонов^а, А. А. Панкратов^а

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: olga@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 10.03.2022 г. После доработки 24.03.2022 г. Принята к публикации 04.04.2022 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока (ТХИТ), содержащих в качестве положительного электрода смеси NiCl₂–CoF₂. Установлено, что использование смесей вместо чистого хлорида никеля позволяет снизить температуру разряда элемента ТХИТ без потери мощностных характеристик. Минимальная температура фиксации устойчивого разрядного плато 460°С. Максимальная емкость разрядного плато составляет 0.3 А \cdot ч \cdot г⁻¹. Определены состав и морфология продуктов восстановления исследуемых катодных материалов. Установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит восстановление исходных хлорида никеля и фторида кобальта до металлов. Процесс восстановления сопровождается диффузией галогенидов лития из сепаратора в катодное пространство. Восстановленные металлы (Ni, Co) образуют сеть разветвленных дендритов, покрытых солевой пленкой на основе галогенидов лития. Температура плавления солевой фракции продуктов восстановления для катодов, содержащих 10-20 мас. % CoF₂, составляет 460-470°С. В зоне катодной реакции в состав расплава солевой фракции входят активные компоненты катода, образуя твердые растворы и смесь комплексных соединений системы Li, Ni, Coll Cl, Br, F. Показано, что процесс восстановления ионов переходных металлов до металлов протекает по расплавному механизму в режиме диффузионной кинетики.

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока, катод, фторид кобальта, хлорид никеля

DOI: 10.31857/S0235010622040107

ВВЕДЕНИЕ

Современные устройства спецназначения нуждаются в компактных энергоустановках, обладающих высокой мощностью, способных работать в широком диапазоне климатических условий и адаптированных к значительным механическим нагрузкам. Среди всего многообразия генераторов энергии, термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) наиболее соответствуют предъявляемым требованиям [1–12]. Данные источники работоспособны при температуре окружающей среды от -60до $+60^{\circ}$ С, устойчивы к воздействию внешних электромагнитных полей и механическим нагрузкам (линейное ускорение до 20000 *g*, скорость вращения до 12000 об./мин.). Наиболее распространенными ТХИТ являются сульфидные батареи на основе систем Li– Al/FeS₂; Li–Si/FeS₂. Однако, их эксплуатационная удельная энергоемкость не превышает 30 Вт · ч · кг⁻¹. Это обусловлено низким коэффициентом использования электродных компонентов и повышенными требованиями безопасности к конструкционным материалам, из-за высокой коррозионной активности FeS₂. Потенциал тугоплавких сплавов Li–Al, Li–Si близок к металлическому литию, а их емкость, при содержание лития порядка 50%, достигает 0.8 и 1.5 A \cdot ч \cdot r⁻¹ соответственно. Однако, вследствие того, что электрические характеристики Li–Al и Li–Si определяются скоростью диффузии лития по твердой фазе сплава, на практике данные аноды работоспособны лишь при сравнительно низких плотностях тока (1–4 кA \cdot м⁻²). Разрядные кривые ТХИТ на основе выше указанных анодных материалов имеют тенденцию к быстрому снижению рабочего напряжения из-за образования на границе сплавов с сепаратором соединений с меньшим содержанием лития.

Положительный электрод сульфидных ТХИТ обладает относительно низкой стоимостью и достаточно высокой теоретической емкостью (0.89 А · ч · г⁻¹ для суммарной электрохимической реакции FeS₂ \rightarrow Fe). Но практическое применение ограничено лишь стадией FeS₂ \rightarrow Li₃Fe₂S₄, которой соответствует теоретическая емкость 0.33 А · ч · г⁻¹. Это обусловлено существенным уменьшением напряжения разряда на последующих стадиях восстановления дисульфида железа. Попытки улучшить электрические характеристики сульфидных ТХИТ за счет введения в катодное пространство электролита, деполяризаторов и электронпроводящих добавок, приводит к дополнительному снижению удельной энергоемкости батареи.

Для реализации удельной энергоемкости свыше 30 Вт · ч · кг⁻¹, используют ТХИТ на основе электрохимической пары LiB–NiCl₂. К несомненным преимуществам данных ТХИТ относятся высокая емкость литий–борного композита (до 2.5 A · ч · г⁻¹), возможность снимать плотности тока до 20 кA · м⁻², а также технологичность электродных материалов. Максимальный коэффициент использования литий–борного композита, в интервале 200–350°С в нитратных расплавах, слабо зависит от температуры и составляет 80–90% при плотности тока 0.2 A · см⁻² [13]. При дальнейшем росте скорости разряда, вплоть до 2 A · см⁻², наблюдается незначительный спад коэффициента использования до 75–80%. Хлорид никеля обладает высокими значениями плотности токов обмена [14] и достаточно низкой коррозионной активностью. Теоретическая емкость хлорида никеля существенно ниже емкости анодного материала, и составляет 0.413 А · ч · г⁻¹. Однако, благодаря высокому коэффициенту использования (до 80% от теоретической емкости), позволяет хлориду никеля успешно конкурировать с сульфидными катодами (FeS; FeS₂).

Для повышения мощности батареи ТХИТ на основе хлорида никеля(II), в катодный материал вводят оксидные добавки (V_2O_3 , MoO_3) [9, 12, 15]. Данные добавки способствуют стабилизации и повышению напряжения разрядных кривых, но снижают удельную энергоемкость катода, так как не участвуют в токообразующей реакции.

Поэтому представляет интерес поиск катодных материалов, состоящих лишь из активных компонентов и позволяющих реализовать высокие электрические характеристики. Ранее нами были исследованы катодные материалы на основе смесей NiCl₂— CoCl₂. Было установлено, что рассматриваемые катодные материалы позволяют получать разрядные плато при более низких температурах без потери удельных мощностных характеристик. Однако, в процессе разряда элементов ТХИТ наблюдалась диффузия хлоридов переходных металлов и продуктов их восстановления из катода в электролит. Это явление может оказывать негативное влияние при продолжительных временах работы ТХИТ, вследствие деградации электролита.

В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II) и фторида кобальта(II). Обладая более низкой растворимостью, чем хлориды, фториды переходных

металлов способны образовывать пассивационную пленку на границе катода с сепаратором, препятствуя растворению активных катодных компонентов в электролите.

Целью работы является исследование разрядных характеристик ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II) и фторида кобальта(II), и определение механизма восстановления твердофазного катода. Понимание данного процесса существенно облегчит в дальнейшем выбор катодного материала для батарей ТХИТ с заданными характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки "ч. д. а.". Исходные навески хлорида никеля(II) и фторида кобальта(II) гомогенизировали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помешались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий – борный композит с содержанием бора 24 мас. % [16]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль катода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития 22LiF–31LiCl–47LiBr (мол. %) с температурой плавления 430°С, загущенную γ-LiAlO₂. Все операции по изготовлению элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции "Zahner IM6".

Морфологию продуктов восстановления катода исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с безазотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), пространственное разрешение 3 нм (2.5 нм с катодом LaB6).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре "Rigaku D/MAX-2200VL/PC" (Rigaku, Япония) с использованием Си K_{α} излучения в диапазоне брегговских углов 20 от 10° до 85° с шагом 0.02°.

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор "STA 449 F1 Jupiter" (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур 35–650°С, скорость нагрева/охлаждения – 10°С/мин. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения "NETZSCH Proteus".

Потенциодинамические кривые снимали на двухэлектродной ячейке при помощи потенциостата/гальваностата "Model 263A". Площадь рабочего электрода составлял 0.07 см². В качестве противоэлектрода использовали таблетку Li–B композита площадью 2.3 см². Поляризация противоэлектрода не превышала 10 мВ. Малая величина поляризации противоэлектрода позволяет использовать его в качестве электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках данной работы были исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ на основе твердофазных катодных смесей NiCl₂–CoF₂ и проведен сравнительный анализ полученных данных с аналогичными параметрами, изученных нами ранее смесей NiCl₂–CoCl₂. Восстановление катодных материалов проводили в температурном интервале 450–550°C, в токовом диапазоне от 0.25 до 1 A/cm². Установлено, что при температурах ниже 500°C и плотности тока более 0.25 A/cm², напряжение разряда элементов ТХИТ на основе катодных смесей NiCl₂–CoF₂ заметно выше, чем напря-



Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различными катодами: $I - \text{NiCl}_2 - \text{CoF}_2$ (20 мас. %); $2 - \text{NiCl}_2 - \text{CoCl}_2$ (20 мас. %); $3 - \text{NiCl}_2$. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$. $T_{\text{разряда}}$: a - 480; $\delta - 460^{\circ}$ С. Врезка: схема конструкции элемента ТХИТ.

жение элементов ТХИТ с хлоридом никеля и смесями NiCl₂-CoCl₂ (рис. 1). Нижняя граница температурного интервала, позволяющего реализовать разрядное плато в токовом диапазоне до 0.5 А/см², составляет 460°С. Оптимальный состав катодной смеси зависит от температуры и плотности тока разряда, и варьируется в диапазоне 10-20 мас. % CoF₂. Максимальная длительность разрядного плато составляет 0.3 А · ч · г⁻¹. При более высокой концентрации СоF₂ в составе исходной катодной смеси, наблюдается снижение напряжения разряда (рис. 2, кривая 4). Мы считаем, что это обусловлено повышением температуры плавления солевых фракций, образующихся в процессе восстановления катодной смеси. При разряде используемой нами конструкции элементов ТХИТ, граница катодной реакции смещается от сепаратора вглубь катода (рис. 1, врезка). Подвод носителей заряда в зону реакции осуществляется через формирующийся слой восстановленного катода. Поэтому продукты восстановления при рабочих температурах должны обладать достаточно высокой ионной проводимостью. Электронную проводимость способны обеспечить металлические никель и кобальт, образующиеся в процессе восстановления катодной смеси в соответствие с электрохимическими реакциями: NiCl₂ + Li⁺ + 2e⁻ \rightarrow Ni + 2LiCl; CoF₂ + Li⁺ + 2e⁻ \rightarrow Co + 2LiF. Высокую ионную проводимость, в интересующем нас температурном интервале, может реализовать расплав на основе галогенидов лития эвтектического состава LiCl-LiF (30 мол. %) (температура плавления 488°С). Отклонение солевой фракции от эвтектического состава, ведет к уменьшению удельного объема расплава в продуктах восстановления катода, и к росту затруднений доставки Li⁺ в зону катодной реакции. При температурах выше 500°С в исследуемом токовом диапазоне, существенных раз-



Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси NiCl₂–CoF₂. (*x* мас. %), *x*: *1* – 5; *2* – 10; *3* – 20; *4* – 30 мас. %. Плотность тока разряда 0.5 A · см⁻², *T*_{разряда} = 500°C.

личий в электрических характеристиках ТХИТ на основе NiCl₂–CoF₂ и NiCl₂–CoCl₂ не наблюдается. Следует отметить, что элементы ТХИТ с катодом NiCl₂–CoF₂ (20 мас. %), хотя и показывают в ряде случаев наиболее высокие значения напряжения разряда, как правило, являются нестабильными (рис. 2, 3).

Исследование состава катода с помощью рентгенофазового анализа показало, что в процессе разряда элементов ТХИТ, при максимальном отборе емкости, образцы содержат лишь галогениды лития и металлы никеля и кобальта (рис. 4, дифрактограмма 1). При разрядах с меньшим отбором емкости, на дифрактограммах дополнительно присутствуют линии исходных компонентов катодных смесей.

Микрофотографии продуктов катодной реакции представлены на рис. 5. Сравнение морфологии образцов, полученных при восстановлении смесей NiCl₂-CoF₂ и чистого NiCl₂, позволяет сделать вывод о том, что добавка фторида кобальта ведет к образованию более рыхлых осадков с более крупными металлическими дендритами. Металлические дендриты смесей представляют собой интерметаллиды никеля и кобальта. Формирование более крупных дендритов может свидетельствовать о снижении катодной поляризации, вследствие роста растворимости активных компонентов катода в солевой фракции в присутствии фторида лития. Энергодисперсионный анализ солевой составляющей показал, что в исследуемых образцах помимо фтора и хлора в небольшом количестве присутствует бром. Наличие этого элемента в разряженном катоде обусловлено диффузией бромида лития из сепаратора в процессе разряда элемента ТХИТ. Топология LiBr аналогична расположению LiCl в образце. Поэтому мы предполагаем образование твердых растворов LiCl-LiBr. В пользу этого предположения так же говорит и уширение линий LiCl на дифрактограммах продуктов восстановления катодных смесей. Диффузионные процессы на границе катод сепаратор, не оказывают существенного влияния на состав и свойства электролита.



Рис. 3. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси: $I - \text{NiCl}_2 - \text{CoF}_2$ (10 мас. %); $2 - \text{NiCl}_2 - \text{CoF}_2$ (20 мас. %). Плотность тока разряда: a - 0.25; $6 - 1 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$. $T_{\text{разряда}} = 500^{\circ}\text{C}$.



Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления катодных смеси NiCl₂–CoF₂ (10 мас. %) при различном отборе емкости: I - 0.9C_{NiCl₂}; 2 - 0.44C_{NiCl₂}. Плотность тока разряда 0.5 A · см⁻², $T_{$ разряда} = 500°C.

F Cl Co Ni F 1 0.00 1.86 83.10 13.74 1.										2a
	F	бо 50 мкм СІ	Co	Ni	16 Br	20 мкл	F	CI_	*∎ • Ni	26 Br
	F	бо ээ ихи СІ	Со ат. %	Ni	I6 Br	20 MKN	F	Cl at	*4 • Ni . %	26 Br
1	F 0.00	бр 50 мкм С1 1.86	Co ar. % 83.10	Ni 13.74	16 Br 1.29	20 MKN	F 2.75	Cl 1.88	* <u>4</u> • Ni . % 94.92	26 Br 0.45
1 2	F 0.00 0.00	бо зо якм С1 1.866 0.59	Co ar. % 83.10 43.36	Ni 13.74 55.38	Br 1.29 0.66	20 MKX 	F 2.75 1.80	Cl att 1.88 2.43	*4 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	26 Br 0.45 0.31
1 2 3	F 0.00 0.00 0.00	со о яка СІ 1.86 0.59 1.20	Co at. % 83.10 43.36 93.29	Ni 13.74 55.38 4.78	Br 1.29 0.66 0.73	20 мех 	F 2.75 1.80 5.87	Cl 1.88 2.43 89.06	*4 Ni . % 94.92 95.45 4.58	20 20 Br 0.45 0.31 0.50
1 2 3 4	F 0.00 0.00 0.00 0.00	бо о ним С1 1.86 0.59 1.20 1.07	Co at. % 83.10 43.36 93.29 15.57	Ni 13.74 55.38 4.78 82.56	International International	1 20 мкs 1 2 3 4	F 2.75 1.80 5.87 1.46	Cl at 1.88 2.43 89.06 96.13	*4 • • 94.92 95.45 4.58 1.94	20 27 8r 0.45 0.31 0.50 0.47
1 2 3 4 5	F 0.00 0.00 0.00 0.00 44.65	бо эним СІ 1.86 0.59 1.20 1.07 14.48	Co at. % 83.10 43.36 93.29 15.57 4.43	Ni 13.74 55.38 4.78 82.56 30.78	International International	20 MEX 20 MEX 1 2 3 4	F 2.75 1.80 5.87 1.46	Cl at 1.88 2.43 89.06 96.13	Ni .% 94.92 95.45 4.58 1.94	20 Br 0.45 0.31 0.50 0.47
1 2 3 4 5 6	F 0.00 0.00 0.00 0.00 44.65 1.72	бо очим С1 1.86 0.59 1.20 1.07 14.48 38.57	Co ar. % 83.10 43.36 93.29 15.57 4.43 3.62	Ni 13.74 55.38 4.78 82.56 30.78 49.77	Info Info Info <th>20 MKs 20 MKs 1 2 3 4</th> <th>F 2.75 1.80 5.87 1.46</th> <th>Cl at 1.88 2.43 89.06 96.13</th> <th>Ni .% 94.92 95.45 4.58 1.94</th> <th>26 Br 0.45 0.31 0.50 0.47</th>	20 MKs 20 MKs 1 2 3 4	F 2.75 1.80 5.87 1.46	Cl at 1.88 2.43 89.06 96.13	Ni .% 94.92 95.45 4.58 1.94	26 Br 0.45 0.31 0.50 0.47
1 2 3 4 5 6 7	F 0.00 0.00 0.00 0.00 44.65 1.72 27.66	бо о ники СІ 1.86 0.59 1.20 1.07 14.48 38.57 54.37	Co ar. % 83.10 43.36 93.29 15.57 4.43 3.62 6.35	Ni 13.74 55.38 4.78 82.56 30.78 49.77 8.95	Br 1.29 0.66 0.73 0.80 5.66 6.32 2.66	20 MEC	F 2.75 1.80 5.87 1.46	Cl at 1.88 2.43 89.06 96.13	Ni .% 94.92 95.45 4.58 1.94	26 Br 0.45 0.31 0.50 0.47

Рис. 5. СЭМ поперечный скол продуктов катодной реакции элементов ТХИТ, полученных при разряде плотностью тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 460^{\circ}\text{C}$: $I - \text{NiCl}_2 - \text{CoF}_2$ (20 мас. %) $0.9\text{C}_{\text{NiCl}_2}$; $2 - \text{NiCl}_2$.

Результаты СТА продуктов восстановления исследуемых катодных материалов показали, что при стационарном режиме работы элемента ТХИТ, когда содержание активных компонентов в расплаве солевой фракции достигает придельной концентрации, ДСК кривые для смесей, содержащих 10-20 мас. % CoF₂, имеют один пик с максимумом в области 460–470°С (рис. 6). Так как данный пик достаточно широк, мы предполагаем, что он соответствует совместному плавлению тройной смеси галогени-



Рис. 6. ДСК кривые продуктов восстановления различных катодов элементов ТХИТ: $I - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (5 мас. %); $2 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (10 мас. %); $3 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (20 мас. %); $4 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (30 мас. %); $5 - \text{NiCl}_2-$ CoCl₂ (20 мас. %). Условия разряда элементов ТХИТ: отбор емкости $0.44\text{C}_{\text{NiCl}_2}$, плотность тока разряда $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 500^{\circ}\text{C}$.

дов лития LiF—LiCl—LiBr и эвтектики двойной системы LiF—LiCl, в которых растворены галогениды переходных металлов. Концентрация NiCl₂ и CoF₂ в расплаве, также влияет на характер ДСК кривых. При максимальном отборе емкости ($0.9C_{NiCl_2}$ в данном токовом режиме), активные компоненты катода практически полностью восстановлены, и их содержание в расплаве солевой фракции незначительно. В данных условиях, состав солевой фракции, образующейся при восстановлении смеси NiCl₂—CoF₂ (20 мас. %), должен быть близок к эвтектике LiCl—LiF (30 мол. %) и иметь температуру плавления 488°C. Это хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными. Максимум высокотемпературного пика ДСК кривой продуктов восстановления смеси NiCl₂—CoF₂ (20 мас. %), составляет 487°C (рис. 7).

Для уточнения природы процессов, протекающих при восстановлении катодных смесей, был использован хроновольтамперометрический метод. Съемка потенциодинамических кривых проводилась при температуре 500°С, скорость развертки (u) варьировалась от 5 до 100 мВ/с, смещение потенциала от НРЦ ±1.5 В. Пять первых циклов служили для формирования поверхности рабочего электрода и исключались из дальнейшего анализа. В качестве рабочих электродов были использованы смеси NiCl₂–CoF₂, содержащие от 5 до 30 мас. % фторида кобальта. Для всех образцов, содержащих в качестве сепаратора низкоплавкую смесь галогенидов лития LiF–LiCl– LiBr и загущенную γ -LiAlO₂, на потенциодинамических кривых фиксировались два катодных пика (рис. 8). При замене сепаратора на твердый электролит, не содержащий анион Br⁻, первый (от HPЦ) пик исчезает (рис. 8, врезка δ). Так как твердые растворы на основе хлорида и бромида лития при добавлении третьего компонента (LiF) не распадаются, мы считаем, что данный пик соответствует восстановлению комплексных соединений [MeBr_xCl_y]ⁿ⁻ (Me – переходный металл). Природа второго пика, очевидно, отвечает процессу совместного восстановления переходных металлов из



Рис. 7. ДСК кривые продуктов восстановления различных катодов элементов ТХИТ: $1 - \text{NiCl}_2$; $2 - \text{NiCl}_2 - \text{CoF}_2$ (10 мас. %); $3 - \text{NiCl}_2 - \text{CoF}_2$ (20 мас. %); $4 - \text{CoF}_2$. Условия разряда элементов ТХИТ: отбор емкости $0.9\text{C}_{\text{NiCl}_2}$, плотность тока разряда 1 А · см⁻², $T_{\text{разряда}} = 500^{\circ}\text{C}$.



Рис. 8. Циклические вольтамперные кривые, снятые на различных электродах: $1 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (5 мас. %); $2 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (10 мас. %); $3 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (15 мас. %); $4 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (20 мас. %); $5 - \text{NiCl}_2-\text{CoF}_2$ (30 мас. %), скорость развертки 50 мВ/с. Врезки: a - зависимость плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала, снятые на электроде NiCl} $_2-\text{CoF}_2$ (20 мас. %); $\delta -$ циклическая вольтамперная кривая, снятая на электроде NiCl} $_2-\text{CoF}_2$ (15 мас. %) для ячейки с твердым электролитом (Li₄SiO₄-Li₃PO₄) (скорость развертки 10 мВ/с).

галогенидного расплава LiCl-LiF-NiCl₂-CoF₂. Электродная реакция является одностадийной. Уширение катодного пика обусловлено увеличением дисперсности поверхности рабочего электрода в процессе роста дендритов металлического никеля и кобальта. Зависимость тока пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала в диапазоне скоростей от 5 до 50 мВ/с, имеет линейный характер (рис. 8, врезка а). Это свидетельствует о том, что электрохимическая реакция протекает в режиме диффузионной кинетики. При более высоких скоростях развертки потенциала, корректно разделить пики не удалось. Соотношение исходных компонентов смесей рабочего электрода влияет на концентрацию катионов никеля и кобальта в зоне катодной реакции, и как следствие, на величину тока катодных пиков на потенциодинамических кривых. Максимальные токи соответствую составу $NiCl_2$ -CoF₂ (15 мас. %). Очевидно, рост токовых показателей обусловлен увеличением количества эвтектического расплава на основе галогенидов лития LiCl-LiF (30 мол. %), образующегося при восстановлении смесей рабочего электрода. Образование жидкой фазы снижает затруднения по доставке катионов лития в зону электрохимической реакции. Следует отметить, что данному составу соответствует наибольшее смещение максимумов пиков потенциодинамических кривых от НРЦ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси NiCl₂-CoF₂. Установлено, что рассматриваемые катодные материалы позволяют снизить температуру разряда элементов ТХИТ до 460°С. Максимальная емкость разрядного плато 0.3 А · ч · г⁻¹. Оптимальный состав катодной смеси для различных режимов работы элементов ТХИТ варьируется в диапазоне 10-20 мас. % CoF₂. В процессе разряда элементов ТХИТ наблюдается диффузия электролита в катодную область. Однако это не приводит к существенной деградации сепаратора. Продукты восстановления исследуемых катодных материалов содержат дендритную губку из металлического никеля и кобальта, покрытую солевой пленкой на основе галогенидов лития. Дисперсность и морфология дендритов (при прочих равных условиях разряда ТХИТ) определяется соотношением компонентов в исходной катодной смеси. По мере роста металлической губки, зона катодной реакции смещается вглубь положительного электрода. Солевая составляющая разряженного катода содержит смесь комплексных соединений $[MeBr_{x}Cl_{y}]^{n-}$ (Me – Ni, Co) и раствор галогенидов переходных металлов на основе эвтектики двойной системы LiF-LiCl. Лля катодных смесей с оптимальным соотношением компонентов, температура плавления солевой фракции продуктов восстановления составляет 460-470°С. Наличие жидкой фазы в катоде облегчает доставку токообразующего иона в зону катодной реакции и ведет к повышению напряжения разряда и понижению области рабочих температур. Восстановление катодных смесей NiCl₂-CoF₂ протекает по двухэлектронному механизму в режиме диффузионной кинетики.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated ("thermal") battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode material // J. Power Sources. 2008. **177**. P. 595–609.
- Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // J. Power Sources. 2004. 136. P. 240–245.
- 3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // J. Power Sources. 1990. 29. P. 565–577.
- Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // J. Power Sources. 2003. 115. P. 360–366.

- 5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // J. Power Sources. 2006. **160**. P. 1456–1464.
- 6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated ("thermal") battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // J. Power Sources. 2008. **178**. P. 456–466.
- 7. Masset P.J. Thermal stability of FeS₂ cathode material in "thermal" batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // Z. Naturforsch. 2008. **63a**. P. 596–602.
- Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // Russian Metallurgy. 2017. 8. P. 655–659.
- 9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium (III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // Russian Metallurgy. 2018. 2. P. 201–204.
- Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of cobalt(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a thermally activated chemical current source // Russian Metallurgy. 2021. 2. P. 159–164.
- Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery // Russian Metallurgy. 2021. 2. P. 118– 128.
- Волкова О.В., Захаров В.В., Вовкотруб Э.Г., Плаксин С.В., Першина С.В. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида молибдена(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // Расплавы. 2019. № 5. С. 411–422.
- Волгин М.А., Иванов А.С., Денисова Л.Н. Анодное поведениелитий-борного сплава в расплаве эвтектики нитратов лития, калия и натрия // Электрохимия. 1988. 24. № 9. С. 1281– 1283.
- 14. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
- Барнашов С.А., Елисеев А.И., Щеткин Н.М., Загайнов В.А., Королева И.В., Радецкая Е.В., Бондаренко А.И. и др. Тепловая батарея. Патент РФ № 2369944, 2007.
- 16. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.

ELECTROREDUCTION OF NICKEL(II) CHLORIDE AND COBALT(II) FLUORIDE MIXTURES IN A HEAT ACTIVATED BATTERY

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, E. A. Il'ina¹, B. D. Antonov¹, A. A. Pankratov¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

The discharge characteristics of a heat activated battery (HAB) containing NiCl₂–CoF₂ mixtures as a positive electrode are studied. The battery cell discharge temperature is found to decrease without loss of power characteristics when the mixtures are used instead of individual nickel(II) chloride. The minimum temperature at which a stable discharge plateau is detected is 460°C. The maximum capacity of the discharge plateau is 0.3 A \cdot h \cdot g⁻¹. The composition and morphology of the reduction products of the cathodic materials are determined. The initial nickel chloride and cobalt fluoride are reduced to metals during battery cell discharge. The reduction process is accompanied by the diffusion of lithium halides from the separator to the cathodic space. The reduced metals (Ni, Co) form a network of branched dendrites covered with a salt film based on lithium halides. The melting point of the salt fraction of the reduction zone, the active components of the cathode are included in the salt fraction melt, forming solid solutions and a mixture of complex compounds of the Li, Co, Ni||Cl, Br, F system. The reduction of M²⁺ (where M = Ni, Co) to the M⁰ metal is shown to proceed via a melt mechanism in the diffusion kinetics mode.

Keywords: heat activated battery, cathode, cobalt fluoride, nickel chloride

REFERENCES

- Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated ("thermal") battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode material // J. Power Sources. 2008. 177. P. 595–609.
- Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // J. Power Sources. 2004. 136. P. 240–245.
- 3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // J. Power Sources. 1990. 29. P. 565-577.

- 4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // J. Power Sources. 2003. 115. P. 360–366.
- 5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // J. Power Sources. 2006. 160. P. 1456–1464.
- Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated ("thermal") battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // J. Power Sources. 2008. 178. P. 456–466.
- 7. Masset P.J. Thermal stability of FeS₂ cathode material in "thermal" batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // Z. Naturforsch. 2008. **63a**. P. 596–602.
- Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // Russian Metallurgy. 2017. 8. P. 655–659.
- 9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // Russian Metallurgy. 2018. 2. P. 201–204.
- Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of cobalt(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a thermally activated chemical current source // Russian Metallurgy. 2021. 2. P. 159–164.
- Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery // Russian Metallurgy. 2021. 2. P. 118– 128.
- 12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i oksida molibdena(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel(II) chloride and molybdenum(VI) oxide in a thermoactivated chemical current source] // Rasplavy. 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian].
- Volgin M.A., Ivanov A.S., Denisova L.N. Anodnoe povedenielitiy-bornogo splava v rasplave evtektiki nitratov litiya, kaliya i natriya [Anodic behavior of lithium-boron alloy in the melt of lithium, potassium and sodium nitrate eutectic] // Elektrohimiya. 1988. 24. 9. S. 1281–1283. [In Russian].
- 14. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrysstalization from melt salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
- Barnashov S.A., Eliseev A.I., Shchetkin N.M., Zagaynov V.A., Koroleva I.V., Radetskaya E.V., Bondarenko A.I. i dr. Teplovaya batareya [Thermal battery]. RF patent № 2369944, 2007. [In Russian].
- 16. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. RF patent № 2395603, 2010. [In Russian].

УДК 541.1-38-143:546.62:669.715:669.177.035.45

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ЯЧЕЙКАХ С МАЛОРАСХОДУЕМЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ АНОДОМ И СМАЧИВАЕМЫМ КАТОДОМ

© 2022 г. А. В. Руденко^{*a*, *}, А. А. Катаев^{*a*}, М. М. Неупокоева^{*a*}, О. Ю. Ткачева^{*a*, *b*}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский Федеральный Университет им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 14.01.2022 г. После доработки 30.01.2022 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Показана принципиальная возможность получения алюминиевых сплавов в условиях низкотемпературного электролиза в ячейках с вертикальными малорасходуемыми металлическими анодами и смачиваемыми катодами. Алюминиевые сплавы получали электролизом расплава KF-NaF(10 мас. %)-AlF₃-Al₂O₃ с криолитовым отношением (КО) в гальваностатическом режиме в ячейках с вертикально расположенными металлическим анодом состава Fe-Ni-Cu и борированным графитовым катодом при 830°С. Электролиз протекал при постоянном напряжении 2.8 ± 0.1 В в течение 14 ч. Источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов был металлический анод Fe-Ni-Cu, на поверхности которого во время электролиза образуется оксидный слой. Концентрация легирующих металлов в получаемом алюминии оставалась практически постоянной или незначительно увеличивалась в течение электролиза. Для изучения взаимодействия оксидного слоя с компонентами электролита методом изотермического насыщения проведены исследования растворимости оксидов Fe₂O₃ и NiO в легкоплавких расплавах на основе калиевого криолита $KF-AIF_3$ и KF-NaF (10 мас. %)-AIF₃ с криолитовым отношением KO = 1.3-1.5в температурном интервале 750-850°C. Растворимость Fe₂O₃ в криолитовых расплавах падает с увеличением концентрации NaF и с уменьшением КО. В электролите KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с KO = 1.3 растворимость Fe_2O_3 наименьшая среди всех исследованных расплавов, которая составляет 0.016 мас. % при 820°С. При температурах, превышающих соответствующие температуры ликвидуса на 30-90 град., растворимость NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на порядок ниже, чем растворимость Fe₂O₃.

Ключевые слова: криолитовое отношение, криолит-глиноземный раплав, растворимость оксидов переходных металлов, вертикальные электроды, малорасходуемые аноды, алюминиевые сплавы

DOI: 10.31857/S0235010622040089

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной промышленности требует получения новых сплавов с достойными эксплуатационными свойствами. Для производства сплавов создаются новые технологии, к которым можно отнести процесс электролиза криолитовых расплавов в электролизерах с малорасходуемыми анодами при пониженных температурах проведения процесса. Основными компонентами металлических малорасходуемых анодов являются Fe, Cu, Ni, Cr, Ti, Mn. При этом в катодный металл в большей степени переходит железо. Повышенное содержание Fe в алюминиевом сплаве приводит к ухудшению ряда механических свойств. Например, снижается пластичность силуминов, при этом допустимое содержание Fe в силуминах колеблется от 0.6 до 1.3% [1, 2]. Однако, в некоторых деформируемых алюминиевых сплавах, предназначенных для ковки, прессования или прокатки, Fe можно использовать как легирующий элемент для улучшения технологических свойств сплава или повышения его прочности. В работе [3] отмечается, что сплавы с повышенным содержанием железа (АХЖ, АХМЖ, АКЦХМ10-15-1,2) характеризуются высокой жаропрочностью и могут быть использованы, например, для отливки роторов асинхронных двигателей с улучшенным скольжением.

Получение алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа – наиболее рациональный путь использования алюминия, производимого по технологии электролиза с малорасходуемыми анодами [4]. Технология предполагает новую организацию электрохимического процесса и новое аппаратурное оформление, а именно, использование электролизеров с вертикально расположенными электродами, поскольку именно такое конструкционное решение по предварительным расчетам позволит снизить энергозатраты на 25%, повысить выход по току, сохраняя при этом высокую плотность тока, уменьшить размеры электролизера [5]. Однако, имеется ряд материаловедческих проблем, связанных как с выбором состава устойчивых малорасходуемых анодов, выбором состава электролита, так и с материалом вертикальных катодов, которые должны обладать хорошей смачиваемостью и коррозионной стойкостью в криолит-глиноземных расплавах.

Научные основы низкотемпературной технологии получения алюминия электролизом легкоплавких криолитовых расплавов на основе калиевого криолита были разработаны в нескольких научных центрах [5–12]. Основное преимущество калиевого криолита с криолитовым отношением (КО) 1.3–1.5 перед натриевым криолитом – более высокая растворимость оксида алюминия, что позволяет проводить электролиз при температурах 700–800°С. Работы по низкотемпературному получению сплавов алюминия были продолжены в [13].

При электролизе криолит-глиноземного расплава на металлическом аноде выделяется кислород

$$2\mathbf{O}^{2^{-}} - 4e^{-} \to \mathbf{O}_{2},\tag{1}$$

и образуется оксидный слой по реакции:

$$n\mathcal{M}_{(\mathrm{TB})} + \frac{m}{2}\mathcal{O}_{2(\mathrm{ras})} \to \mathcal{M}_{n}\mathcal{O}_{m}.$$
 (2)

Оксидный слой также может образовываться за счет ионизации металла анода:

$$M - ne^{-} \to M^{n+}$$
(3)

и взаимодействия иона металла с ионами кислорода в расплаве:

$$xM^{n+} + yO^{2-} \leftrightarrow M_yO_x.$$
(4)

Толщина оксидного слоя должна быть достаточной для защиты анода от разрушения и, в то же время, защитный слой должен быть электропроводным, чтобы не повышать напряжение на электролизной ванне. Защитные свойства анодной пленки при анодном процессе, определяются скоростями ее образования и растворения. В работе [14] показано, что при электролизе расплава KF–AlF₃–Al₂O₃ с KO = 1.3 в ячейке с вертикальным анодом из алюминиевой бронзы, толщина анодной оксидной пленки устанавливается в течение первых 50 ч электролиза и составляет 0.6–0.7 мм. Толщина не зависит от температуры в интервале 700–770°С и величины постоянного тока 20 и 100 А (при постоянной анодной плотности тока 0.5 А/см²), но зависит от конфигурации электролизера. По данным РФА состав оксидной пленки, сформированной на аноде из алюминиевой бронзы, содержащей кроме Cu около 10% Al, 5% Ni, 3% Fe и 1% Mn, – это смесь оксидов меди(I) и (II) с преобладанием Cu₂O. Этими же авторами обнаружено, что в условиях устойчивого электролиза в течение более 100 ч содержание меди в алюминии практически не меняется и составляет менее 1 мас. %.

Растворяющиеся с поверхности анода оксиды могут быть источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов. В присутствии расплавленного алюминия электроположительные катионы переходных металлов восстанавливаются, образуя сплавы с алюминием.

Целью настоящего исследования являлось определение растворимости оксидов Fe_2O_3 , NiO в низкоплавких криолитных расплавах $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с KO = 1.3-1.5 в температурном интервале 750–850°С и электролитическое получение алюминиевых сплавов в ячейках с вертикально расположенными малорасходуемым металлическим анодом (Fe–Ni–Cu) и смачиваемым катодом (борированный графит) в криолит-глиноземных расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования растворимости оксидов Fe_2O_3 (х. ч.), NiO (о. с. ч.) (BEKTOH) в легкоплавких криолитовых расплавах были выбраны электролиты на основе калиевого криолита: $KF-AIF_3$ и $KF-NaF(10 \text{ мас. }\%)-AIF_3$ с криолитовым отношением (KO) в интервале 1.3–1.5. KO – это отношение мольных концентраций фторида щелочного металла (суммы фторидов щелочных металлов) к фториду алюминия. Смеси для исследований готовили из индивидуальных солей AIF_3 (х. ч.), NaF (о. с. ч.), и $KF\cdot HF$ (х. ч.) (BEKTOH) по методике, описанной в работе [15].

Растворимость оксидов переходных металлов в криолитовых расплавах определяли методом изотермического насыщения. Расплав находился в тигле из стеклоуглерода при заданной температуре, в него добавляли избыточное количество оксида, перемешивали и выдерживали в течение 2 ч. Затем отбирали пробы намораживанием на холодный стержень (корунд). Пробы анализировали на содержание элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионный спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific iCAP 6300 Duo (США).

Электролитическое получение алюминиевых сплавов проводили в гальваностатическом режиме. Схема ячейки представлена на рис. 1. Она состояла из вертикального катода и вертикального анода, опущенных в расплав, находящийся в стеклоуглеродном контейнере. В качестве анода использовали Fe–Ni–Cu сплав, рекомендованный различными исследователями как наиболее перспективный материал [16–19]. Нихромовые токоподводы к электродам присоединялись резьбовым соединением, либо приваривались. Токоподводы изолировали корундовыми трубочками.

Предварительно готовили катод со смачиваемой жидким алюминием поверхностью. Боридное покрытие на графитовом катоде получали электролизом расплава $KF-AlF_3-B_2O_3$ с KO = 1.3 при температуре 750°С по методике, описанной в работе [20]. Образующийся на поверхности графитового катода слой интерметаллида AlB_2 существенно улучшает смачиваемость графитового катода расплавленным алюминием.

Напряжение на ванне фиксировали каждые 10 мин с помощью Autolab PGSTAT 302 с бустером BSTR20A. Запись значений также производилась в память мультиметра APPA 109N. Для контроля работы анода и катода использовали вольфрамовый квазиэлектрод сравнения.



Рис. 1. Схема электрохимической ячейки. *1* – охранный алундовый стакан; *2* – глиноземная засыпка; *3* – алундовый стакан; *4* – катод; *5* – солевой расплав; *6* – жидкий алюминий; *7* – Pt/Pt–Rh термопара; *8* – анод; *9* – вольфрамовый электрод сравнения в алундовом чехле.

Перед электролизом в алундовый тигель (75×110 мм) загружали металлический алюминий в количестве 10% от массы электролита, что позволяло отбирать пробы жидкого алюминиевого сплава в течение всего эксперимента. Пробы алюминия анализировали на содержание Fe, Ni, Cu.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Главными факторами, влияющими на величину растворимости оксидов переходных металлов, являются температура и катионный состав криолитовых смесей (KF–AlF₃ и KF–NaF–AlF₃).

Результаты, полученные при определении растворимости Fe_2O_3 в криолитах различного состава, представлены в табл. 1 и на рис. 2. Температурный интервал измерений определялся температурой ликвидуса электролита [21] и не превышал 100 градусов (за исключением расплава KF–AlF₃).

Растворимость Fe_2O_3 в калиевом криолите $KF-AlF_3$ с KO = 1.3 (кривая 4) практически в 2 раза выше, чем в смеси KF-NaF (10 мас. %)– AlF_3 с таким же KO (кривая 1) даже при температурах на 100 град. ниже. При увеличении KO, то есть увеличении кон-

N⁰	Состав	<i>Т</i> ликв. [20]	<i>T</i> , °C	Время выдержки, ч	Содержание Fe, мас. %
1		620	700	0	0.001
	KF–AlF ₃		700	1	0.059
	KO = 1.3		730	2	0.065
			760	3	0.072
			790	0	0.001
2 KF-N	KF–NaF(10 мас. %)–AlF ₃	768	790	1	0.015
	KO = 1.3		820	2	0.027
			850	3	0.048
3 КF-NaF(10 мас. КО = 1.4		781	820	0	0.001
	KF-NaF(10 мас. %)-AlF ₃		820	1	0.047
	KO = 1.4		850	2	0.060
			880	3	0.094
4	KF–NaF(10 мас. %)–AlF ₃ KO = 1.5	794	820	0	0.001
			820	1	0.086
			850	2	0.110

Таблица 1. Содержание Fe в криолитовых расплавах при различной температуре и времени выдержки

центрации KF в расплавленных смесях KF–NaF–AlF₃, растворимость Fe_2O_3 также возрастает в интервале температур 800–900°С.

Ha puc. 2 также нанесены данные по растворимости Fe_2O_3 в расплавленных смесях на основе натриевого криолита $NaF-AlF_3 + Al_2O_3$ (4.5 мас. %) (KO = 1.4), $NaF-AlF_3 + Al_2O_3$ (2.5 мас. %) (KO = 2.6) и $NaF-AlF_3 + Al_2O_3$ (0.5 мас. %) (KO = 2.6), получен-



Рис. 2. Растворимость Fe₂O₃ в криолитовых расплавах: I - KF-NaF (10 мас. %)–AlF₃ (KO = 1.3); 2 - KF-NaF(10 мас. %)–AlF₃ (KO = 1.4); 3 - KF-NaF(10 мас. %)–AlF₃ (KO = 1.5); $4 - KF-AlF_3$ (KO = 1.3); $5 - NaF-AlF_3 + Al_2O_3$ (4.5 мас. %) (KO = 1.4) [21]; $6 - NaF-AlF_3 + Al_2O_3$ (2.5 мас. %) (KO = 2.6) [21]; $7 - NaF-AlF_3 + Al_2O_3$ (0.5 мас. %) (KO = 2.6) [21].



Рис. 3. Растворимость NiO в криолитовых расплавах. $I - KF - AlF_3$ (KO = 1.3); $2 - KF - NaF - AlF_3$ (KO = 1.3); $3 - KF - AlF_3$ (KO = 1.5); $4 - KF - NaF - AlF_3$ (KO = 1.5).

ные в работе [22]. Надо заметить, что натриевый криолит содержал различное количество Al_2O_3 , а увеличение концентрации Al_2O_3 способствует понижению растворимости оксидов переходных металлов в криолите. Тем не менее, тенденция увеличения растворимости оксидов с увеличением температуры и концентрации NaF сохраняется, и в натриевом криолите NaF–AlF₃ с низким KO = 1.4 (кривая 5) растворимость Fe₂O₃ ниже, чем в смеси KF–NaF–AlF₃ при температурах 800–900°С. При повышении температуры (до 980–1000°С) и KO (до 2.6) растворимость Fe₂O₃ в натриевом криолите значительно повышается (кривые 6 и 7). При этом в присутствии Al₂O₃ растворимость Fe₂O₃ понижается.

Таким образом растворимость Fe_2O_3 в криолитовых расплавах KF–AlF₃ и KF–NaF–AlF₃ с KO = 1.3–1.5 падает с увеличением концентрации NaF и с уменьшением KO. Электролит KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с KO = 1.3 имеет наименьшую растворимость Fe_2O_3 среди всех исследованных расплавов.

Результаты измерений растворимости NiO представлены на рис. 3. Тенденция увеличения растворимости NiO в криолитовых расплавах с увеличением KO сохраняется. Однако было выявлено, что NiO в расплаве KF–AlF₃ с KO = 1.3 практически не растворяется в интервале температур от ликвидуса до 730°С, выше этой температуры наблюдается увеличение концентрации растворенного NiO в расплаве. Такая же форма зависимости характерна и для расплава KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с KO = 1.3, наблюдается резкий рост растворимости NiO по достижении температуры 840°С. Для расплавов KF–AlF₃ и KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с KO = 1.5 концентрация растворенного NiO меняется незначительно до температур 870–880°С.

Таким образом, при температурах, превышающих соответствующие температуры ликвидуса на 30-90 град, растворимость NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на порядок ниже, чем растворимость Fe₂O₃.

Растворимость оксидов меди(I) и (II) в расплавах NaF–AlF₃ с KO 2–8 изучали авторы работы [23]. Влияние KO на величины растворимости CuO и Cu₂O не замечено, однако растворимость оксидов меди существенно зависит от температуры и составляет для CuO 0.65 и 0.26 мас. % при 1050 и 980°C, соответственно, и для Cu₂O – 0.32 и



Рис. 4. График электролиза при получении сплавов алюминия.

0.2 мас. % при 1030 и 980°С соответственно. Можно предположить, что с понижением температуры почти на 200 град растворимость оксидов меди будет менее 0.05 мас. %.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ

Алюминиевые сплавы получали электролизом расплава KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ (KO = 1.5) в гальваностатическом режиме в ячейках с вертикально расположенными инертным металлическим анодом Fe–Ni–Cu и борированным графитовым катодом при 820°C. Катодная плотность тока составляла 0.2 A/cm². Глинозем добавляли из расчета 60% выхода по току. Выход по току рассчитывали по закону Фарадея:

$$m_{\rm Me} = \frac{M_{\rm Me} \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \cdot \eta, \tag{5}$$

где m_{Me} — масса выделяющегося на электроде металла, г; I — сила тока, A; t — время электролиза, с; n — число электронов; F — постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль; η — выход по току, %.

Оксиды металлов в электролит не добавляли, а источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов был малорасходуемый металлический анод Fe—Ni—Cu. При электролизе на аноде выделяется кислород, и на поверхности образуется оксидный слой, который защищает анод от разрушения в расплаве. С другой стороны, на поверхности устанавливается динамическое равновесие между реакциями образования оксидного слоя и его растворения, которое смещается под действием постоянно выделяющегося кислорода и отвода продуктов растворения с последующим их восстановлением расплавленным алюминием.

На рис. 4 приведены напряжение на ячейке и концентрация Fe, Ni, Cu в расплаве алюминия, определенная в его пробах, отобранных в течение электролиза. Следует отметить, что в пробах электролита элементы Fe, Ni, Cu не обнаружены.

Напряжение оставалось постоянным, равным 2.8 В, в течение 14 ч. Это свидетельствует о том, что электролиз протекал стабильно. Оксидный анодный слой, образование которого проходило в 1-й час электролиза, о чем свидетельствует рост напряжения с 2.3 до 2.8 В, был достаточно электропроводным. Заметной (катастрофической) деградации анода не наблюдалось, так как в этом случае напряжение бы заметно падало. Также, не происходило образование труднорастворимого осадка на катоде, о кото-

Элемент	Время электролиза, ч				
	4	10	14		
Fe	0.26	0.31	0.31		
Cu	0.02	0.05	0.06		
Ni	0.01	0.01	0.02		

Таблица 2. Содержание Fe, Cu и Ni в расплаве Al в течение электролиза

ром сообщается в ряде исследований низкотемпературного электролиза алюминия [5, 9], которое приводило бы к росту напряжения.

Содержание Fe, Cu и Ni в расплаве алюминия в разное время электролиза приведено в табл. 2. Концентрация металлов в алюминии остается практически постоянной или несколько увеличивается.

В полученном сплаве алюминия содержалось 0.3% Fe, 0.06% Cu и 0.02% Ni, что соответствует типичному химическому составу деформируемых сплавов алюминия типа AK2, AK3, AK4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворимость оксидов переходных металлов Fe_2O_3 , NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на основе калиевого криолита $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с KO = 1.3-1.5в температурном интервале 750–850°С возрастает с увеличением KO и температуры расплава. Растворимость NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на порядок ниже, чем растворимость Fe_2O_3 .

Показана принципиальная возможность получения алюминиевых сплавов восстановлением оксидов легирующих компонентов Fe, Cu, Ni в процессе низкотемпературного электролиза расплава KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ при 830°C в ячейках с вертикально расположенными малорасходуемым металлическим анодом (Cu–Fe–Ni) и смачиваемым графитовым катодом с боридным покрытием. Источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов является металлический анод Fe–Ni–Cu. Концентрация металлов в алюминии остается практически постоянной в течение 13 ч электролиза. Получен сплав с содержанием 0.3% Fe, 0.06% Cu и 0.02% Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Мн.: Технопринт, 1999.
- Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. М.: Металлургия, 1979.
- 3. Калиниченко В.А. Немененок Б.М., Довнар Г.В. Использование алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа // Литье и металлургия. 2007. № 2. С. 159–163.
- Гусев А.О., Симаков Д.А., Фролов А.В., Бакин К.Б. Алюминий, полученный на инертных анодах: очистка от примесей, получение сплавов "Green Aluminium" // Труды XXII конференции "Алюминий Сибири". 2016. 1. С. 124.
- 5. Hryn J., Tkacheva O., Spangenberger J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte // Light metals. 2013. P. 1289–1294.
- 6. Wang J., Lai Y., Tian Z., Liu Y. Investigation of 5Cu/(10NiO–NiFe₂O₄) inert anode corrosion during low-temperature aluminum electrolysis // Light metals. 2007. P. 525.
- Wang G., Sun X., Wang W., Wang D., He Y. Corrosion behavior of cermet anodes in Na₃AlF₆– K₃AlF₆-based baths for low-temperature aluminum electrolysis cells // Supplemental Proceedings TMS, V. 3, San Diego, USA. 2011. P. 175.
- Lai Y., Huang L., Tian Z., Wang J., Zhang G., Zhang Y. Effect of CaO doping on corrosion resistance of Cu/(NiFe₂O₄-10NiO) cermet inert anode for aluminum electrolysis // J. Cent. South Univ. Technol. 2008. 15. P. 743-747.

- 9. Fang Z., Xu J., Hou J., Lo L., Zhu J. Electrolysis expansion performance of modified pitch based TiB₂-C composite cathode in [K₃AlF₆/Na₃AlF₆]-AlF₃-Al₂O₃ melts // Light Metals. 2012. P. 1361-1365.
- Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // ECS Transactions. 2012. 50. № 11. P. 205–213.
- 11. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // J. Electrochemical Society. 2021. 168. № 4. 046521.
- Bao S., Chai D., Shi Z., Wang J., Liang G., Zhang Y. Effects of current density on current efficiency in low temperature electrolysis with vertical electrode structure // Light Metals. 2018. P. 611–619.
- Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the KF– NaF–AlF₃–ZrO₂ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. 52. № 7. P. 4206–4214.
- Hryn J.N., Tkacheva O.Y., Spangenberger J.S. Ultra-high-efficiency aluminum production cell // Argonne National Laboratory. USA. 2012.
- 15. Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF–NaF–AlF₃ // Электрохимия. 2010. **46**. № 6. С. 672–678.
- Shi Z., Xu J., Qui Z. An iron–nickel metal anode for aluminium electrolysis // Light Metals. 2004. P. 333–337.
- Simakov D.A., Antipov E.V., Borzenko M.I., Vassiliev S.Y., Velikodny Y.A., Denisov V.M., Ivanov V.V., Kazakov S.M., Kuzminova Z.V., Filatov A.Y., Tsirlina G.A., Shtanov V.I. Nickel and nickel alloys electrochemistry in cryolite-alumina melts // Light Metals. 2007. P. 489–495.
- Assouli B., Pedron M., Helle S., Carrere A., Guay D., Roue L. Mechanically alloyed Cu–Ni–Fe based materials as inert anode for aluminum production // Light Metals. 2009. P. 1141–1146.
- Helle S., Davis B., Guay D., Rou L. Electrolytic production of aluminum using mechanically alloyed Cu–Al–Ni–Fe-based materials as inert anodes // J. Electrochem. Soc. 2010. 157. P. E173– E179.
- 20. Катаев А.А., Руденко А.В., Аписаров А.А., Ткачева О.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Способ нанесения защитного покрытия на катоды электролизера для получения алюминия. Патент РФ № 2716726. 2019.
- 21. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Влияние NaF на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы KF–AlF₃ // Расплавы. 2008. № 4. С. 44–50.
- DeYoung D.H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts // Light Metals. 1986. P. 1073-1078.
- Lorentsen O.-A., Jentoftsen T.E., Dewing E.W., Thonstad J. The solubility of some transition metal oxides in cryolite-alumina melts: Part III. Solubility of CuO and Cu₂O // Metallurgical and Materials Transactions B. 2007. 38. № 5. P. 833–839.
- Apisarov A., Barreiro J., Dedyukhin A., Galan L., Redkin A., Tkacheva O., Zaikov Yu. Reduction of the operating temperature of aluminum electrolysis: low temperature electrolyte // Light metals. 2012. P. 783–788.

ELECTROLYTIC PRODUCTION OF ALUMINUM ALLOYS IN CELLS WITH LOW-CONSUMPTION METAL ANODE AND WETTABLE CATHODE

A. V. Rudenko¹, A. A. Kataev¹, M. M. Neupokoeva¹, O. Yu. Tkacheva^{1, 2}

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The fundamental possibility of obtaining aluminum alloys under conditions of low-temperature electrolysis in cells with vertical low-consumption metal anodes and wettable cathodes is considered. The aluminum alloys were obtained by electrolysis of the molten KF–NaF (10 wt %)–AlF₃–Al₂O₃ with cryolite ratio (CR) 1.5 in a galvanostatic mode in cells with a vertically positioned Fe-Ni-Cu metal anode and a borated graphite cathode at 830°C. The electrolysis proceeded at a constant voltage of 2.8 ± 0.1 V for 14 hours. The source of alloying components of aluminum alloys was the low-consumption Fe–Ni–Cu anode, on the surface of which an oxide layer is formed during electrolysis. The concentration of alloying metals in the liquid aluminum remained almost constant or slightly increased during electrolysis. To study the interaction of the anode oxide layer with the electrolyte components, the solubility of Fe₂O₃ and NiO oxides in molten systems KF–AlF₃ and KF–NaF (10 wt %)–
AlF₃ with CR = 1.3-1.5 in the temperature range 750–850°C was determined by the isothermal saturation. The Fe₂O₃ solubility in the cryolite melts reduces with increasing the NaF concentration and decreasing the CR. The KF–NaF (10 wt %)–AlF₃ electrolyte with CR = 1.3 has the lowest solubility of Fe₂O₃ among all investigated melts, which was 0.016 wt % at 820°C. The NiO solubility is an order of magnitude lower than the Fe₂O₃ solubility at temperatures exceeding the corresponding liquidus temperatures by 30–90 degrees.

Keywords: fluoride molten salts, solubility of transition metal oxides, low-temperature electrolysis, vertical electrodes, low-consumption metal anodes, aluminum alloys

REFERENCES

- 1. Nemenenok B.M. Teoriya i praktika kompleksnogo modifitsirovaniya siluminov [Theory and practice of complex modification of silumins]. Mn.: Technoprint, 1999. [In Russian].
- 2. Ershov G.S., Bychkov Yu.B. Vysokoprochnyye alyuminiyevyye splavy na osnove vtorichnogo syr'ya [High-strength aluminum alloys based on recycled materials]. M.: Metallurgy, 1979. [In Russian].
- 3. Kalinichenko B.A. Nemenenok B.M., Dovnar G.V. Ispol'zovaniye alyuminiyevykh splavov s povyshennym soderzhaniyem zheleza [The use of aluminum alloys with high iron content] // Lit'yo i metallurgiya. 2007. № 2. P. 159–163. [In Russian].
- 4. Gusev A.O., Simakov D.A., Frolov A.V., Bakin K.B. Alyuminiy, poluchennyy na inertnykh anodakh: ochistka ot primesey, polucheniye splavov "Green Aluminium" [Aluminum obtained on inert anodes: purification from impurities, obtaining alloys "Green Aluminum"] // Proceedings of the XXII Conference "Aluminum of Siberia". 2016. 1. P. 124. [In Russian].
- 5. Hryn J., Tkacheva O., Spangenberger J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte // Light metals. 2013. P. 1289–1294.
- Wang J., Lai Y., Tian Z., Liu Y. Investigation of 5Cu/(10NiO-NiFe₂O₄) inert anode corrosion during low-temperature aluminum electrolysis // Light metals. 2007. P. 525.
- Wang G., Sun X., Wang W., Wang D., He Y. Corrosion behavior of cermet anodes in Na₃AlF₆– K₃AlF₆-based baths for low-temperature aluminum electrolysis cells // Supplemental Proceedings TMS, V. 3, San Diego, USA. 2011. P. 175.
- Lai Y., Huang L., Tian Z., Wang J., Zhang G., Zhang Y. Effect of CaO doping on corrosion resistance of Cu/(NiFe₂O₄-10NiO) cermet inert anode for aluminum electrolysis // J. Cent. South Univ. Technol. 2008. 15. P. 743-747.
- Fang Z., Xu J., Hou J., Lo L., Zhu J. Electrolysis expansion performance of modified pitch based TiB₂-C composite cathode in [K₃AlF₆/Na₃AlF₆]-AlF₃-Al₂O₃ melts // Light Metals. 2012. P. 1361-1365.
- Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // ECS Transactions. 2012. 50. № 11. P. 205–213.
- 11. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // J. Electrochemical Society. 2021. 168. № 4. 046521.
- Bao S., Chai D., Shi Z., Wang J., Liang G., Zhang Y. Effects of current density on current efficiency in low temperature electrolysis with vertical electrode structure // Light Metals. 2018. P. 611–619.
- Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the KF– NaF–AlF₃–ZrO₂ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. 52. № 7. P. 4206–4214.
- Hryn J.N., Tkacheva O.Y., Spangenberger J.S. Ultra-high-efficiency aluminum production cell // Argonne National Laboratory. USA. 2012.
- 15. Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF–NaF–AlF₃ [Physical and chemical properties of molten electrolytes KF–NaF–AlF₃] // Elektrokhimiya. 2010. 46. № 6. P. 672–678. [In Russian].
- Shi Z., Xu J., Qui Z. An iron–nickel metal anode for aluminium electrolysis // Light Metals. 2004. P. 333–337.
- Simakov D.A., Antipov E.V., Borzenko M.I., Vassiliev S.Y., Velikodny Y.A., Denisov V.M., Ivanov V.V., Kazakov S.M., Kuzminova Z.V., Filatov A.Y., Tsirlina G.A., Shtanov V.I. Nickel and nickel alloys electrochemistry in cryolite-alumina melts // Light Metals. 2007. P. 489–495.
- Assouli B., Pedron M., Helle S., Carrere A., Guay D., Roue L. Mechanically alloyed Cu–Ni–Fe based materials as inert anode for aluminum production // Light Metals. 2009. P. 1141–1146.
- Helle S., Davis B., Guay D., Rou L. Electrolytic production of aluminum using mechanically alloyed Cu–Al–Ni–Fe-based materials as inert anodes // J. Electrochem. Soc. 2010. 157. P. E173– E179.
- 20. Kataev A.A., Rudenko A.V., Apisarov A.A., Tkacheva O.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Sposob naneseniya zashchitnogo pokrytiya na katody elektrolizera dlya polucheniya alyuminiya [The

method of applying a protective coating to the cathodes of the electrolytic cell for the production of aluminum]. RF patent No. 2716726. 2019. [In Russian].

- 21. Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Vliyaniye NaF na elektroprovodnost' i temperaturu likvidusa rasplavlennoy sistemy KF–AlF₃ [Influence of NaF on the electrical conductivity and liquidus temperature of the molten KF–AlF₃ system] // Rasplavy. 2008. № 4. P. 44–50. [In Russian].
- DeYoung D.H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts // Light Metals. 1986. P. 1073-1078.
- Lorentsen O.-A., Jentoftsen T.E., Dewing E.W., Thonstad J. The solubility of some transition metal oxides in cryolite-alumina melts: Part III. Solubility of CuO and Cu₂O // Metallurgical and Materials Transactions B. 2007. 38. № 5. P. 833–839.
- Apisarov A., Barreiro J., Dedyukhin A., Galan L., Redkin A., Tkacheva O., Zaikov Yu. Reduction of the operating temperature of aluminum electrolysis: low temperature electrolyte // Light metals. 2012. P. 783–788.