СОДЕРЖАНИЕ

Температура ликвидуса и электропроводность расплавленной эвтектики CsCl–NaCl–KCl, содержащей IrCl ₃	
А. В. Руденко, А. П. Аписаров, А. В. Исаков, О. В. Гришенкова, Ю. П. Зайков	553
Смачивание жидким цинком твердых молибдена, кобальта и никеля и расчет их межфазных энергий	
М. П. Дохов, Э. Х. Шериева, М. Н. Кокоева	565
Исследование деградационных процессов керамики на основе MgO, $\rm Al_2O_3$ и $\rm Si_3N_4$ в расплаве LiCl–KCl с добавками (Ce, Nd, U)Cl_3	
Е.В.Никитина, Э.А.Карфидов, Н.А.Казаковцева	570
Электрохимический синтез графена в расплавленных солях	
В. А. Елшина, Л. А. Елшина	578
Изучение растворения Al ₂ O ₃ в расплаве KF–AlF ₃	
П. С. Першин, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков	589
Анализ механизма переноса электрона квантовохимическими методами в титансодержащих модельных системах	
Ю. В. Стулов, В. Г. Кременецкий, С. А. Кузнецов	599
Термодинамическое моделирование карботермического процесса восстановления хрома из оксидной системы Cr ₂ O ₃ -FeO-CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃	
В. А. Салина, В. И. Жучков, А. В. Сычев	608
Расплав-карбонатные топливные элементы. Катоды на основе LaLi _{0.15} Co _{0.125} Fe _{0.725} O ₃	
М. А. Звёздкин, М. А. Конопелько, И. В. Звездкина, А. С. Толкачева, А. Е. Язев, А. А. Панкратов	616
Плотность и поверхностное натяжение шлаковых расплавов производства германиевых концентратов	
И. Н. Танутров, С. А. Лямкин, М. Н. Свиридова	628
Термодинамическое моделирование систем Zn–S и Zn–Se	
Н. И. Ильиных, Л. Е. Ковалев	636
Расчет молярных концентраций ионов в расплавленной системе AlCl ₃ —1-бутил-3-метилимидазолий хлорид	
В. А. Эльтерман, Л. А. Елшина, П. Ю. Шевелин, А. В. Бороздин	648
Некрасов Валентин Николаевич (1939–2020)	659

CONTENTS

Liquidus temperature and electrical conductivity of molten eutectic CsCl–NaCl–KCl containing $IrCl_3$	
A. V. Rudenko, A. P. Apisarov, A. V. Isakov, O. V. Grishenkova, Yu. P. Zaykov	553
The wettability of solids molibden, cobalt and nickel by melted zinc and the calculation of their interfacial energies	
M. P. Dokhov, E. Kh. Sherieva, M. N. Kokoeva	565
Research of degradation processes of ceramics on the basis of MgO, Al_2O_3 and Si_3N_4 in the melting of LiCl–KCl with additives of (Ce, Nd, U)Cl ₃	
E. V. Nikitina, E. A. Karfidov, N. A. Kazakovtseva	570
Electrochemical synthesis of graphene in molten salts	
V. A. Yolshina, L. A. Yolshina	578
The study of Al ₂ O ₃ dissolution in KF–AlF ₃ melt	
P. S. Pershin, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov	589
Analysis of the electron transfer mechanism by quantum-chemical methods in titanium-containing model systems	
Yu. V. Stulov, V. G. Kremenetsky, S. A. Kuznetsov	599
Thermodynamic simulation of the carbothermal process of chrome reduction from the Cr_2O_3 -FeO-CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ oxide system	
V. A. Salina, V. I. Zhuchkov, A. V. Sychev	608
Molten-carbonate fuel cell. Cathodes based on $LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O_3$	
M. A. Zvezdkin, M. A. Konopelko, I. V. Zvezdkina, A. S. Tolkacheva,	616
A. E. Tuzev, A. A. Funkrutov	010
Lensity and surface tension of slags melts of germanium concentrate production	628
Thermodynamic simulation of Zn S and Zn So systems	020
N I Ilinykh I F Kovalev	636
Colorier of molorier concentrations in a molta d	050
AlCl ₃ –1-butyl-3-methylimidazolium chloride system	
V. A. Elterman, L. A. Yolshina, P. Yu. Shevelin, A. V. Borozdin	648
Nekrasov Valentin Nikolayevich (1939–2020)	659

УДК 544.6.018.4-143:544.623+544.344.015.32

ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКИ CsCI–NaCI–KCI, СОДЕРЖАЩЕЙ IrCl3

© 2020 г. А. В. Руденко^{*a*}, А. П. Аписаров^{*a*}, А. В. Исаков^{*a*}, *, О. В. Гришенкова^{*a*}, Ю. П. Зайков^{*a*}

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

> Поступила в редакцию 30.06.2020 г. После доработки 18.07.2020 г. Принята к публикации 28.07.2020 г.

Температура ликвидуса и удельная электропроводность расплавов (CsCl-NaCl-KCl)_{эвт}-IrCl₃, перспективных для производства иридиевых покрытий и композитных материалов, были определены методами термического анализа и импедансной спектроскопии. Установлены диапазоны температур ликвидуса (753–983) ± 5 К и солидуса (751-755) ± 4 K, построена соответствующая часть фазовой диаграммы для квазибинарной системы (CsCl-NaCl-KCl)_{эвт}-(0-2.12 мол. %) IrCl₃. Показано, что наименьшее значение температуры ликвидуса наблюдается для расплава, содержащего 1.4 мол. % IrCl₃. Увеличение температуры ликвидуса в расплавленных смесях с концентрацией более 1.5 мол. % IrCl₃ объяснено образованием соединения Cs₃IrCl₆, обнаруженного посредством рентгенофазового анализа. Установлено, что удельная электропроводность исследуемых расплавов, измеренная в области гомогенности, линейно снижается с уменьшением температуры и увеличением концентрации IrCl₃. Определены коэффициенты, описывающие температурные зависимости электропроводности расплавов (CsCl-NaCl-KCl)_{эвт}-(0-2.12 мол. %) IrCl₃. Среднее значение температурного коэффициента составило (2.35 \pm 0.02) \cdot 10⁻³ Ом⁻¹ \cdot см⁻¹ \cdot К⁻¹ для всех исследованных иридийсодержащих составов. Добавка 1 мол. % IrCl₃ приводит к уменьшению удельной электропроводности примерно на 7%. Установлено, что при концентрации трихлорида иридия 1.4-1.5 мол. % рабочая температура может быть снижена до ~800 К, при более низких и высоких концентрациях IrCl₃ температура процесса может варьироваться от 850 до 1030 К в зависимости от условий электроосаждения.

Ключевые слова: иридий, хлоридный расплав, квазибинарная фазовая диаграмма, удельная электропроводность

DOI: 10.31857/S0235010620060109

ВВЕДЕНИЕ

Электроосаждение из расплавленных солей является одним из наиболее эффективных, недорогих и надежных методов получения металлов платиновой группы, в т.ч. иридия [1–3]. Иридий имеет высокую температуру плавления (2719 K), отличные высокотемпературные механические свойства, низкую кислородную проницаемость ($<10^{-14} \,\mathrm{r\cdot cm^{-1} \cdot c^{-1}}$ при 2473 K), превосходную стойкость к окислению и абляции [1–8]. Эти характеристики определяют спрос на изделия из иридия [2, 9, 10], а также иридиевые покрытия [10–13], сплавы [3, 14–17] и композитные материалы [10, 18–21], пригодные для использования в экстремальных условиях. В частности, значительное

внимание уделяется разработкам, связанным с барьерными слоями иридия на конструкционных углеродных материалах и Re–Ir композитах, применяемых в аэрокосмических аппаратах (камеры сгорания жидкостных ракетных двигателей, передние кромки и носы гиперзвуковых самолетов и т.п.) [12, 13, 18–20].

Ранние работы по электрокристаллизации иридия проводились в токсичных и нестабильных цианидах [22]. Впоследствии неоднократно было показано, что более подходящими электролитами для электроосаждения иридия являются нетоксичные расплавы на основе хлоридов щелочных металлов [7–13, 23–32], которые имеют хорошую термическую стабильность и позволяют получать компактные, когерентные, беспористые иридиевые слои толщиной до нескольких миллиметров на различных подложках при высокой скорости осаждения. Чаще всего используют легкоплавкую негигроскопичную тройную эвтектическую смесь CsCl–KCl–NaCl (температура плавления 753 K) с добавками IrCl₃ в качестве иридийсодержащего компонента. Электроосаждение сплошных покрытий обычно проводят при концентрации иридия в расплаве ≤ 5 мас. % [7–9, 13, 21, 29–32]. В работе [21] было показано, что для получения сплошных слоев высококачественного иридия из расплава (CsCl–NaCl–KCl)_{эвт}–IrCl₃ достаточно 3 мас. % Ir.

Добавление трихлорида иридия в расплав (CsCl-NaCl-KCl)_{эвт} приведет к изменению температуры ликвидуса и электропроводности электролита. В первую очередь это повлечет за собой необходимость изменения диапазона рабочих температур, что может существенно повлиять на закономерности электрокристаллизации и характеристики покрытия. Салтыкова с соавт. [26] обнаружили, что температура оказывает влияние на электрохимическое поведение ионов иридия. Аналогичный вывод о переходе от полностью необратимого механизма электровосстановления Ir³⁺ в интервале температур от 823 до 883 К к квазиобратимому при 913 К сделал Huang [31]. В той же статье было отмечено существенное влияние температуры на начальные стадии электрокристаллизации иридия, а также структуру, текстуру и пористость осадков. Согласно Кузнецову [24], механизм катодного восстановления ионов Ir³⁺ в расплаве (NaCl-KCl-CsCl)_{эвт} изменяется от необратимого к обратимому с повышением температуры до 873 К, что, в свою очередь, приводит к образованию дендритного осадка вместо сплошного. Zhu с соавт. [29] обнаружили, что повышение температуры с 793 до 913 К повлияло на морфологию, шероховатость, размер зерна и компактность иридиевых покрытий. Электропроводность также является важным фактором, влияющим на возможность получения сплошных плотных осадков [33]. Кроме того, эффективность и стабильность процесса электроосаждения иридия в значительной степени зависят от вышеупомянутых характеристик электролита.

Однако данные о температуре ликвидуса и электропроводности иридийсодержащих хлоридных расплавов в литературе отсутствуют. Имеются лишь сведения, касающиеся электропроводности тройной системы (CsCl–KCl–NaCl)_{эвт} в интервале температур от 804 до 1146 K [34], а также уравнения, описывающие температурные зависимости электропроводности в расплавах CsCl–KCl (1030–1150 K) и CsCl–NaCl (1050–1150 K) [35]. Целью данной работы является определение температуры ликвидуса и удельной электропроводности расплавов на основе (CsCl–KCl–NaCl)_{эвт}, содержащих до 3.5 мас. % (2.12 мол. %) IrCl₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролиты. Хлориды цезия (Вектон, 99.99%), калия (Вектон, 99.9%) и натрия (Уралкалий, 99.9%) были использованы для приготовления исходного электролита. Для получения эвтектической композиции (табл. 1, состав 1) эти соли смешивали в

No	CsCl		CsCl KCl		NaCl		IrCl ₃	
512	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %
1	45.50	68.15	24.50	16.25	30.00	15.60	_	_
2	45.10	66.56	24.28	15.87	29.73	15.23	0.89	2.33
3	44.82	65.50	24.13	15.62	29.55	14.99	1.50	3.88
4	44.54	64.45	23.98	15.37	29.36	14.75	2.12	5.44

Таблица 1. Составы электролитов

определенном соотношении и плавили в стеклоуглеродном тигле в атмосфере высо-кочистого сухого аргона.

Подготовленную эвтектическую смесь (~350 г) вместе с кусочками иридиевой проволоки (~35 г) помещали в стеклоуглеродный контейнер и нагревали до 1000 К. Через стеклоуглеродную трубку в крышке контейнера, расплав в течение 18 ч продували газообразным хлором со скоростью 1200 см³ · ч⁻¹; хлор был получен электролизом расплавленного хлорида свинца(II). В условиях избытка хлора протекала реакция

$$2\text{MeCl} + \text{Ir} + 2\text{Cl}_2 = \text{Me}_2\text{Ir}\text{Cl}_6,\tag{1}$$

где Me — щелочной металл. Эти меры обеспечивали гомогенность расплава. Затем контейнер с хлоридным расплавом охлаждали до комнатной температуры и возвращали сублиматы со стенок контейнера в приготовленную смесь. После этого ее снова плавили и выдерживали в атмосфере аргона в течение 6 ч. В расплаве устанавливалось равновесие

$$3Me_2IrCl_6 + 3MeCl = 3Me_3IrCl_6 + 1.5Cl_2.$$
 (2)

Уравнение (2) записано на основании того, что иридий в хлоридных расплавах имеет стабильную степень окисления +3 [25] и, скорее всего, существует в виде комплексно-го иона [IrCl₆]^{3–} [31].

Полученная композиция (CsCl–KCl–NaCl)_{эвт}–IrCl₃ содержала 3.5 мас. % Ir, что было показано с помощью ICP-OES анализа с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (Thermo Scientific iCAP6300 Duo, США). Исходный иридийсодержащий состав 4 разбавляли эвтектической смесью CsCl–KCl–NaCl для получения расплавов с более низкими (2.5 и 1.5 мас. %) концентрациями иридия. Составы исследованных электролитов, после пересчета на концентрацию трихлорида иридия, приведены в табл. 1. Для рентгеноструктурного анализа (XRD) застывших образцов использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corp., Япония).

Экспериментальная ячейка. Для определения температуры ликвидуса и удельной электропроводности исследуемых электролитов использовалась та же конструкция ячейки, что и в предыдущей работе [34]. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым расплавом (140–150 г) был установлен на графитовом кольце внутри кварцевого контейнера с плотно закрывающейся фторопластовой крышкой, защищенной графитовыми экранами. Блок из двух коаксиально расположенных стеклоуглеродных электродов (наружный электрод с внешним и внутренним диаметрами 18 и 14 мм, соответственно; центральный электрод диаметром 4 мм; ВN разделитель в нижней части) и Pt/Pt–Rh термопара в алундовом чехле были зафиксированы в крышке так, чтобы их перемещение по вертикали не нарушало инертную атмосферу в ячейке. Герметичность ячейки и блока электродов обеспечивалась уплотнениями из вакуумной резины. Схема ячейки приведена в работе [34].



Рис. 1. Температурная зависимость константы ячейки, полученная калиброванием с расплавленными CsCl (▲) и (CsCl–NaCl–KCl)_{ЭВТ} (●).

Процедуры измерений. Температуру кристаллизации определяли методом термического анализа на основе регистрации тепловых эффектов. Временные зависимости термо-ЭДС регистрировались с использованием мультиметра APPA 109N (APPA Technology Corp., Тайвань) как при нагреве, так и при охлаждении расплавов. Измерение температуры осуществлялось автоматически каждую секунду. Средние значения скорости охлаждения и нагрева составляли соответственно, 4.8 и 7.1 К в минуту. Разница в значениях температуры в точках фазовых переходов, полученных в обоих температурных циклах, не превышала погрешности измерения (~5 K).

Для определения удельной электропроводности (к, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$) методом спектроскопии импеданса использовали блок измерения импеданса ZAHNER-Elektrik IM6E (Zahner Sci. Instr., Германия). Диапазон частот переменного тока – от 100 до 105 Гц, амплитуда – 5 мВ. Сопротивление расплава (*R*, Oм) определяли, как активную часть импеданса по пересечению кривой с осью абсцисс. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле

$$\kappa = K/R,\tag{3}$$

где K — константа электрохимической ячейки (см⁻¹). Для определения K, проводили калибровку с расплавленным хлоридом цезия при нагревании и охлаждении в диапазоне температур от 931 до 1100 К. Данные по удельной электропроводности расплавленного CsCl были взяты из работы [35]. Кроме того, константу ячейки находили с использованием расплава 1, не содержащего иридия (см. табл. 1). Из рис. 1 видно, что температурные зависимости константы ячейки, полученные с этими электролитами, практически идентичны. K(T) можно рассчитать по уравнению

$$K = (2.1 \cdot T + 44.5) \cdot 10^{-3}, \quad r^2 = 0.98, \tag{4}$$

где T – температура (K), r^2 – коэффициент детерминации. Небольшое увеличение K с ростом температуры связано с некоторым увеличением объема расплавленного электролита и, соответственно, уровня расплава в тигле (электроды всегда погружались в расплав на глубину 15 мм от точки контакта с расплавом). Температурная зависимость K была учтена при расчете значений удельной электропроводности.



Рис. 2. Кривые нагрева в расплаве (CsCl–NaCl–KCl)_{ЭВТ}–IrCl₃ с концентрацией IrCl₃ (мол. %): 1 - 0, 2 - 0.89, 3 - 1.50, 4 - 2.12. Ось X (время) не имеет числовых значений для возможности представления кривых, соответствующих разным составам, на одном графике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температура ликвидуса. Кривые нагрева, полученные в расплавах на основе (CsCl-КСІ–NaCl)_{эвт} с различными концентрациями IrCl₃, представлены на рис. 2. Значения температур ликвидуса и солидуса для исследованных составов расплавов приведены в табл. 2. По этим результатам была построена часть фазовой диаграммы квазибинарной системы (CsCl-NaCl-KCl)_{эвт}-IrCl₃ в диапазоне концентрации IrCl₃ до 2.12 мол. % (рис. 3). Было установлено, что температура плавления тройной эвтектической смеси CsCl-KCl-NaCl (45.5 : 24.5 : 30 мол. %) составляет 753 К, что совпадает с имеющимися литературными данными [35, 36]. При концентрации IrCl₃ около 1.4 мол. %, по-видимому, будет наблюдаться точка псевдоэвтектики, что отражено пунктирной линией на рис. 3. Для построения более точной квазибинарной диаграммы при концентрации IrCl₃ < 1.4 мол. % необходимы дополнительные исследования. Экспериментальный факт повышения температуры ликвидуса после 1.5 мол. % IrCl₃ может быть связан с образованием (увеличением доли) соединения Cs₃IrCl₆, найденного методом XRD (рис. 4). Обнаружение этого соединения косвенно подтверждает возможность существования в исследуемом расплаве комплексных ионов [IrCl₆]³⁻. Следует отметить, что в расплаве (CsCl-NaCl-KCl)_{экт}-ReCl₄ была установлена подобная взаимосвязь между повышением температуры ликвидуса и формированием гексахлоррената цезия [34].

N⁰	Содержание IrCl ₃ , мол. %	T _{liq} , K	T _{sol} , K
1	0	753 ± 5.00	751 ± 4.00
2	0.89	983 ± 5.08	753 ± 4.08
3	1.50	783 ± 5.02	752 ± 4.03
4	2.12	861 ± 5.04	755 ± 4.05

Таблица 2. Температуры ликвидуса (T_{ijg}) и солидуса (T_{sol}) в расплаве (CsCl-NaCl-KCl)_{эвт}-IrCl₃*

* Все измерения в этой работе проведены в атмосфере аргона; давление 0.106 МПа ($\pm 10 \kappa \Pi a$).



Рис. 3. Фазовая диаграмма квазибинарной системы (CsCl-NaCl-KCl)_{ЭВТ}-(0-2.12 мол. %) IrCl₃.



Рис. 4. Данные XRD для образца застывшего плава (CsCl–KCl–NaCl)_{эвт}–1.5 мол. % IrCl₃ (табл. 1, состав 3). Содержание соединения Cs₃IrCl₆ в образце 1.5 мол. %.

Электропроводность. Экспериментальные данные по удельной электропроводности расплавов (CsCl–NaCl–KCl)_{эвт}–IrCl₃, содержащих до 2.12 мол. % IrCl₃, представлены на рис. 5 и в табл. 3. Температурные диапазоны, выбранные для измерения электропроводности этих расплавов, отличаются (табл. 4) и соответствуют областям гомогенности, в которых фазовые переходы первого рода не происходят. В табл. 4 приведены также значения коэффициентов *a* и *b*, входящих в уравнение, описывающее линейные температурные зависимости удельной электропроводности в виде

$$\kappa = aT - b. \tag{5}$$

Можно видеть, что температурные зависимости имеют практически одинаковый наклон (см. рис. 5), среднее значение температурного коэффициента *a* составляет



Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов (CsCl−NaCl−KCl)_{ЭВT}−IrCl₃ с концентрацией IrCl₃ (мол. %): **▲** − 0, **♦** − 0.89, **■** − 1.5, **●** − 2.12 и ReCl₄ (мол. %): **△** − 1.55, **◇** − 3.21 [34].



Рис. 6. Зависимости удельной электропроводности расплавов (CsCl−NaCl−KCl)_{ЭВТ}−IrCl₃ от концентрации IrCl₃ при *T* (K): • – 850, ■ – 900, ▲ – 950, ◆ – 1000, ○ – 1050.

 $(2.35 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для всех исследованных иридийсодержащих составов. Это значение близко к найденному для расплавов (CsCl–NaCl–KCl)_{эвт}–(1.55–7.61) ReCl₄ ((2.12 ± 0.03) $\cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ [34], поскольку основной вклад в электропроводность этих электролитов вносят ионы натрия и калия.

Зависимости удельной электропроводности расплавов (CsCl–KCl–NaCl)_{эвт}–IrCl₃ от концентрации IrCl₃ при температурах 850, 900, 950, 1000 и 1050 К приведены на рис. 6. Для всех составов добавка 1 мол. % IrCl₃ приводит к уменьшению значений к пример-

Состав, мол. %	Т, К	κ , $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$	Состав, мол. %	<i>Т</i> , К	κ , $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$
CsCl	1100	1.64 ± 0.08	3	1121	1.74 ± 0.06
	1069	1.55 ± 0.03		1078	1.65 ± 0.05
	1033	1.44 ± 0.07		1043	1.58 ± 0.08
	1003	1.36 ± 0.02		999	1.48 ± 0.06
	973	1.27 ± 0.08		956	1.39 ± 0.06
	931	1.15 ± 0.08		918	1.30 ± 0.09
				877	1.17 ± 0.08
				833	1.06 ± 0.07
1*	1103	1.96 ± 0.08	4	1106	1.63 ± 0.05
	1063	1.85 ± 0.08		1073	1.56 ± 0.04
	1023	1.75 ± 0.08		1043	1.50 ± 0.05
	981	1.63 ± 0.08		1008	1.42 ± 0.04
	938	1.52 ± 0.08		983	1.37 ± 0.04
	893	1.40 ± 0.12		953	1.31 ± 0.05
	828	1.23 ± 0.12		918	1.24 ± 0.07
				888	1.15 ± 0.05
				861	1.07 ± 0.05
				835	1.00 ± 0.03
				813	0.95 ± 0.03
2	1108	1.80 ± 0.07			
	1068	1.70 ± 0.05			
	1028	1.63 ± 0.07			
	983	1.53 ± 0.08			
	943	1.42 ± 0.07			
	903	1.31 ± 0.07			
	863	1.21 ± 0.07			
	813	1.11 ± 0.07			

Таблица 3. Экспериментальные значения удельной электропроводности

* Составы 1-4 приведены в табл. 1.

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения (5) и температурные интервалы гомогенности расплавов (CsCl–KCl–NaCl)_{эвт}–IrCl₃

№	Содержание IrCl ₃ , мол. %	$a, \operatorname{Om}^{-1} \cdot \operatorname{cm}^{-1} \cdot \operatorname{K}^{-1}$	$b, \operatorname{Om}^{-1} \cdot \operatorname{cm}^{-1}$	r^2	ΔT , K
1	0	$2.65 \cdot 10^{-3}$	$968.67 \cdot 10^{-3}$	0.99	828-1103
2	0.89	$2.37 \cdot 10^{-3}$	$818.35 \cdot 10^{-3}$	0.99	813-1108
3	1.50	$2.36 \cdot 10^{-3}$	$890.62 \cdot 10^{-3}$	0.99	833-1121
4	2.12	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$936.72 \cdot 10^{-3}$	0.99	813-1106

но на 7%. Причиной снижения электропроводности расплавленной смеси при увеличении концентрации трихлорида иридия является, по-видимому, образование соединения Cs_3IrCl_6 . Подобные закономерности были обнаружены в ренийсодержащем расплаве [34].

Полученные данные об областях гомогенности и электропроводности важны для выбора оптимального диапазона рабочих температур и составов, режимов электролиза, энергетических характеристик установок. В частности, на основании полученных результатов можно заключить, что для диапазона концентраций от 1.3 до 2 мол. % IrCl₃ рабочие температуры могут составлять ~850 К. При содержании IrCl₃ 1.4–1.5 мол. % температура может быть снижена до ~800 К. При работе до полной выработки электролита по IrCl₃ температуру процесса необходимо повышать до 1020–1030 К для обеспечения гомогенности расплава.

выводы

Измерены температуры ликвидуса и солидуса расплавов (CsCl–NaCl–KCl)_{эвт}–(0-2.12 мол. %) IrCl₃. Построена соответствующая часть фазовой диаграммы квазибинарной системы. Обнаружено, что минимальное значение температуры ликвидуса в исследованном диапазоне концентраций трихлорида иридия будет наблюдаться в расплаве, содержащем 1.4 мол. % IrCl₃. Увеличение температуры ликвидуса после 1.5 мол. % IrCl₃ может быть связано с образованием соединения Cs₃IrCl₆, наличие которого подтверждено рентгенофазовым анализом.

Установлено, что удельная электропроводность расплавленной смеси (CsCl– NaCl–KCl)_{эвт} – (0–2.12 мол. %) IrCl₃, измеренная в области гомогенности, линейно снижается с увеличением концентрации IrCl₃ и уменьшением температуры. Температурные зависимости удельной электропроводности для всех исследованных иридийсодержащих составов имеют практически одинаковый наклон, среднее значение температурного коэффициента составляет (2.35 ± 0.02) · 10⁻³ Oм⁻¹ · Cм⁻¹ · K⁻¹. Во всех случаях добавка 1 мол. % IrCl₃ приводит к уменьшению электропроводности на ~7%.

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что при концентрации трихлорида иридия от 1.3 до 2 мол. % рабочие температуры могут составлять ~850 K, а при 1.4–1.5 мол. % ~800 K. При работе до полной выработки электролита по $IrCl_3$, температура должна быть увеличена до 1020–1030 K для обеспечения гомогенности расплава.

Исследование выполнено (частично) с использованием оборудования ЦКП "Состав вещества" (ИВТЭ УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wu W., Chen Z. Iridium Coating: Processes, Properties and Application. Part I // Johnson Matthey Technol. Rev. 2017. 61. P. 16–28.
- 2. Ohriner E.K. Processing of Iridium and Iridium Alloys // Plat. Met. Rev. 2008. 52. P. 186-197.
- 3. Bai S., Zhu L., Zhang H., Ye Y. Review on Preparation of Iridium and Iridium Alloy Coatings by Electrodeposition in Molten Salt // Rare Met. Mater. Eng. 2015. **44**. P. 1815–1820.
- 4. Weiland R., Lupton D.F., Heraeus W.C., Fischer B., Merker J., Scheckenbach C., Witte J. High-Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals. Properties of pure iridium at high temperature // Plat. Met. Rev. 2006. **50**. P. 158–170.
- 5. Wu W., Chen Z., Wang L. Oxidation behavior of multilayer iridium coating on niobium substrate // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. **51**. P. 607–612.
- Mumtaz K., Echigoya J., Enoki H., Hirai T., Shindo Y. Thermal cycling of iridium coatings on isotropic graphite // J. Mater. Sci. 1995. 30. P. 465–472.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y., Gao W. Long-term high-temperature oxidation of iridium coated rhenium by electrical resistance heating method // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. 44. P. 42–48.
- Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y. Oxidation of iridium coating on rhenium coated graphite at elevated temperature in stagnant air // Appl. Surf. Sci. 2015. 328. P. 436–443.
- 9. Timofeev N.I., Baraboshkin V.E., Saltykova N.A. Production of Iridium Crucibles by Electrolysis of Molten Salts. In: Iridium: Proc. Int. Symp. TMS 2000 (Eds. Ohriner, E.K., Lanam, R.D., Panfilov, P., Harada, H.). 2000. P. 175–179.

- Toenshoff D., Lanam R., Ragaini J., Shchetkovskiy A., Smirnov A. Iridium coated rhenium rocket chambers produced by electroforming // Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. 2000.
 - https://doi.org/10.2514/6.2000-3166
- 11. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y. Growth mechanism and mechanical property of laminar iridium coating by electrodeposition // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. **50**. P. 204–209.
- 12. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Oxidation of iridium coatings on rhenium substrates at ultrahigh temperature in stagnant air: Its failure mechanism and life model // Surf. Coat. Technol. 2016. **288**. P. 52–61.
- Etenko A., McKechnie T., Shchetkovskiy A., Smirnov A. Oxidation-Protective Iridium and Iridium-Rhodium Coatings Produced by Electrodeposition from Molten Salts // ECS Trans. 2007. 3. P. 151–157.
- Saltykova N.A., Portnyagin O.V. Electrodeposition of Iridium–Ruthenium Alloys from Chloride Melts: the Structure of the Deposits // Russ. J. Electrochem. 2001. 37. P. 924–930.
- 15. Bao Z., Murakami H., Yamabe-Mitarai Y. Microstructure and oxidation behaviour of Ir-rich Ir-Al binary alloys // Corros. Sci. 2014. **87**. P. 306–311.
- Bao Z., Murakami H., Yamabe-Mitarai Y. Effects of thermal exposure on Ir-based alloys with and without Pt coating // Corros. Sci. 2011. 53. P. 1224–1229.
- Ai Y., Bai S., Zhu L., Ye Y., Zhang H., Li S., Tang Y., Zhang K., Wang R. Ablation behaviors of Ir–Al intermetallic coatings in a plasma wind tunnel // Surf. Coat. Technol. 2019. 367. P. 302–310.
- Liu C., Chen J., Han H., Wang Y., Zhang Z. A long duration and high reliability liquid apogee engine for satellites // Acta Astronautica. 2004. 55. P. 401–408.
- 19. McKechnie T., Shchetkovskiy A. Development of Metallic Foams Monolithic Catalysts for Green Monopropellants Propulsion // Proc. Space Propulsion Conf. 2016. P. 232.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y., Gao W. Rhenium used as an interlayer between carbon carbon composites and iridium coating: Adhesion and wettability // Surf. Coat. Technol. 2013. 235. P. 68–74.
- Isakov A.V., Apisarov A.P., Nikitina A.O. Electrowinning and annealing of Ir–Re–Ir material // Tsvet. Met. 2017. 11. P. 55–60.
- Schlain D., McCawley F.X., Smith G.R. Electrodeposition of Platinum Metals from Molten Cyanides: A Technique Applicable To Electroforming // Plat. Met. Rev. 1977. 21. P. 38–42.
- Qian J., Zhao T. Electrodeposition of Ir on platinum in NaCl–KCl molten salt // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. 22. P. 2855–2862.
- 24. Kuznetsov S.A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: application for the creation of new and functional materials // Pure Appl. Chem. 2009. **81**. P. 1423–1439.
- Saltykova N.A. Electrodeposition of platinum metals and alloys from chloride melts // J. Min. Met. B. 2003. 39. № 1–2. P. 201–208.
- 26. Saltykova N.A., Smirnov A.B. Cathodic processes during electrodeposition of iridium from the molten eutectic KCl–NaCl–CsCl // Melts. 1992. 4. № 6. P. 474–479.
- Zhu L., Bai S., Zhang H. Iridium coating prepared on rhenium substrate by electrodeposition in molten salt in the air atmosphere // Surf. Coat. Technol. 2011. 206. P. 1351–1354.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y. Laminar iridium coating produced by pulse current electrodeposition from chloride molten salt //Appl. Surf. Sci. 2013. 282. P. 820–825.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y. Effects of cathodic current density and temperature on morphology and microstructure of iridium coating prepared by electrodeposition in molten salt under the air atmosphere // Appl. Surf. Sci. 2013. 265. P. 537–545.
- Huang Y., Zhu L., Ye Y., Zhang H., Bai S. Iridium coatings with various grain structures prepared by electrodeposition from molten salts: Growth mechanism and high temperature oxidation resistance // Surf. Coat. Technol. 2017. 325. P. 190–199.
- Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrochemical studies of Ir coating deposition from NaCl-KCl-CsCl molten salts // Surf. Coat. Technol. 2017. 322. P. 76–85.
- 32. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrocrystallization of iridium on the graphite, rhenium and iridium electrode from the NaCl–KCl–CsCl–IrCl₃ molten salts // J. Electroanal. Chem. 2017. **791**. P. 138–151.
- 33. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
- Rudenko A., Isakov A., Apisarov A., Chernyshev A., Tkacheva O., Zaikov Yu. Liquidus temperature and electrical conductivity of molten eutectic CsCl–NaCl–KCl containing ReCl₄ // J. Chem. Eng. Data. 2019. 64. P. 567–573.
- 35. Jans G. 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. 1988. 17(Suppl. 2). P. 1–309.
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. 4. Тройные системы. М.: Химия, 1977.

LIQUIDUS TEMPERATURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN EUTECTIC CsCl–NaCl–KCl CONTAINING IrCl₃

A. V. Rudenko¹, A. P. Apisarov¹, A. V. Isakov¹, O. V. Grishenkova¹, Yu. P. Zaykov¹

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

The (CsCl-NaCl-KCl)_{eut}-IrCl₃ melt is promising for the production of iridium coatings and composite materials. The liquidus temperature and electrical conductivity were determined for several compositions of this melt by thermal analysis and impedance spectroscopy. The temperature ranges of liquidus $(753-983) \pm 5$ K and solidus $(751-755) \pm 4$ K are established and the corresponding part of the phase diagram for the quasi-binary system (Cs-Cl-NaCl-KCl)_{eut}-(0-2.12 mol %) IrCl₃ is plotted. It is shown that the lowest liquidus temperature is observed for the melt containing 1.4 mol % IrCl₃. An increase in the liquidus temperature in molten mixtures with the concentration of more than 1.5 mol % IrCl₃ is explained by the formation of the Cs₃IrCl₆ compound, which was detected by XRD analysis. It was found that the specific electrical conductivity of the tested melts (in the homogeneity region) linearly decreases with decreasing temperature and increasing IrCl₃ concentration. The coefficients describing the temperature dependences of the electrical conductivity of (CsCl-NaCl-KCl)_{eut}-(0-2.12 mol %) IrCl₃ melts were determined. For all studied iridium-containing compositions, the average value of the temperature coefficient was (2.35 \pm 0.02) \cdot 10⁻³ Ω^{-1} cm⁻¹ K⁻¹. The addition of 1 mol % IrCl₃ leads to a decrease in electrical conductivity by about 7%. It was found that the operating temperature can be reduced to \sim 800 K in the melt with iridium trichloride concentrations of 1.4–1.5 mol %; the process temperature can vary from 850 to 1030 K at a lower and higher IrCl₃ content depending on the electrodeposition conditions.

Keywords: iridium, chloride melt, quasi-binary phase diagram, electrical conductivity

REFERENCES

- Wu W., Chen Z. Iridium Coating: Processes, Properties and Application. Part I // Johnson Matthey Technol. Rev. 2017. 61. P. 16–28.
- 2. Ohriner E.K. Processing of Iridium and Iridium Alloys // Plat. Met. Rev. 2008. 52. P. 186–197.
- 3. Bai S., Zhu L., Zhang H., Ye Y. Review on Preparation of Iridium and Iridium Alloy Coatings by Electrodeposition in Molten Salt // Rare Met. Mater. Eng. 2015. **44**. P. 1815–1820.
- 4. Weiland R., Lupton D.F., Heraeus W.C., Fischer B., Merker J., Scheckenbach C., Witte J. High-Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals. Properties of pure iridium at high temperature // Plat. Met. Rev. 2006. **50**. P. 158–170.
- 5. Wu W., Chen Z., Wang L. Oxidation behavior of multilayer iridium coating on niobium substrate // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. **51**. P. 607–612.
- Mumtaz K., Echigoya J., Enoki H., Hirai T., Shindo Y. Thermal cycling of iridium coatings on isotropic graphite // J. Mater. Sci. 1995. 30. P. 465–472.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y., Gao W. Long-term high-temperature oxidation of iridium coated rhenium by electrical resistance heating method // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. 44. P. 42–48.
- Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y. Oxidation of iridium coating on rhenium coated graphite at elevated temperature in stagnant air // Appl. Surf. Sci. 2015. 328. P. 436–443.
- Timofeev N.I., Baraboshkin V.E., Saltykova N.A. Production of Iridium Crucibles by Electrolysis of Molten Salts. In: Iridium: Proc. Int. Symp. TMS 2000 (Eds. Ohriner, E.K., Lanam, R.D., Panfilov, P., Harada, H.). 2000. P. 175–179.
- Toenshoff D., Lanam R., Ragaini J., Shchetkovskiy A., Smirnov A. Iridium coated rhenium rocket chambers produced by electroforming // Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. 2000.

https://doi.org/10.2514/6.2000-3166

11. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y. Growth mechanism and mechanical property of laminar iridium coating by electrodeposition // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. **50**. P. 204–209.

- Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Oxidation of iridium coatings on rhenium substrates at ultrahigh temperature in stagnant air: Its failure mechanism and life model // Surf. Coat. Technol. 2016. 288. P. 52–61.
- Etenko A., McKechnie T., Shchetkovskiy A., Smirnov A. Oxidation-Protective Iridium and Iridium-Rhodium Coatings Produced by Electrodeposition from Molten Salts // ECS Trans. 2007. 3. P. 151–157.
- Saltykova N.A., Portnyagin O.V. Electrodeposition of Iridium–Ruthenium Alloys from Chloride Melts: the Structure of the Deposits // Russ. J. Electrochem. 2001. 37. P. 924–930.
- Bao Z., Murakami H., Yamabe-Mitarai Y. Microstructure and oxidation behavior of Ir-rich Ir-Al binary alloys // Corros. Sci. 2014. 87. P. 306–311.
- Bao Z., Murakami H., Yamabe-Mitarai Y. Effects of thermal exposure on Ir-based alloys with and without Pt coating // Corros. Sci. 2011. 53. P. 1224–1229.
- 17. Ai Y., Bai S., Zhu L., Ye Y., Zhang H., Li S., Tang Y., Zhang K., Wang R. Ablation behaviors of Ir–Al intermetallic coatings in a plasma wind tunnel // Surf. Coat. Technol. 2019. 367. P. 302–310.
- Liu C., Chen J., Han H., Wang Y., Zhang Z. A long duration and high reliability liquid apogee engine for satellites // Acta Astronautica. 2004. 55. P. 401–408.
- 19. McKechnie T., Shchetkovskiy A. Development of Metallic Foams Monolithic Catalysts for Green Monopropellants Propulsion // Proc. Space Propulsion Conf. 2016. P. 232.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y., Gao W. Rhenium used as an interlayer between carbon–carbon composites and iridium coating: Adhesion and wettability // Surf. Coat. Technol. 2013. 235. P. 68–74.
- Isakov A.V., Apisarov A.P., Nikitina A.O. Electrowinning and annealing of Ir-Re-Ir material // Tsvet. Met. 2017. 11. P. 55–60.
- Schlain D., McCawley F.X., Smith G.R. Electrodeposition of Platinum Metals from Molten Cyanides: A Technique Applicable To Electroforming // Plat. Met. Rev. 1977. 21. P. 38–42.
- Qian J., Zhao T. Electrodeposition of Ir on platinum in NaCl–KCl molten salt // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. 22. P. 2855–2862.
- 24. Kuznetsov S.A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: application for the creation of new and functional materials // Pure Appl. Chem. 2009. **81**. P. 1423–1439.
- 25. Saltykova N.A. Electrodeposition of platinum metals and alloys from chloride melts // J. Min. Met. B. 2003. 39. № 1–2. P. 201–208.
- 26. Saltykova N.A., Smirnov A.B. Cathodic processes during electrodeposition of iridium from the molten eutectic KCl–NaCl–CsCl // Melts. 1992. 4. № 6. P. 474–479.
- Zhu L., Bai S., Zhang H. Iridium coating prepared on rhenium substrate by electrodeposition in molten salt in the air atmosphere // Surf. Coat. Technol. 2011. 206. P. 1351–1354.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y. Laminar iridium coating produced by pulse current electrodeposition from chloride molten salt //Appl. Surf. Sci. 2013. 282. P. 820–825.
- Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y. Effects of cathodic current density and temperature on morphology and microstructure of iridium coating prepared by electrodeposition in molten salt under the air atmosphere // Appl. Surf. Sci. 2013. 265. P. 537–545.
- Huang Y., Zhu L., Ye Y., Zhang H., Bai S. Iridium coatings with various grain structures prepared by electrodeposition from molten salts: Growth mechanism and high temperature oxidation resistance // Surf. Coat. Technol. 2017. 325. P. 190–199.
- Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrochemical studies of Ir coating deposition from NaCl-KCl-CsCl molten salts // Surf. Coat. Technol. 2017. 322. P. 76–85.
- Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrocrystallization of iridium on the graphite, rhenium and iridium electrode from the NaCl–KCl–CsCl–IrCl₃ molten salts // J. Electroanal. Chem. 2017. 791. P. 138–151.
- 33. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
- Rudenko A., Isakov A., Apisarov A., Chernyshev A., Tkacheva O., Zaikov Yu. Liquidus temperature and electrical conductivity of molten eutectic CsCl–NaCl–KCl containing ReCl₄ // J. Chem. Eng. Data. 2019. 64. P. 567–573.
- 35. Jans G. 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. 1988. 17(Suppl. 2). P. 1–309.
- Posypaiko V.I., Alekseeva E.A. Fazovyye diagrammy solevykh sistem. 4. Troynyye sistemy [Phase Diagrams for the Salt Systems. 4. Ternary Systems]. M.: Khimiya, 1977. [In Russian].

УДК 532.614

СМАЧИВАНИЕ ЖИДКИМ ЦИНКОМ ТВЕРДЫХ МОЛИБДЕНА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

© 2020 г. М. П. Дохов^{*a*}, Э. Х. Шериева^{*b*}, *, М. Н. Кокоева^{*a*}

^аКабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Россия ^bКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия *e-mail: teuva.ella@mail.ru

> Поступила в редакцию 03.03.2020 г. После доработки 06.07.2020 г. Принята к публикации 17.07.2020 г.

В статье, используя известные из литературы экспериментальные данные углов смачивания тугоплавких металлов жидким цинком, проведены расчеты межфазных энергий в этих системах. В связи с тем, что прямого метода измерения межфазной энергии на границе твердая фаза-расплав другого металла не существует, то вычисление этой величины становится актуальной задачей. Поскольку расчеты межфазных энергий на границах раздела твердых металлов с жидким цинком проведены с использованием величин поверхностных энергий твердых металлов, измеренных бесконтактным методом, т.е. в отсутствие контакта с жидким металлом, то учет влияния жидкой фазы на поверхностную энергию твердого металла не представляется возможным. Однако, если иметь в виду, что цинк не образует с данными металлами растворов и соединений, то влиянием жидкого цинка на поверхностные энергии твердых металлов, по-видимому, можно пренебречь. Если удельная свободная поверхностная энергия больше межфазной энергии на границе раздела твердый металл-расплав, то равновесный краевой угол оказывается острым, в противном случае, т.е. при $\sigma_{TH} < \sigma_{TW}$ – угол смачивания тупой. При угле смачивания большем девяноста градусов работа адгезии жидкости к твердому металлу тем больше, чем угол смачивания ближе к прямому углу, но ее отношение к поверхностной энергии расплава остается меньше единицы. Дальнейшее увеличение краевого угла по абсолютному значению приводит к уменьшению работы адгезии до нуля при 180°. В равновесных условиях в любых системах, по-видимому, угол смачивания 180° не достигает. Результаты вычислений межфазных энергий изученных систем показывают принципиальную применимость уравнения Юнга для расчета межфазной энергии на границе раздела твердое-жидкость (расплав) в системах, в которых не протекают химические реакции, т.е. в равновесных условиях. Эти результаты могут быть использованы при подборе металлических расплавов при пайке изделий из тугоплавких металлов.

Ключевые слова: межфазная энергия, поверхностная энергия, твердый металл, жидкий металл, контактный угол, краевой угол

DOI: 10.31857/S0235010620060031

ВВЕДЕНИЕ

Изучение явлений и процессов происходящие на межфазных границах позволяет определять межфазную энергию взаимодействия между твердой фазой и жидким металлом. В частности, она играет важную роль в процессах зарождения и роста кри-

сталлов из расплава. Несмотря на научную и техническую значимость этой величины до настоящего времени прямого метода, ее измерения не существует. В связи с тем, что все необходимые параметры для расчетов, указанных выше рассматриваемых систем стали уже известны, то теперь появилась возможность вычислить межфазную энергию на границе раздела твердый металл—жидкий металл ($\sigma_{тж}$).

Целью настоящей работы является по известным значениям равновесных краевых углов Θ_0 , поверхностной энергии твердых металлов σ_{TT} и поверхностной энергии жидкого цинка σ_{pT} вычислить межфазную энергию границы раздела твердый металлрасплав σ_{TX} указанных металлов. Здесь σ_{TT} – удельная свободная поверхностная энергия твердого металла на границе с насыщенным паром; σ_{pT} – удельная свободная поверхностная энергия расплава на границе с насыщенным паром.

Для расчетов межфазных энергий нами использованы поверхностные энергии твердых металлов $\sigma_{\text{тп}}$, измеренные высокоточным компенсационным методом "нулевой" ползучести в работе [1]:

$$σtπ (Mo) = 2620 m Дж/m2, σtπ (Co) = 1970 m Дж/m2,
σtπ (Ni) = 1920 m Дж/m2$$

при их температурах плавления.

Температурные коэффициенты поверхностных энергий твердых металлов $\Delta \sigma_{\rm rn} / \Delta T$ также взяты из работы [1]:

$$\Delta \sigma_{\text{TT}} / \Delta T (\text{Mo}) = -0.18 \text{ M} \text{J} \text{m} / (\text{M}^2 \cdot \text{K}), \quad \Delta \sigma_{\text{TT}} / \Delta T (\text{Co}) = -0.17 \text{ M} \text{J} \text{m} / (\text{M}^2 \cdot \text{K}),$$
$$\Delta \sigma_{\text{TT}} / \Delta T (\text{Ni}) = -0.50 \text{ M} \text{J} \text{m} / (\text{M}^2 \cdot \text{K}).$$

Температуры плавления (T_{пл}) твердых металлов заимствованы из [2] и равны:

 $T_{\pi\pi}(Mo) = 2893 \text{ K}, T_{\pi\pi}(Co) = 1766 \text{ K}, T_{\pi\pi}(Ni) = 1723 \text{ K}.$

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ

В работе [3] были измерены равновесные краевые углы Θ_0 , образуемые жидким цинком на поверхностях молибдена, кобальта и никеля. Цинк не образует растворов и соединений с молибденом и угол смачивания $\Theta_0 = 53^\circ$ при температуре плавления цинка, то есть при $T_{nn}(Zn) = 693$ К.

Как указывается в автореферате Т.В. Захаровой, ей не удалось измерить поверхностное натяжение σ_{pn} цинка выше температуры плавления из-за его сильной летучести. При температуре плавления Zn она получила значение величины поверхностного натяжения 770 мДж/м². Что касается систем Co–Zn и Ni–Zn, то в них $\Theta_0 = 0^\circ$.

Отметим, что для жидкостей (расплавов) поверхностная энергия численно равна поверхностному натяжению, поэтому отмеченный выше термин вполне правомерен.

В качестве примера проведем процедуру расчета поверхностной энергии твердого молибдена при температуре, при которой измерен равновесный краевой угол, образуемый расплавом цинка на поверхности молибдена, т.е. при температуре плавления цинка.

Для определения поверхностной энергии молибдена при температуре, при которой измерен угол смачивания цинком молибдена, составим соотношение:

$$\sigma_{\rm TT}({\rm Mo}) = \sigma_{\rm TT}({\rm III}) + [T_{\rm III}({\rm Mo}) - T_{\rm III}({\rm Zn})] \cdot \Delta \sigma_{\rm TT}/\Delta T.$$
(1)

При составлении уравнения (1) мы исходили из следующих соображений. Поскольку измерение краевого угла в работе [3] проведено при температуре плавления жидкого цинка, то разность между температурой плавления σ_{TII} (Mo) и температурой плавления цинка, равной T_{nn} (Zn) = 693 K, умноженной на величину температурного коэффициента поверхностной энергии твердого молибдена дает температурный вклад в поверхностную энергию молибдена. Прибавив к этому вкладу значение величины σ_{rn} (Mo) при температуре плавления, можно записать формулу (1). В выражении (1) учтено, что при понижении температуры поверхностная энергия линейно увеличивается.

Подставляя в (1) численные значения величин, получим

$$\sigma_{\rm TII} (\rm Mo) = 2620 + (2893 - 693) \cdot 0.18 = 3016 \text{ M} \text{J} \text{m}^2.$$
⁽²⁾

Для вычисления σ_{T*} воспользуемся уравнением Юнга:

$$\sigma_{\rm TW} = \sigma_{\rm TII} - \sigma_{\rm pII} \cos \Theta. \tag{3}$$

Подставив в (3) численные значения, имеем:

$$\sigma_{\rm TW} = 3016 - 770 \cdot \cos 53^\circ = 3016 - 770 \cdot 0.6018 = 2553 \text{ MJW/M}^2. \tag{4}$$

По такой же схеме проведены расчеты и для других систем.

Для приведения поверхностной энергии твердого кобальта к температуре измерения равновесного краевого угла Θ_0 , воспользуемся формулой (1), заменив $T_{пл}$ (Mo) величиной $T_{пл}$ (Co). Подставляя в получающуюся формулу численные значения величин, получим:

$$\sigma_{\rm TT}(\rm Co) = 1970 + [T_{\rm TT}(\rm Co) - T_{\rm TT}(\rm Zn)] \cdot 0.17 =$$

= 1970 + [1766 - 693] 0.17 = 2152 mJm/m². (5)

В случае полного смачивания, то есть при $\Theta_0 = 0^\circ$, формула (3) примет вид:

$$\sigma_{\rm TW} = \sigma_{\rm T\Pi} - \sigma_{\rm p\Pi}.\tag{6}$$

Затем, подставляя в (6) численные значения величин, имеем:

$$\sigma_{TK}$$
 (Co–Zn) = 2152 – 770 = 1382 мДж/м². (7)

Подставляя численные значения величин в формулу (1) вычислим $\sigma_{\text{тп}}$ для никеля при температуре, при которой измерен Θ_0 :

$$\sigma_{\rm tri}(\rm Ni) = 1920 + (1726 - 693) \cdot 0.5 = 2436 \ \rm m \ {\rm M} \ {\rm m}^2. \tag{8}$$

Расчет σ_{TK} для системы Ni–Zn при температуре измерения Θ_0 дает результат:

$$\sigma_{\text{TK}} (\text{Ni-Zn}) = 2436 - 770 = 1666 \text{ M} \text{J} \text{K} / \text{M}^2.$$
 (9)

Все цифры в расчетах округлены до целых чисел.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За последнее время в литературе по межфазным явлениям накоплен большой объем экспериментальных данных, требующих теоретического обоснования. При отсутствии прямого экспериментального метода измерения величин межфазной энергии на границе твердое тело—расплав другого тела, предложенный здесь метод расчета является вполне подходящим для оценки этой величины.

В частности, остановимся на анализе, проведенном Ю.В. Найдичем [4], уравнения Юнга, чтобы определить роль каждой величины поверхностных энергий на угол смачивания Θ_0 . В результате рассмотрения влияние σ_{TK} он пишет, что величина σ_{TK} зависит от энергии взаимодействия фаз и может меняться независимо от величин σ_{TII} и σ_{DII} , например, при адсорбции межфазноактивного вещества, а также при повышении

температуры вследствие протекающего взаимодействия. Изменение σ_{TK} может происходить благодаря растворению твердого тела жидкостью (расплавом).

Одним из авторов настоящей статьи в работе [5] показано, что для смачивания твердого тела жидкостью с углом смачивания $\Theta < \pi/2$ необходимо, чтобы $\sigma_{\rm TT} > \sigma_{\rm pn}$. Последнее условие наиболее четко проявляется в низкоэнергетических твердых поверхностях при их смачивании низкоэнергетическими жидкостями: например, вода-твердое органическое соединение, вода-полимер, ртуть-стекло, ртуть-слюда и др. Другими словами, к равновесным контактным системам относятся многие практически важные низкотемпературные системы, содержащие в качестве жидкой фазы вещества с низкой поверхностной энергией – воду, органические растворители и некоторые другие жидкости [4].

Что касается переходных металлов, граничащих с другими легкоплавкими жидкими металлами, то как показывает практика работы по пайке и сварке металлов, контактное поведение жидкого металла по отношению к твердому в значительной степени определяется наличием пленки оксида, практически всегда присутствующей на контактных поверхностях и препятствующей истинному контакту металлов. Случаи несмачиваемости в межметаллических системах при контакте чистых поверхностей наблюдаться не должны. Отметим, что в изученных нами межметаллических системах случаев несмачивания твердых тугоплавких металлов жидким цинком не существуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проведены расчеты межфазных энергий твердожидких металлических систем с учетом температур, при которых измерены углы смачивания.

2. Показано, что при остром угле смачивания межфазная энергия на границе твердый металл—расплав другого металла меньше, чем поверхностная энергия твердого металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Труды междунар. и междисципл. симпозиума "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы". 2018. № 8. С. 5.
- Федорченко И.М. Энциклопедия неорганических материалов/ Киев. Гл. редакция Украинской советской энциклопедии. 1977. 1–2.
- Захарова Т.В. Растекание расплавов по поверхности твердых металлов и адгезия фаз. Автореферат. Дис. ... канд. техн. наук, Свердловск, 1973.
- 4. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. Думка, 1972.
- 5. Дохов М.П. О межфазной энергии твердого тела расплав разнородных металлов // Письма в журн. технической физики. 1996. **22.** № 12. С. 25–28.

THE WETTABILITY OF SOLIDS MOLIBDEN, COBALT AND NICKEL BY MELTED ZINC AND THE CALCULATION OF THEIR INTERFACIAL ENERGIES

M. P. Dokhov¹, E. Kh. Sherieva², M. N. Kokoeva¹

¹Kabardino-Balkaria state agrarian university named after V.M. Kokova, Nalchik, Russia ²Kabardino-Balkarian state university named after Kh.M. Berbekova, Nalchik, Russia

In the article, using experimental data known from the literature on wetting angles of refractory metals with liquid zinc, calculations of interfacial energies in these systems are made. Due to the fact that there is no direct method for measuring the interfacial energy at the solid—melt interface of another metal, the calculation of this value becomes an urgent task. Since the calculations of interfacial energies at the interface of solid metals with liquid zinc are carried out using the values of surface energies of solid metals measured by the non-contact method, i.e. in the absence of contact with the liquid metal, it is not possible to account for the influence of the liquid phase on the surface energy of the solid metal. However, if we keep in mind that zinc does not form solutions and compounds with these metals, then the influence of liquid zinc on the surface energies of solid metals can probably be ignored. If the specific free surface energy is greater than the interfacial energy at the solid-melt interface, then the equilibrium edge angle is sharp, otherwise, i.e. at, the wetting angle is blunt. At a wetting angle greater than ninety degrees, the greater the adhesion of the liquid to the solid metal, the closer the wetting angle is to the right angle, but its ratio to the surface energy of the melt remains less than one. A further increase in the absolute value of the edge angle reduces the adhesion to zero at 180°. Under equilibrium conditions in any systems, the wetting angle does not appear to reach 180°. The results of calculations of the interphase energies of the studied systems show the fundamental applicability of the young equation for calculating the interphase energy at the solid-liquid (melt) interface in systems where chemical reactions do not occur, that is, under equilibrium conditions. These results can be used in the selection of metal melts when soldering products made of refractory metals.

Keywords: interfacial energy, surface energy, solid metal, liquid metal, contact angle, boundary angle

REFERENCES

- 1. Hokonov H.B., Taova T.M., Shebzuhova I.G., Kumykov V.K., Alchagirov B.B. Poverhnostnye energiya i natyazhenie metallov i dvojnyh metallicheskih splavov v tverdom sostoyanii. [Surface energy and tension of metals and double metal alloys in the solid state.] // Trudy mezhdunarodnogo i mezhdisciplinarnogo simpoziuma "Fizika poverhnostnyh yavlenij, mezhfaznyh granic i fazovye perekhody". 2018. № 8. P. 5. [In Russian].
- Fedorchenko I.M. Enciklopediya neorganicheskih materialov [Encyclopedia of Inorganic Materials]. Kiev. Gl. redakciya Ukrainskoj sovetskoj enciklopedii. 1977. 1–2. [In Russian].
- Zaharova T.V. Rastekanie rasplavov po poverhnosti tverdyh metallov i adgeziya faz. [Spreading of melts on the surface of solid metals and phase adhesion]. Cand. of techn. sci. ab. diss. Sverdlovsk, 1973. [In Russian].
- 4. Najdich Yu.V. Kontaktnye yavleniya v metallicheskih rasplavah [Contact phenomena in metal melts]. Kiev: Nauk. Dumka, 1972. [In Russian].
- Dohov M.P. O mezhfaznoj energii tverdogo tela rasplav raznorodnyh metallov. [On the interfacial energy of a solid a melt of dissimilar metals] // Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 1996.
 22. № 12. P. 25–28. [In Russian].

УДК 621.793.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ MgO, Al₂O₃ И Si₃N₄ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl С ДОБАВКАМИ (Ce, Nd, U)Cl₃

© 2020 г. Е. В. Никитина^{а, b, *}, Э. А. Карфидов^{а, b}, Н. А. Казаковцева^а

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: neekeetina@mail.ru

> Поступила в редакцию 12.04.2020 г. После доработки 25.05.2020 г. Принята к публикации 12.06.2020 г.

В статье рассматривается деградация керамических материалов на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве LiCl–KCl, с добавлением трихлоридов урана, церия и неодима различной концентрации в диапазоне температур 470–650°С. Использованы гравиметрический, химико-аналитический, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый методы анализа. Установлено, что все исследуемые керамические материалы являются химически стойкими в данных расплавах. Большую роль при выборе материала для конструкционных элементов играет пористость керамики. Чем она больше, тем больше прибавка по массе после эксперимента, которая увеличивается с ростом температуры. Керамика на основе оксида магния вступает в реакцию с оксидом алюминия с образованием алюмината магния, что не позволяет их использовать совместно. Лучшие результаты показала керамика на основе нитрида кремния, т.к. она низкопористая и химически устойчива. Введенные в расплав добавки трихлоридов церия и неодима существенного влияния на исследуемую керамику не оказывают.

Ключевые слова: оксид магния, оксид алюминия, деградация керамики, нитрид кремния **DOI**: 10.31857/S0235010620050096

введение

В настоящее время остро стоит вопрос о подборе материалов для конструирования частей установок, используемых для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) методом мягкого хлорирования. В данной технологии используются расплавы солей, которые являются крайне агрессивной коррозионной средой, следовательно, необходимо предварительное проведение коррозионных испытаний материалов, и выбор наиболее устойчивых к воздействию высокой коррозионной активности среды, высоких температур, радиации и другим факторам.

Помимо стандартных конструкционных металлических материалов возможно изготовление некоторых частей установки из керамических материалов, например, для конструирования контейнера для расплава в аппарате металлизации, катодной корзины для размещения окисленного ОЯТ и др.

Многообразие и сложность процессов коррозии не позволяет выработать универсально применимые испытания химической стойкости керамики. Если для определения кислотоустойчивости существуют стандартные методы, то для испытания шлакоустойчивости, стеклоустойчивости и металлоустойчивости единых стандартных методов нет [1].

Для данного исследования деградационных процессов были выбраны три различных керамических материала — на основе оксида магния (стоек к окислению, порист, дорог), оксида алюминия (общепринят и экономически доступен) и нитрида кремния (практически беспорист, склонен к взаимодействию с окислительными средами).

Учитывая исходную разнородность исследуемых керамических материалов, в качестве основного критерия коррозионной стойкости было выбрано изменение массы образцов (гравиметрия) и выход компонентов керамического материала в солевой расплав (по данным атомно-абсорбционного анализа). В качестве дополнительных методов использовались рентгенофазовый, микрорентгеноспектральный методы и спектроскопия комбинационного рассеяния. Фиксировалось также изменение вида образцов. Изменения массы при взаимодействии керамического материала с расплавом хлоридов лития и калия оценивались как "пропитка" керамического материала расплавом.

В работе использовались следующие расплавы LiCl–KCl–nCeCl₃, LiCl–KCl–nNdCl₃, LiCl–KCl–nUCl₃ в диапазоне температур 500–670°C, что максимально приближено к реальным рабочим условиям при переработке OЯT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксида магния и оксида алюминия для исследования коррозии представляли собой керамические пластины неправильной формы толщиной 2-3 мм, площадь образцов составляла от 1.5 до 2.5 см². Образцы нитрида кремния были размером 13.5 × × 5 мм, толщиной 1.5 мм. Каждый образец промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили при температуре $100-150^{\circ}$ C в течение 2-3 часов, затем образцы взвешивали.

Индивидуальные хлориды и трихлориды церия и неодима сушили в кварцевых ячейках под вакуумом при 300°С в течение 3–5 ч. Затем температуру повышали до величины, на 50 градусов превышающей температуру плавления соответствующей соли.

Трихлорид урана готовили металлотермическим восстановлением тетрахлорида урана избытком цинка при 600°С в кварцевой ячейке.

Требуемые для эксперимента солевые электролиты готовили растворением необходимого количества $CeCl_3$, $NdCl_3$, UCl_3 в расплаве двойной эвтектической смеси LiCl– KCl в инертном боксе. Контейнером для расплава служили тигли из стеклоуглерода марки CV-2000. Тигель, содержащий навески солевых композиций, помещали в печь, разогревали до 650°C, соответственно, и выдерживали в течение 6 ч. Готовые плавы хранили в сухом инертном боксе Glovebox Systemtechnik Gmbh в атмосфере высокочистого аргона.

Навеску предварительно подготовленных солей помещали в алундовый тигель. Туда же помещали образец керамики. Собранную ячейку соединяли с газовакуумной системой и подвергали вакуумированию в течение 10 минут для проверки на герметичность. Затем ячейку помещали в печь и продолжали вакуумирование до достижения заданной температуры. Температура измерялась с помощью термопары хромель-алюмель, помещенной в алундовый чехол. По достижении заданной температуры вакуумирование прекращали, ячейку заполняли аргоном, очищенным от следов влаги и кислорода. В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали избыточное давление аргона. Образцы выдерживали от 1 до 24 ч. После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (спирт, вода (20–80°С)). Образцы, которые исследовались в урансодержащих солевых системах, отмывали азотной кислотой.



Рис. 1. Внешний вид образцов оксида магния: (*a*) до эксперимента; (*б*) после 8 ч выдержки в расплаве LiCl–KCl, с добавлением 1 мол. % NdCl₃; (*в*) после 8 ч выдержки в расплаве LiCl–KCl, с добавлением 1 мол. % UCl₃ при 500°C.

Поверхность образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа "GEOL SM-5900 LV" с возможностью энергодисперсионного рентгеновского анализа поверхности изучаемого образца и с помощью рентгенофазового анализа проводимого на дифрактометре "Rigaku D/MAX-2200VL/PC".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследуемые керамические образцы выдерживались в расплавах различного состава в течение 1–24 ч. Было установлено увеличение массы образцов из керамики на основе оксидов магния и алюминия за счет пропитки пор расплавом. Цвет образцов после эксперимента так же изменялся, что свидетельствует о химическом взаимодействии (рис. 1).

Образцы MgO вступают в химическое взаимодействие, как с расплавом, так и с материалом тигля, с образованием на поверхности образца алюмината магния, что подтверждает рентгеннограмма (рис. 2). Такая тенденция характерна для всех опытов с расплавом LiCl-KCl с добавками как трихлорида церия и неодима, так и хлорида урана. На рис. 3 представлена микрофотография образцов керамики на основе оксида магния, выдержанных 8 часов в чистом расплаве LiCl–KCl, и в расплаве с добавлением 0.1 мол. % трихлорида неодима. На рис. Зб явно видно две фазы – темную и светлую. Спектральный анализ указывает на то, что темная фаза – это алюминат магния, а светлая – оксихлорид неодима, который образовался после отмывки образца в дистиллированной воде. Данные спектрального и рентгенофазового анализа полностью совпадают.

В табл. 1 приведено изменение массы образцов из оксида магния после 20 ч выдержки в KCl–LiCl, с различными добавками в зависимости от температуры.

Добавление в расплав UCl₃ не приводит к увеличению скорости коррозии оксида магния. Выход магния в расплав в зависимости от температуры и концентрации урана приведен в табл. 2.



Рис. 2. Рентгенограмма образца из оксида магния, выдержанного 8 часов в контакте со смесью хлоридов лития и калия в корундовом тигле при 500°C.



Рис. 3. Микрофотография поверхности электрода из оксида магния, выдержанного 8 часов в расплаве LiCl–KCl при 500°C (*a*) без добавок; (*б*) с добавкой 0.1 мол. % трихлорида неодима.

Для оксида алюминия характерны те же закономерности в поведении в расплаве, что и для оксида магния — увеличение массы образца за счет пропитки пор расплавом (табл. 3). Цвет образца после эксперимента с трихлоридом церия и неодима менялся незначительно, что видимо связно с тем, что новых фаз не образуется. Выход алюминия в расплав незначителен во всем диапазоне температур (табл. 2). Отсутствие про-

Добавки	CeCl ₃	NdCl ₃	UCl ₃			
температура, °С	Изменение массы образца,%					
450	0	0	_			
500	0	0	5.4 ± 0.03			
570	$+3.85\pm0.02$	$+4.73\pm0.03$	—			
650	$+5.12\pm0.03$	$+4.95\pm0.03$	16.7 ± 0.06			

Таблица 1. Изменение массы образцов из оксида магния в расплаве LiCl–KCl с концентрацией хлоридов церия, неодима и урана 1 мол. %

Таблица 2. Выход в расплав компонентов керамических образцов в зависимости от температуры и содержания урана

Температура, °С	500	500	650	650
Мg, мг/л	14.90 ± 0.03	19.47 ± 0.09	78.80 ± 0.6	85.92 ± 0.3
АІ, мас. %	<0.05	0.39	1.74	0.507
Si, мас. %	1.11	2.10	6.27	2.202
Концентрация UCl ₃ , моль/л \cdot 10 ³	5.91	13.82	5.91	13.82

дуктов взаимодействия оксида алюминия с расплавом подтверждается спектрами комбинационного рассеяния и рентгеном.

На микрофотографии образца из оксида алюминия (рис. 4a) после выдержки образца в расплаве LiCl–KCl с добавлением 1 мол. % CeCl₃ наблюдается однофазная поверхность, приведено распределение элементов на локальных участках образца приведено (рис. 4δ).

Добавление в расплав UCl₃ приводит к тому, что образцы оксида алюминия заметно меняют цвет в зависимости от температуры и концентрации трихлорида урана в

Добавки	CeCl ₃	NdCl ₃	UCl ₃		
температура, К	изменение массы образца, %				
450	+0.08	+0.12	_		
500	+0.64	+1.17	+0.85		
570	+2.05	+1.86	_		
650	+5.38	+4.92	+4.46		

Таблица 3. Изменение массы образцов из оксида алюминия в расплаве LiCl-KCl с добавками хлоридов церия, неодима и урана



Рис. 4. (*a*) Микрофотография поверхности и (*б*) распределение элементов на локальных участках поверхности образца из оксида алюминия, выдержанного 8 часов в расплаве LiCl–KCl с добавкой 1 мол. % трихлорида церия и неодима, при 650°C.



Рис. 5. Внешний вид тиглей после эксперимента с расплавом LiCl–KCl, с добавлением UCl₃ (*a*) при 500°С, концентрации UCl₃ – 6 · 10⁻³ моль/л; (*b*) при 500°С, концентрации UCl₃ – 14 · 10⁻³ моль/л; (*b*) при 650°С, концентрации UCl₃ – 14 · 10⁻³ моль/л; (*b*) при 650°С, концентрации UCl₃ – 14 · 10⁻³ моль/л.

расплаве (рис. 5). При этом масса образцов не уменьшается, а выход алюминия в расплав увеличивается незначительно с ростом температуры и с увеличением концентрации UCl₃ (табл. 2). При этом резко ухудшается структура материала.

На рис. 5 представлены тигли после выдержки в расплаве. Цвет тигля меняется и внутри и снаружи, что свидетельствует о полной пропитке керамического материала расплавом. С увеличением температуры степень пропитки значительно увеличивается.

Керамика из оксида алюминия подвергается деструкции в расплавленных электролитах и не может быть использована в таких средах.

Образцы из нитрида кремния показали наибольшую химическую стойкость во всех расплавах, в том числе с добавлением хлорида урана. Поскольку пористость нитрида кремния очень низкая, прибавка веса после выдержки в расплаве не наблюдалась. Максимальное изменение (уменьшение) массы составило 0.06% при 650°C и при кон-

центрации UCl₃ – $14 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Образцы после эксперимента с трихлоридом церия, неодима и урана незначительно тускнели, цвет не изменялся. Выход кремния в расплав незначителен во всем диапазоне температур (табл. 2). Отсутствие продуктов взаимодействия нитрида кремния с расплавом подтверждалось методом комбинационного рассеяния.

Концентрация трихлорида урана не влияет на коррозию нитрида кремния. С ростом температуры происходит незначительное (в пределах статистической погрешности измерений) увеличение скорости коррозии нитрида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование деградации керамических материалов на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве хлоридов лития и калия с добавлением трихлоридов церия, неодима и урана, в диапазоне температур 470–650°С, на основании чего можно сделать следующие заключения:

1. Вся исследуемая керамика является устойчивой к химическому действию расплава.

2. Керамические материалы на основе оксида магния и алюминия имеют значительное число пор, и пропитка образцов резко возрастает с увеличением температуры.

3. Изменение массы, а так же выход компонентов керамических образцов из оксида магния и алюминия в расплав увеличивается с ростом температуры и не зависит от добавок солей церия и неодима в расплав.

4. Увеличение концентрации трихлорида урана в расплаве не приводит к увеличению скорости коррозии всех керамических материалов.

5. Нежелательно совместное использование оксида магния и оксида алюминия в связи с образованием алюмината магния.

6. Нитрид кремния стоек к химическому действию расплава. При этом существенным плюсом данного материала является его практически нулевая пористость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии "Росатом" (Государственный контракт № Н.40.241.19.20.1048 от 17.04.2020, идентификатор 17706413348200000540).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. Уч. пособие. Т.: Изд-во ТПУ. 2004.
- Berroth, K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Adv. Sci. Tech. 2005. 65. P. 70–77.
- 3. Munz D., Fett T. Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection. Springer. 1999.
- Berroth, K., Prescher T., Schubert J. Silicon nitride for foundry application // 3-rd Drache-Seminar Casting Techniques, May 09–11, Germany.
- 5. Андриевский, Р.А. Нитрид кремния синтез и свойства // Успехи химии. 1995. **64**. № 4. С. 311–329.
- Красильников, В.В., Сирота В.В., Иванов А.С., Козлова Л.Н., Лукьянова О.А., Иванисенко В.В. Исследование структуры керамики на основе Si₃N₄ с добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 17–19.
- Бакунов В. С., Балкевич В. Л., Власов А. С. Керамика из высокоогнеупорных окислов. М.: Металлургия, 1977.
- 8. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993.
- 9. Полубояринова Д.Н. Химическая технология керамики и огнеупоров. Стройиздат, 1972.
- 10. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996.
- Костюков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. М.: Атомиздат, 1973.
- 12. Gurumoorthy B., Kromp K., Prinz F.B., Bornhauser A.C. Life-time predictions for a ceramics cutting tool material at high temperatures // J. Mater. Sei. 1987. 22. № 7. P. 2051–2057.

RESEARCH OF DEGRADATION PROCESSES OF CERAMICS ON THE BASIS OF MgO, Al₂O₃ AND Si₃N₄ IN THE MELTING OF LiCl-KCl WITH ADDITIVES OF (Ce, Nd, U)Cl₃

E. V. Nikitina^{1, 2}, E. A. Karfidov^{1, 2}, N. A. Kazakovtseva¹

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

The article discusses the degradation of ceramic materials based on magnesium oxide, aluminum oxide, and silicon nitride in the LiCl–KCl melt, with the addition of uranium, cerium, and neodymium trichlorides of various concentrations in the temperature range 470– 650°C. Gravimetric, chemical-analytical, X-ray spectral and x-ray phase analysis methods were used. It was established that all the studied ceramic materials are chemically resistant in these melts. An important role in the choice of material for structural elements is played by the porosity of ceramics. The larger it is, the greater the increase in mass after the experiment, which increases with increasing temperature. Magnesium oxide-based ceramics react with alumina to form magnesium aluminate, which prevents them from being used together. The best results were shown by ceramic based on silicon nitride, as it is low porous and chemically stable. The cerium and neodymium trichloride additives introduced into the melt do not significantly affect the studied ceramics.

Keywords: magnesium oxide, aluminum oxide, ceramic degradation, silicon nitride

REFERENCES

- 1. Matrenin S.V., Slosman A.I. Tekhnicheskaya keramika [Technical ceramics]. Tutorial. T.: TPU Publishing House. 2004. [In Russian].
- Berroth, K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Adv. Sci. Tech. 2005. 65. P. 70–77.
- 3. Munz D., Fett T. Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection. Springer. 1999.
- Berroth, K., Prescher T., Schubert J. Silicon nitride for foundry application // 3-rd Drache-Seminar Casting Techniques, May 09–11, Germany.
- 5. Andriyevskiy R.A. Nitrid kremniya sintez i svoystva [Silicon nitride synthesis and properties] // Uspekhi khimii. 1995. 64. № 4. P. 311–329. [In Russian].
- 6. Krasil'nikov V.V., Sirota V.V., Ivanov A.S., Kozlova L.N., Luk'yanova O.A., Ivanisenko V.V. Issledovaniye struktury keramiki na osnove Si₃N₄ s dobavkami Al₂O₃ i Y₂O₃ [Study of the structure of ceramics based on Si₃N₄ with additives Al₂O₃ and Y₂O₃] // Steklo i keramika. 2014. \mathbb{N} 1. P. 17–19. (In Russian).
- 7. Bakunov V. S., Balkevich V. L., Vlasov A. S. Keramika iz vysokoogneupornykh okislov [Ceramics from highly refractory oxides]. M.: Metallurgiya, 1977. [In Russian].
- 8. Shevchenko V.Ya. Vvedeniye v tekhnicheskuyu keramiku [Introduction to technical ceramics]. M.: Nauka, 1993. [In Russian].
- 9. Poluboyarinova D.N. Khimicheskaya tekhnologiya keramiki i ogneuporov [Chemical technology of ceramics and refractories]. Stroyizdat, 1972. [In Russian].
- Barinov S.M., Shevchenko V.Ya. Prochnost' tekhnicheskoy keramiki [The strength of technical ceramics]. M.: Nauka, 1996. [In Russian].
- Kostyukov N.S., Kharitonov F.YA., Antonova N.P. Radiatsionnaya i korrozionnaya stoykost' elektrokeramiki [Radiation and corrosion resistance of electroceramics]. M.: Atomizdat, 1973. [In Russian].
- 12. Gurumoorthy B., Kromp K., Prinz F.B., Bornhauser A.C. Life-time predictions for a ceramics cutting tool material at high temperatures // J. Mater. Sei. 1987. 22. № 7. P. 2051–2057.

УДК 620.193.43

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГРАФЕНА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

© 2020 г. В. А. Елшина^{*a*}, Л. А. Елшина^{*a*}, *

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

> Поступила в редакцию 07.07.2020 г. После доработки 18.07.2020 г. Принята к публикации 20.07.2020 г.

Исследована растворимость порошкообразного карбида бора в хлоридном расплаве в температурном интервале 793–903 К. Показано, что что при длительных выдержках карбида бора в солевом расплаве не образуются пленки углерода, содержание ионов бора B^{3+} определяется количеством кислорода, адсорбированного на поверхности порошка карбида бора. Образование углерода в расплаве, содержащем В₄С, проходит на поверхности титана в бестоковом режиме, однако, при этом образуются грубые осадки, состоящие из многослойного графена и графита. Посредством электрохимического синтеза в расплавленных хлоридах щелочных металлов получены бездефектные пленки графена двухслойного графена большой площади – до 1000 мкм². Для анализа чистоты углеродной фазы применялся метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. Характерные пики идентифицированные на полученных спектрах позволяют отнести изучаемую структуру к аллотропной модификации углерода, находящегося в *sp*²-гибридизированном состоянии. Численные характеристики хорошо выраженных и симметричных линий рассеяния первого и второго порядка позволяют идентифицировать образованные на поверхности титанового анода углеродные пленки как двуслойный графен с малым числом дефектов. Морфология образующейся пленки графена может быть тщательно проконтролирована при помощи параметров процесса осаждения: температуры синтеза, концентрации добавки карбида бора и плотности приложенного анодного тока. Процесс хорошо воспроизводим, имеет довольно низкую температуру синтеза – до 973 К, не требует использования дорогих реактивов, протекает в одну стадию.

Ключевые слова: графен, расплавленные соли, анодная поляризация, карбид бора, титан **DOI:** 10.31857/S0235010620060043

ВВЕДЕНИЕ

Графен является одним из самых перспективных материалов в области наноэлектроники и спинтроники вследствие комплекса присущих ему электрических, оптических и механических свойств. Практическое использование графена в настоящее время сдерживается отсутствием технологий воспроизводимого получения графена в виде пленок или покрытий значительной площади (100 × 100 мкм).

Существующие в настоящее время методы синтеза графена можно разделить на три группы: механическое или химическое расслоение, рост графена из органических прекурсоров, а также стимулированный рост графена на различных подложках.

Применение методов механического расслоения графита позволяет получать пленки графена с линейными размерами около 10 мкм, выход бездефектного графена ничтожно мал [1, 2]. Химическое расслоение терморасширенного графита заключается в обработке сильными кислотами с целью разрушения межслойных связей в графите с последующим быстрым нагревом СВЧ волнами, например [3–5]. Недостатком этого высокопроизводительного метода синтеза графена является деструкция кристаллической решетки графена, что ведет к сильному ухудшению его электрических свойств.

Осуществлен синтез нанолент графена длиной до 12 нм путем конденсации бензола на металлических подложках. Однако в настоящее время этот метод синтеза очень сложен, имеет ограничения в растворимости органических макромолекул и побочные реакции при увеличении молекулярного веса молекул [6, 7].

Метод химического газофазного осаждения (*CVD*) является основным методом для выращивания поликристаллических пленок графена большой площади. Его основные стадии заключаются в осаждении графенового слоя на медную или никелевую [8] подложку и его последующем переносе на диэлектрическую подложку. Несмотря на сложность второй стадии, с помощью *CVD*-метода было произведено несколько квадратных метров графена. Однако, данный процесс является очень дорогостоящим изза большого потребления энергии и удаления медного слоя.

Другим хорошо описанным в литературе методом синтеза графена является термическое разложение подложки карбида кремния (SiC) [9]. Двумя основными недостатками этого метода являются высокая стоимость SiC-пластин и использование высоких температур (выше 1273 K), поэтому использование графена на SiC, вероятно, будет ограниченным.

Известно [10], что материал подложки также оказывает влияние на морфологию и свойства образующихся графеновых слоев.

По словам Нобелевского лауреата К. Новоселова [11], отсутствие технологии получения графена, которая могла бы найти промышленное применение, делают затруднительным применение графена в реальных электрофизических и электрохимических устройствах в связи со сложностью создания стандартизированного метода получения графена заданной размерности, толщины и дефектности.

За последние годы был проведен ряд исследований получения углеродных покрытий и наноматериалов, в том числе нанотрубок, из расплавленных солей [12, 13]. К основным методам синтеза углеродных материалов в расплавленных солях нужно отнести либо электролиз углеродных (графитовых) электродов в расплавленных солях, в частности хлорида лития [13–15], либо катодное восстановление карбонатных ионов или диоксида углерода на фоне расплавленных хлоридов или фторидов щелочных металлов [16–20]. Однако этими методами графеновые слои в расплавленных галогенидах щелочных металлов не были получены.

Наши предыдущие исследования были посвящены электрохимическому синтезу в расплавленных солях допированного бором графена на поверхности платины [21], а также синтезу иерархически структурированных углеродных гибридных пленок на поверхности расплавленного цинка [22].

Предлагаемый новый способ получения графена основан на электрохимическом окислении карбида бора в расплавленном электролите, состоящем из галогенидов щелочных металлов, на поверхности титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление карбида бора в хлоридном расплаве

Исследования взаимодействия карбида бора со смесью расплавленных хлоридов щелочных металлов были проведены в температурном интервале 793-903 К. Как известно, B_4C является одним из самых термодинамически устойчивых соединений (плавится выше 2723 К). Разложения карбида бора на бор и углерод по реакции (1) в указанном температурном интервале не происходит (табл. 1). Однако порошок карбида бора окисляется кислородом воздуха даже при пониженном давлении кислорода.

Реакция		ΔG _{793 K} , кДж/моль	ΔG _{843 K} , кДж/моль	Δ <i>G</i> _{903 K} , кДж/моль
$B_4C = 4B + C$	(1)	60.454	60.307	60.107
$B_4C + 4O_2 = 2B_2O_3 + CO_2$	(2)	-2476.112	-2453.915	-2431.94
$B_4C + 3O_2 = 2B_2O_3 + C$	(3)	-2080.604	-2058.32	-2036.265
$B_4C + 6Cl_2 = 4BCl_{3(r)} + C$	(4)	-1391.355	-1384.363	-1369.39
$B_4C + 12Cl^ 12\bar{e} = 4BCl_{3(r)} + C$	(5)	-1603.505	-2028.113	-2652.675

Таблица 1. Значения энергий Гиббса для реакций (1)-(5)

В [23] рассчитана термодинамическая вероятность протекания различных реакций в системе B_4C-O_2 при давлении кислорода $1.3 \cdot 10^{-3}$ кПа. Показано, что в процессе окисления B_4C возможно образование, наряду с конденсированными (B_2O_3 , B, C), целого ряда газообразных (CO, CO₂, B₂O₂, BO, BO₂) продуктов.

Порошкообразный мелкодисперсный карбид бора (размер зерна около 100 мкм), который использовался в исследованиях, адсорбирует на своей поверхности кислород воздуха. Как показывают расчеты энергии Гиббса, окисление карбида бора адсорбированным кислородом, протекающее по реакции (2) (табл. 1) с образованием оксида бора и диоксида углерода термодинамически более выгодно во всем температурном интервале, чем реакция (3), согласно которой окисление карбид-иона проходит с образованием углерода. Была рассчитана и энергия Гиббса реакции окисления карбидиона в составе карбида бора газообразным хлором (реакция (4)). Как показывают расчеты, такая реакция менее термодинамически вероятна, чем окисление газообразным кислородом при тех же температурах. Следовательно, нет необходимости в добавлении дополнительного окислителя — газообразного хлора — для получения углерода окислением карбида бора, что существенно упрощает схему получения углеродных материалов в расплавленных солях.

Были проведены "холостые" эксперименты длительностью до 5 ч по взаимодействию порошка карбида бора с расплавленным хлоридным электролитом под атмосферой аргона, однако, при этом не было отмечено образование углерода в объеме солевого электролита.

Содержание ионов бора в застывшем солевом плаве после 5-часовой выдержки порошка карбида бора контролировали при помощи химико-аналитического метода. Для определения содержания бора навеску соли растворяли при нагревании с обратным холодильником, после чего анализировали на оптическом эмиссионном спектрометре "iCAP 6300 Duo" (США). Очевидно, что скорости взаимодействия карбида бора с кислородом воздуха в среде расплавленных хлоридов по реакциям (2), (3) невелики, что, в конечном счете, выражается в очень малых содержаниях ионов бора в хлоридном расплаве. По данным химического анализа при 863 К из 0.2 мас. % В₄С, внесенного в расплав в виде навески, за 5 часов в растворенное состояние переходит лишь $6.4 \cdot 10^{-4}$ мас. % В³⁺, а при 903 К – $7.6 \cdot 10^{-4}$ мас. % В³⁺.

Большая часть навески карбида бора остается на дне солевого электролита в виде черного порошка, что связано, вероятно, с тем фактом, что количество адсорбированного поверхностью частиц порошка карбида бора кислорода невелико, а окисление карбид-ионов без присутствия металлической подложки в расплаве солей протекает по реакции (2) с образованием оксида углерода.

Реакция		Δ <i>G</i> _{793 K} , кДж/моль	Δ <i>G</i> _{843 K} , кДж/моль	Δ <i>G</i> _{903 K} , кДж/моль
$2\mathrm{Ti} + \mathrm{B}_{4}\mathrm{C} = 2\mathrm{Ti}\mathrm{B}_{2} + \mathrm{C}$	(6)	-474.421	-473.138	-471.851
$3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} = 2\text{Ti}\text{B}_2 + \text{Ti}\text{C}$	(7)	-649.912	-647.795	-645.242
$3\mathrm{Ti} + \mathrm{B}_{4}\mathrm{C} + \mathrm{O}_{2} = 2\mathrm{Ti}\mathrm{B}_{2} + \mathrm{Ti}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{C}$	(8)	-1273.78	-1265.38	-1256.98
$5\mathrm{Ti} + \mathrm{B}_{4}\mathrm{C} + \mathrm{O}_{2} = 4\mathrm{Ti}\mathrm{B} + \mathrm{Ti}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{C}$	(9)	-1371.26	-1363.65	-1356.04
$2\mathrm{Ti} + 2 \mathrm{B}_{4}\mathrm{C} + \mathrm{O}_{2} = \mathrm{Ti}\mathrm{C} + \mathrm{Ti}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{C} + 8\mathrm{B}$	(10)	-853.967	-844.84	-835.972
$2Ti + 6B_4C + 4Cl_{(a)}^- + O_2 - 4\bar{e} = TiCl_{4(r)} + TiO_2 + 6C + 24B$	(11)	-1081.00	-1196.41	-1339.32

ачения энергии	Гиббса	реакций (6) - 6	(11))
	ачения энергии	ачения энергии Гиббса	ачения энергии Гиббса реакций (ачения энергии Гиббса реакций (6)–	ачения энергии Гиббса реакций (6)–(11)

Теоретическое обоснование метода

Расчет энергий Гиббса реакций взаимодействия титана с карбидом бора, в том числе в присутствии кислорода, представлены в табл. 2. Продукты взаимодействия в вышеперечисленных реакциях соответствуют тем, которые были определены в реально проведенных экспериментах. Все вышеперечисленные реакции термодинамически возможны, однако, самое низкое значение энергии Гиббса было рассчитано для реакции (6), в которой не участвует кислород. Следовательно, процесс выделения углерода при взаимодействии титана с карбидом бора в присутствии кислорода термодинамически более выгоден, и эта реакция может проводиться в стационарном режиме при температурах 793–903 К.

Однако, несмотря на большое отрицательное значение энергии Гиббса вышеприведенных реакций, этот процесс никогда не был реализован на практике. Очевидно, что протекание этого процесса затруднено наличием на поверхности титана плотных оксидных пленок вследствие высокого сродства к кислороду. Активация поверхности титана, выражающаяся в разрушении оксидного слоя на металлической подложке, может осуществляться либо хлорид-ионами в солевом расплавленном электролите, либо анодной поляризацией титана или циркония в хлоридном расплаве, что еще ускоряет процесс образования боридного покрытия на титане, порошков диоксидов титана либо циркония, бора, а также различных видов углерода по уравнениям реакций (6)–(11).

Кроме того, при анодной поляризации титана в расплаве, содержащем частицы карбида бора, могут протекать электрохимические реакции (11), а также:

$$B_4C - 12\bar{e} \rightarrow 4B^{3+} + C, \tag{12}$$

либо

$$4B_4C - 9\bar{e} \to 3B^{3+} + 4C + B_{13}C_2.$$
(13)

Протекание этих электрохимических реакций на практике означало бы образование больших количеств ионов бора в солевом расплавленном электролите и выделение большего количества углерода, чем в стационарных условиях.

Поэтому взаимодействие титана с хлоридным расплавом, содержащем от 0.1 до 1.0 мас. % карбида бора, в температурном интервале 793—873 К изучали как в стационарных условиях, так и при анодной поляризации титана.

Техника эксперимента

Для исследований использовали образцы из фольги из технического титана BT1 размером 1 × 1 см, а также цилиндрические образцы "йодидного" титана высотой 0.8 см и диаметром 1 см. Карбид бора представлял собой мелкодисперсный порошок

со средним размером зерна 100 мкм. Исследования проводили в высокотемпературной электрохимической кварцевой ячейке [24]. Предварительно переплавленную хлоридную смесь тщательно измельчали, к ней добавляли навеску карбида бора (0.1– 1.0 мас. %), помещали в кварцевую пробирку, закрывали плотной пробкой из вакуумной резины, воздух откачивали, после чего воздушное пространство пробирки заполняли высокочистым аргоном. Металлический электрод помещали в хлоридную смесь, содержащую карбид бора, а затем либо выдерживали в расплаве 1-5 ч без тока, либо анодно поляризовали после установления потенциала коррозии (примерно в течение 1 ч) в гальваностатическом режиме.

Остывший солевой плав растворяли в дистиллированной воде, продукты взаимодействия титана или циркония с карбидом бора анализировали при помощи рентгенофазового анализа на рентгеновской установке "RIGAKU" DNAX 2200PC, сканирующей электронной микроскопии при помощи сканирующего электронного микроскопа "GSM-5900 LV" и Рамановской спектроскопии на Рамановском микроскопе-спектрометре "Renishaw-1000".

Образование пленок графена происходит аналогично при малых концентрациях карбида бора в хлоридном расплаве и плотностях анодного тока, образуемые при этом пленки графена прозрачны на поверхности раствора и плохо заметны невооруженным глазом.

Полученные пленки графена были затем перенесены для дальнейших исследований на металлические фольги (титан либо кремний).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез пленок графена идет в процессе окисления карбида бора в расплавленной среде галогенидов щелочных металлов кислородом воздуха, адсорбированным на поверхности частиц карбида бора, по реакциям (8)–(10) и при температуре 843–973 К. Процесс проводится в атмосфере аргона с целью контролирования скорости взаимодействия и выделения графена.

Процесс окисления карбида бора идет в одну стадию, необходимости в дополнительном окислителе нет.

Рентгенофазовое определение состава продуктов высокотемпературного взаимодействия титана с расплавленным хлоридным электролитом, содержащим от 0.1 до 1 мас. % карбида бора, показало, что состав твердых продуктов коррозии титана практически не зависит от содержания карбида бора в исходном расплаве. Основными продуктами взаимодействия являются диборид титана, преимущественно образующийся на титановой поверхности при температурах 793–813 К, порошок диоксида титана в объеме электролита при всех исследованных температурах и на поверхности титана при температурах выше 843 К, а также углерод, который может образовываться на поверхности анода и в расплаве в различных модификациях (рис. 1). После проведения процесса застывший солевой плав растворяют в дистиллированной воде: частицы непрореагировавшего карбида бора оседают на дно, частицы оксида титана находятся в растворе в виде взвеси, а чрезвычайно легкие и тонкие, не видимые глазом пленки графена находятся на поверхности раствора. С поверхности раствора пленку графена осторожно помещают на твердый носитель (в данном случае титановую пластинку).

На рентгеновской дифрактограмме (рис. 1) продуктов взаимодействия, помимо пиков титана (металла подложки) и диборида титана на 35°(100), 36°(111) и 41.8°(210) имеется пик углерода на 26.2°(200) с уширением, что может свидетельствовать о высокой степени дисперсности получаемого углерода.



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма продуктов взаимодействия титана в хлоридном расплаве, содержащем В₄С.

В зависимости от условий получения (температура эксперимента, содержание карбида бора в хлоридном расплаве, плотность анодного тока) в объеме солевого электролита могут быть образованы пленки углерода с различной морфологией.

Анодная поляризация титана в хлоридном расплаве, содержащем карбид бора, при температуре 843 К приводит к образованию в объеме расплава плоских прозрачных пленок углерода (рис. 2). Размеры пластинок графена довольно значительны: 25×35 мкм. Проведенное Рамановское исследование полученных образцов графена показало наличие характеристических пиков: G – на 1573.72 см⁻¹, D – 1337.29 см⁻¹, 2D – 2670.73 см⁻¹ (рис. 3). Все пики хорошо выражены, симметричны. По соотношению интенсивностей линий 2D и G, равному 1, определено, что был образован двуслойный графен [25]. Соотношение пиков D и G равно 0.6, что является свидетельством образования качественного, бездефектного графена. Размер графеновой пленки, количество слоев в ней не зависят от геометрии или размеров используемого титанового электрода: аналогичные пленки были получены как на плоских, так и на цилиндрических образцах.

Поскольку нет данных о соответствии размеров пленок графена ни размерам титанового электрода, ни частиц карбида бора невозможно было сделать вывод, где на самом деле формируется графен: либо он образуется на поверхности титановой пластинки или частиц карбида бора и затем ввиду плохой адгезии отшелушивается и переходит в расплав, либо происходит полная деструкция поверхности частиц карбида бора, вследствие которой в объеме солевого электролита происходит самосборка углеродных атомов с образованием пленок графена, т.е. "free-standing" образование. В действительности углерод обнаруживается после электрохимического эксперимента и на поверхности титанового анода, и на поверхности порошинок карбида бора.

Плотности анодного тока, при которых на поверхности титана образуются пленки двуслойного графена, составляют величины от 0.1 до 3.0 мА \cdot см⁻². При более низких плотностях тока или бестоковой выдержке циркония в расплаве, содержащем карбид бора, образуются многослойные либо дефектные пленки углерода, а при более высоких плотностях тока образуется волокнистая структура углерода (рис. 4).



Рис. 2. SEM-изображение пленки графена, полученного после анодной поляризации титана в хлоридном расплаве с 0.5 мас. % B_4C при 843 K, плотность тока 2 мA · см⁻².



Рис. 3. Рамановский спектр графеновой пленки, образованной при 973 К.

В ряде случаев пленки графена не были удалены с поверхности раствора на металлические пластинки, а слиты вместе с оксидной взвесью, отфильтрованы, высушены вместе с бумажным фильтром и затем исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии.

Проведенный анализ порошка диоксида титана образованного в качестве побочного продукта взаимодействия, показал, что при внимательном рассмотрении порошкового продукта в его составе легко заметить пластинки графена с характерными углами 120°, представляющие собой правильные шестиугольники (рис. 5). Эти пленки графена очень тонкие, прозрачные, через них просвечивают более глубокие слои продуктов взаимодействия. Это может быть свидетельством того факта, что образование пленок графена происходит в объеме электролита, а также то, что пленки графена, образован-



Рис. 4. Изображение во вторичных электронах углеродных волокон, образованных на титановом аноде при плотности тока 5 м $A \cdot cm^{-2}$ при температуре 973 К.



Рис. 5. Изображение во вторичных электронах пластинок графена в окружении наноокисда титана.

ные в расплаве, достаточно прочные, они не разламываются при отмывании их от хлоридного расплава, фильтровании с порошком диоксида циркония и последующем отделении от бумажного фильтра. Рамановский спектр пленок, графена, отфильтрованных вместе с оксидным порошком и отмытых затем от этого порошка, ничем не отличается от снятого на поверхности металлической фольги, на которую были нанесены с поверхности раствора.

Таким образом, при электрохимическом окислении частиц карбида бора на титановом электроде в хлоридном расплаве были получены пленки двуслойного графена значительной площади, которые не были связаны с какой-либо подложкой и были зафиксированы в свободном состоянии. Металлическая титановая подложка необходима для того, чтобы на ее поверхности проходило электрохимическое или химическое окисление карбида бора с образованием атомов углерода, который вероятно, затем самоорганизуется в хлоридном расплаве с образованием бездефектных пленок однослойного графена значительной площади, который затем может быть выделен в свободном виде, не будучи связанным с металлической подложкой.

выводы

Предложен электрохимический способ получения графена, при анодной гальваностатической поляризации титана или циркония в расплаве хлоридов шелочных металлов, содержащем до 1.0 мас. % порошка карбида бора при температуре 843–873 К в атмосфере аргона [26]. Толщина, площадь и количество слоев графена могут быть проконтролированы при помощи температуры процесса и плотности анодного тока: так при малых поляризациях (менее 0.1 мА · см⁻²) и бестоковой 2–4 ч выдержке в расплаве образуется пленка многослойного графена, а при анодной поляризации с плотностью тока 0.1–3.0 мА · см⁻² – двуслойного графена значительной площади. Процесс прекрасно воспроизводится, качество образующегося графена не меняется от серии опытов. Предлагаемый метод электрохимического синтеза дешевле и проще известных способов синтеза графена и может быть легко реализован на практике для получения больших площадей высококачественного графена.

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН. Работа выполнена в соответствии с бюджетным планом Института по теме АААА-А19-119020190042-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meier J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Obergfell D., Roth S. et al. On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes // Solid State Communications. 2007. 143. P. 101–109.
- Dideikin A.T, Sokolov V.V, Sakseev D.A, Baidakova M.V, Vul' A.Y. Free graphene films obtained from thermally expanded graphite // Tech. Phys. 2010. 55. P. 1378–1381.
- Liu Ch., Hu G., Gao H. Preparation of a few-layer and single-layer graphene by exfoliation of expandable graphite in supercritical N,N-dimethylformamide // J. Supercritical Fluids. 2012. 63. P. 99–104.
- 4. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Zh., De S. et al. High-yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite // Nature Nanotech. 2008. 2. P. 563–568.
- 5. Krishnamoorthy K., Kim G.-S., Kim S.J. Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization // Ultrasound Sonochemistry. 2013. 20. P. 644–649.
- 6. Yang X.Y. Two-dimensional graphene nanoribbons // Chem. Soc. 2008. 130. P. 4216–4217.
- 7. Wu J.S., Pisula W., Mullen K. Graphene as potential material for electronics // Cem. Rev. 2007. **107**. P. 718–747.
- Batzill M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects // Surface Science Reports. 2012. 67. P. 83–115.
- 9. Duraia El-Shazly M., Mansurov Z., Tokmoldin S. Formation of graphene by thermal annealing of a graphite layer on silicon substrate in vacuum // Vacuum. 2011. **86**. P. 232–234.
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of grapheme // Carbon. 2010. 48. P. 2127–2150.
- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for grapheme // Nature. 2012. 490. P. 192–200.
- Massot L., Chamelot P., Bouyer F., Taxil P. Studies of carbon nucleation fenimena in molten alkaline fluoride media // Electrochimica Acta. 2003. 48. P. 465–471.
- Gabor T., Karman F.H., Sytchev J., Kalman E., Kaptay G. The separation of carbon nanotubes from chlorides // Carbon. 2009. 47. P. 1195–1198.
- Kamali A.R., Schwandt C., Fray D.J. On the oxidation of electrolytic carbon materials // Corrosion Science. 2012. 54. P. 307–313.
- Kamali A.R., Schwandt C., Fray D.J. Effect of the graphite electrode material on the characteristics of molten salt electrolytically produced carbon nanomaterials // Materials Characterization. 2011.
 62. P. 987–994.
- Massot L., Chamelot P., Taxil P. Preparation of tantalum carbide films by reaction of electrolytic carbon coating with tantalum substrate // J. Alloys and Compounds. 2006. 424. P. 199–203.
- Song Q., Wang Y., Shang X., Li Z. Electrochemical deposition of carbon films on titanium in molten LiCl-KCl-K₂CO₃ // Thin Solid Films. 2012. 520. P. 6856–6863.
- Lv W.Y., Zeng C.I. Preparation of cohesive graphite films by electroreduction of CO₃²⁻ in molten Na₂CO₃-NaCl // Surface and Coating Technology. 2012. 206. P. 4287–4292.
- Kamali A.R., Divitini G., Schwandt C., Fray D.J. Correlation between microstructure and thermokinetic characteristics of electrolytic carbon nanomaterials // Corrosion Sciences. 2012. 64. P. 90–97.
- Novoselova I.A., Oliinyk N.F., Volkov S.V., Konchits A.A., Yanchuk I.B., Yefanov V.S., Kolesnik S.P., Karpets M.V. Electrolytic synthesis of carbon nanotubes from carbon dioxide in molten salts and their characterization // Physica E. 2008. 40. P. 2231–2237.
- Yolshina L.A., Vovkotrub E.G., Yolshina V.A., Murzakaev A.M. A novel electrochemical method for the synthesis of boron doped graphene in the molten salt electrolyte // Synthetic Metals. 2015. 205. P. 85–91.
- 22. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // Materials and Design. 2017. 135. P. 343–352
- 23. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. Киев: Наук. Думка, 1981.
- Yolshina L.A., Malkov V.B., Yolshin A.N. The influence of formation conditions on the electrochemical behavior of lead oxide in sulfuric acid // J. Power Sources. 2009. 191. P. 36–41.
- Shivaraman S., Chandrashekhar M.V.S., Boeckl J.J., Spencer M.G. Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity // J. Electro. Mater. 2009. 38. P. 725–730.
- 26. Елшина Л.А. Электрохимический способ получения графена. Патент 2500615 РФ.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF GRAPHENE IN MOLTEN SALTS

V. A. Yolshina¹, L. A. Yolshina¹

¹Institute of High-Temperature electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

The solubility of boron carbide powder in chloride melt was studied at temperatures 793– 903 K. It was shown that no carbon films were formed even at prolonged exposure of boron carbide in molten salt, the boron ions B^{3+} determined by quantity of oxygen adsorbed on the surface of carbide powder. The formation of carbon as coarse deposits consisting from multilayered graphene and graphite proceeds on the surface of titanium in currentless regime in the B_4C containing melt. Defect free two-layered graphene films of large area- about 1000 μm^2 – obtained by electrochemical synthesis in molten alkali chlorides. Raman spectroscopy used for analysis of purity of carbon phase. The characteristic peaks identified in the obtained spectra make it possible to attribute the studied structure to allotropic modification of carbon in the sp^2 -hybridized state. The numerical characteristics of well-defined and symmetrical scattering lines of the first and second order make it possible to identify carbon films formed on the surface of a titanium anode as two-layer graphene with a small number of defects. The morphology of the resulting graphene film can be carefully controlled using the parameters of the deposition process: synthesis temperature, boron carbide additive concentration and applied anode current density. The process is well reproducible, has a rather low synthesis temperature – up to 973 K, does not require the use of expensive reagents, proceeds in one stage.

Keywords: graphene, molten salts, anodic polarization, boron carbide, titanium

REFERENCES

1. Meier J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Obergfell D., Roth S. et al. On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes // Solid State Communications. 2007. 143. P. 101–109.

- Dideikin A.T, Sokolov V.V, Sakseev D.A, Baidakova M.V, Vul' A.Y. Free graphene films obtained from thermally expanded graphite // Tech. Phys. 2010. 55. P. 1378–1381.
- Liu Ch., Hu G., Gao H. Preparation of a few-layer and single-layer graphene by exfoliation of expandable graphite in supercritical N,N-dimethylformamide // J. Supercritical Fluids. 2012. 63. P. 99–104.
- Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Zh., De S. et al. High-yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite // Nature Nanotech. 2008. 2. P. 563–568.
- 5. Krishnamoorthy K., Kim G.-S., Kim S.J. Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization // Ultrasound Sonochemistry. 2013. 20. P. 644–649.
- 6. Yang X.Y. Two-dimensional graphene nanoribbons // Chem. Soc. 2008. 130. P. 4216–4217.
- 7. Wu J.S., Pisula W., Mullen K. Graphene as potential material for electronics // Cem. Rev. 2007. **107**. P. 718–747.
- Batzill M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects // Surface Science Reports. 2012. 67. P. 83–115.
- 9. Duraia El-Shazly M., Mansurov Z., Tokmoldin S. Formation of graphene by thermal annealing of a graphite layer on silicon substrate in vacuum // Vacuum. 2011. **86**. P. 232–234.
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of grapheme // Carbon. 2010. 48. P. 2127–2150.
- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for grapheme // Nature. 2012. 490. P. 192–200.
- Massot L., Chamelot P., Bouyer F., Taxil P. Studies of carbon nucleation fenimena in molten alkaline fluoride media // Electrochimica Acta. 2003. 48. P. 465–471.
- Gabor T., Karman F.H., Sytchev J., Kalman E., Kaptay G. The separation of carbon nanotubes from chlorides // Carbon. 2009. 47. P. 1195–1198.
- Kamali A.R., Schwandt C., Fray D.J. On the oxidation of electrolytic carbon materials // Corrosion Science. 2012. 54. P. 307–313.
- Kamali A.R., Schwandt C., Fray D.J. Effect of the graphite electrode material on the characteristics of molten salt electrolytically produced carbon nanomaterials // Materials Characterization. 2011.
 62. P. 987–994.
- Massot L., Chamelot P., Taxil P. Preparation of tantalum carbide films by reaction of electrolytic carbon coating with tantalum substrate // J. Alloys and Compounds. 2006. 424. P. 199–203.
- Song Q., Wang Y., Shang X., Li Z. Electrochemical deposition of carbon films on titanium in molten LiCl-KCl-K₂CO₃ // Thin Solid Films. 2012. 520. P. 6856–6863.
- Lv W.Y., Zeng C.I. Preparation of cohesive graphite films by electroreduction of CO₃²⁻ in molten Na₂CO₃-NaCl // Surface and Coating Technology. 2012. 206. P. 4287-4292.
- Kamali A.R., Divitini G., Schwandt C., Fray D.J. Correlation between microstructure and thermokinetic characteristics of electrolytic carbon nanomaterials // Corrosion Sciences. 2012. 64. P. 90–97.
- Novoselova I.A., Oliinyk N.F., Volkov S.V., Konchits A.A., Yanchuk I.B., Yefanov V.S., Kolesnik S.P., Karpets M.V. Electrolytic synthesis of carbon nanotubes from carbon dioxide in molten salts and their characterization // Physica E. 2008. 40. P. 2231–2237.
- Yolshina L.A., Vovkotrub E.G., Yolshina V.A., Murzakaev A.M. A novel electrochemical method for the synthesis of boron doped graphene in the molten salt electrolyte // Synthetic Metals. 2015. 205. P. 85–91.
- 22. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // Materials and Design. 2017. 135. P. 343–352
- 23. Voitovitch R.F. Oxidation of carbides and nitrites. Kiev: "Naukova Dumka". 1981. [In Russian].
- Yolshina L.A., Malkov V.B., Yolshin A.N. The influence of formation conditions on the electrochemical behavior of lead oxide in sulfuric acid // J. Power Sources. 2009. 191. P. 36–41.
- Shivaraman S., Chandrashekhar M.V.S., Boeckl J.J., Spencer M.G. Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity // J. Electro. Mater. 2009. 38. P. 725–730.
- Elshina L.A. Elektrokhimicheskiy sposob polucheniya grafena [Electrochemical method for producing grapheme]. Patent 2500615 RF. [In Russian].

УДК 544.654.076.324.2

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРЕНИЯ Al₂O₃ В РАСПЛАВЕ KF-AlF₃

© 2020 г. П. С. Першин^{*a*}, *, А. В. Суздальцев^{*a*}, Ю. П. Зайков^{*a*}, *b*

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия *e-mail: pspershin@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 28.06.2020 г. После доработки 18.07.2020 г. Принята к публикации 24.07.2020 г.

Расплавы на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ являются перспективными средами для электролитического получения алюминия в энергоэффективных электролизерах нового поколения. В настоящей работе методами циклической вольтамперометрии и карботермического восстановления проб расплава на анализаторе LECO изучен процесс растворения Al₂O₃ в расплаве KF-AlF₃ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль при температуре 785°С. Для измерений использована конструкция измерительной ячейки в составе стеклоуглеродного рабочего электрода, газового СО/СО₂ электрода сравнения и графитового противоэлектрода. В ходе измерений фиксировали пиковое значение отклика тока на вольтамперограммах в зависимости от скорости развертки потенциала, времени растворения очередной навески глинозема и содержания глинозема в расплаве. Показано, что пиковое значение отклика тока линейно зависит от содержания Al₂O₃ в исследуемом расплаве, при этом скорость растворения оксида составила от $2.4 \cdot 10^{-3}$ до $5.45 \cdot 10^{-5}$ моль/с в зависимости от его содержания в расплаве. На основании анализа полученных результатов показана принципиальная возможность оперативного неразрушающего контроля содержания глинозема (Al₂O₃) при электролизе расплавов на основе системы КF–AlF₃–Al₂O₃, включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по эмпирической зависимости текущего содержания глинозема в расплаве.

Ключевые слова: электролиз алюминия, глинозем, KF–AlF₃–Al₂O₃, растворение, скорость растворения, вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0235010620060092

ВВЕДЕНИЕ

Основным способом промышленного производства алюминия уже более ста лет является электролиз криолит-глиноземного расплава. При этом концентрация глинозема в электролите является одним из ключевых технологических параметров электролиза, поскольку именно оно оказывает существенное влияние на основные физико-химические свойства криолит-глиноземного расплава [1].

В настоящее время в ходе электролиза для введения глинозема в электролизную ванну используется система автоматизированного питания глиноземом (АПГ), основным регулирующим параметром которой является напряжение на ванне, в т.ч. определяемое содержанием глинозема (растворенного и нерастворенного) в криолит-глиноземном расплаве [1–3]. Недостаток такой регулировки заключается в том, что увеличение напряжения на ванне может быть вызвано как снижением содержания глинозема в расплаве, так и увеличением выше 3–4 мас. %. В результате, регулировка

питания ванны глиноземом по напряжению становится неэффективна, и некорректный режим работы АПГ приводит к ухудшению технологических показателей процесса (снижение катодного выхода по току, повышение напряжения, повышение удельного расхода электроэнергии и др.) и снижению срока службы электролизера. В связи с этим разработка методов оперативного контроля содержания глинозема в электролизерах является важной и актуальной задачей, в т.ч. для разработки комплексных математических моделей растворения и распределения глинозема в них.

Поскольку в настоящее время ведется активная разработка новых эффективных технологий и электролизеров производства для алюминия [4–6], задача изучения растворения глинозема (Al_2O_3) в криолит-глиноземном расплаве и новых легкоплавких электролитах с целью оперативного контроля его содержания при электролизе становится еще более актуальной. Из анализа литературных источников следует, что содержание глинозема может быть наиболее точно и быстро определено посредством сочетания двух методик:

 измерение непосредственно в электролизере свойства или параметра исследуемой системы, надежно и обоснованно коррелирующего с содержанием растворенного в расплаве глинозема;

 – анализ физико-химическими методами отобранных из электролизера образцов расплава.

Для исследования растворимости и кинетики растворения оксидов во фторидных расплавах известны следующие методы:

- потенциометрия (по ЭДС концентрационного элемента) [2, 6-8];
- метод вращающегося дискового электрода [9];
- вольтамперометрия (по пику анодного тока) [10-12];
- хронопотенциометрия (по переходному времени) [13, 14];
- термоанализ (по температуре ликвидуса) [3, 15];
- импедансометрия (по электропроводности расплава) [16, 17];
- стационарная поляризация (по анодному перенапряжению) [18, 19];
- оптический метод (по изменению структуры расплава) [20];
- визуальный метод (по наличию в расплаве взвеси глинозема) [8, 21, 22].

Целью настоящей работы является изучение некоторых закономерностей растворения Al_2O_3 в расплаве KF–AlF₃ с использованием метода циклической вольтамперометрии и изучение возможности оперативного контроля содержания глинозема в исследуемых расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса растворения Al_2O_3 провели в расплаве $KF-AlF_3$ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль и разным содержанием оксида на воздухе при температуре 785°С. Расплав был приготовлен по ранее описанной методике [23] из индивидуальных солей: фторид калия (KF) и фторид алюминия (AlF₃) – марки х. ч. (Вектон, Россия). В качестве кислородсодержащей добавки использовали оксид алюминия марки х. ч. (Реахим, Россия).

Измерения были проведены в трехэлектродной электрохимической ячейке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве рабочего электрода был использован погруженный в расплав стеклоуглеродный (СУ) стержень (4), экранированный спеченным нитридом бора (Унихим, Россия). Роль вспомогательного электрода выполнял графитовый тигель с исследуемым расплавом. В качестве электрода сравнения (2) был использован газовый электрод CO/CO₂ [24], размещенный в тигле из пористого графита. Рабочий электрод периодически извлекали из расплава для шлифовки и обновления поверхности.



Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки и фотография рабочего электрода: *1* – стальные токоподводы; *2* – газовый электрод CO/CO₂; *3* – пористый графитовый тигель; *4* – рабочий торцевой электрод (CУ-стержень, экранированный нитридом бора); *5* – исследуемый расплав; *6* – графитовый тигель (противоэлектрод).

Электрохимические измерения проводили с использованием "PGSTAT AutoLab 320N" и ПО "NOVA 1.11" (Metrohm, Нидарланды). Вольтамперограммы были получены при скоростях развертки потенциала от 1 до 20 В/с. Для компенсации омического падения напряжения IR использовали процедуру I-Interrupt.

Температуру печи и расплава задавали и контролировали при помощи термопар Pt/Pt-Rh, терморегулятора "Варта ТП-703" и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA).

Для анализа состава расплава в ходе измерений отбирали пробы расплава массой 0.2–0.3 г при помощи никелевой ложки. До анализа пробы хранили в герметичном сухом боксе с инертной атмосферой. Содержание глинозема в образцах определяли путем карботермического сжигания образцов с последующей фиксацией поглощения инфракрасного излучения в потоке отходящего инертного газа на анализаторе OH 836 (LECO, CША). Элементный состав расплавов определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра "iCAP 6300 Duo" (Thermo scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Вольтамперные измерения. На рис. 2 представлены вольтамперограммы, полученные в расплаве KF–AlF₃ с 2.36 мас. % Al₂O₃. При развертке потенциала в анодную сторону при потенциале 1.5–1.6 В наблюдается пик, связанный с окислением ионов кислорода, входящих в состав электроактивных оксидно-фторидных анионных группировок. Резкий спад тока до значений 0.03–0.04 А при дальнейшей поляризации рабочего электрода связан с истощением прианодного слоя по кислородсодержащим ионам и наступлением "анодного эффекта" [10, 11]. Подобные вольтамперограммы были получены авторами работы [11] при исследовании кинетики анодного процесса на графите в легкоплавких расплавах NaF–AlF₃–Al₂O₃ ([NaF]/[AlF₃] = 1.2 моль/моль).



Рис. 2. Вольтамперограмма, полученная в расплаве $KF-AlF_3$ (KO = 1.5) с 2.36 мас. % Al_2O_3 при температуре 785°C и скорости развертки 1 B/c.



Рис. 3. Вольтамперограммы, полученные в расплаве $KF-AlF_3$ с 3.15 мас. % Al_2O_3 при температуре 785°С и скорости развертки 1–20 В/с.

На рис. 3 представлены вольтамперограммы, полученные в расплаве $KF-AlF_3$ с 3.15 мас. % Al_2O_3 в зависимости от скорости развертки потенциала. Видно, что пик на вольтамперограммах формируются уже при скорости развертки потенциала 1 В/с, а повышение скорости развертки потенциала приводит к росту пикового значения отклика тока. Зависимость тока пика от квадратного корня величины скорости развертки (рис. 4) линейна, при этом ее экстраполяция не пересекает начало координат, что указывает на смешанный характер затруднений исследуемого процесса.



Рис. 4. Зависимость тока пика от квадратного корня скорости развертки потенциала в расплаве $KF-AlF_3$ с 3.15 мас. % Al_2O_3 при температуре 785°C.



Рис. 5. Вольтамперограммы полученные в расплаве KF–AlF₃ при температуре 785°C и скорости развертки 1 В/с в зависимости от концентрации Al₂O₃.

Оценка содержания Al_2O_3 . На рис. 5 представлены вольтамперограммы, полученные в расплаве KF–AlF₃ с разным содержанием Al_2O_3 , а на рис. 6 – эмпирическая зависимость пиковых значений отклика тока от содержания Al_2O_3 в расплаве. Видно, что с ростом содержания Al_2O_3 в расплаве пиковые значения отклика линейно повышаются. Следовательно, полученная эмпирическая зависимость может быть использована для оперативного неразрушающего контроля содержания Al_2O_3 при электролизе рас-



Рис. 6. Зависимость концентрации Al_2O_3 в расплаве KF–AlF₃–Al₂O₃ (KO = 1.5) при температуре 785°С.

плавов на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$, включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по предварительно полученной эмпирической зависимости текущего содержания Al_2O_3 в расплаве.

Практически в ходе подобного контроля может быть определена динамика изменения содержания Al_2O_3 , а соответственно и корректность работы автоматической подачи Al_2O_3 в электролизер.

Оценка скорости растворения Al_2O_3 . Помимо определения текущего содержания Al_2O_3 была проверена применимость метода для оценки скорости растворения Al_2O_3 в расплаве KF–AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5 моль/моль) с разным содержанием Al_2O_3 при температуре 785°C. Для этого после загрузки очередной порции оксида в расплав про-изводили фиксацию вольтамперных зависимостей во времени.

Для дальнейших измерений была выбрана скорость развертки потенциала 1 В/с. Первый набор вольтамперограмм фиксировали сразу после загрузки Al_2O_3 в расплав, затем по одному измерению через каждые 30 с до окончания роста тока анодного пика. Пример набора таких измерений приведен на рис. 7. Видно, что пиковое значение отклика тока растет со временем после загрузки оксида, причем прирост тока максимален в первые 0-5 с, а затем замедляется. В условиях приведенного примера нарастание тока практически прекратилось после 180-300 с, что указывает на полное растворение навески.

Стоит отметить, что при визуальном наблюдении растворение Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре 785°C протекает значительно быстрее: после введения навеска Al_2O_3 находится на поверхности расплава 1-5 с, после чего растворяется в объеме расплава в течение 5-10 с.

Однако распределение растворенного Al_2O_3 по объему электролита и диффузия электроактивых ионов к поверхности электрода занимает более продолжительное время, что и было получено в ходе регистрации вольтамперограмм. Исходя из полученных данных, были оценены скорости растворения Al_2O_3 в расплаве KF–AlF₃ с разным исходным содержанием Al_2O_3 при температуре 785°C. Для этого изменение мо-



Рис. 7. Вольтамперограммы, полученные в расплаве KF–AlF₃ при изменении содержания Al₂O₃ в расплаве с 2.36 до 3.15 мас. % после 30 (*a*), 60 (*b*) и 180 с (*b*). Изменение пикового значения отклика тока на вольтамперограммах, полученных на CУ-аноде в расплаве KF–AlF₃ при изменении содержания Al₂O₃ в расплаве с 2.36 до 3.15 мас. % во времени (*c*).

лей Al_2O_3 в расплаве (по данным анализатора LECO) делили на время растворения навесок.

В целом можно отметить, что по аналогичным схемам может быть систематически изучен процесс растворения Al_2O_3 в исследуемых легкоплавких расплавах в зависимости от изменения прочих условий эксперимента.

Таблица 1. Скорости растворения глинозема Al_2O_3 в расплаве [KF]/[AlF₃] = 1.5 моль/моль при температуре 785°С

Изменение Al ₂ O ₃ в расплаве		Скорость растворения, моль/с		
мас. %	мол. %	за первые 30 с	интегральная	
2.36-3.15	1.61-2.16	$2.4 \cdot 10^{-3}$		
3.15-4.40	2.16-3.02	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$5.45 \cdot 10^{-5}$	
4.40-6.25	3.02-4.32	$3.1 \cdot 10^{-4}$		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической вольтамперометрии и карботермического восстановления проб на анализаторе LECO изучен процесс растворения глинозема в расплаве KF–AIF₃ с мольным отношением [KF]/[AIF₃] = 1.5 моль/моль при температуре 785°С.

Показано, что значение тока пика на полученных вольтамперограммах линейно зависит от содержания Al_2O_3 в исследуемом расплаве, при этом была оценена скорость растворения глинозема, которая составила от $2.4 \cdot 10^{-3}$ до $5.45 \cdot 10^{-5}$ моль/с.

Согласно зависимости тока пика на полученных вольтамперограммах в зависимости от концентрации растворенного Al_2O_3 в расплаве построена градуировочная зависимость. Однако данная зависимость может применяться для конкретного состава расплава, температуры процесса и скорости развертки потенциала.

На основании анализа полученных результатов показана принципиальная возможность оперативного неразрушающего контроля содержания Al_2O_3 при электролизе расплавов на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$, включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по эмпирической зависимости текущего содержания глинозема в расплаве.

Авторы выражают благодарность О.Б. Павленко за проведение анализов образцов на LECO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука, 1999.
- Bracamonte L., Nilsen K., Rosenkilde Ch., Sandes E. Alumina concentration measurements in cryolite melts // TMS: Light Metals. 2020. P. 600–607.
- 3. Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A. // Met. & Mat. Trans. B. 1997. 27. P. 81-86.
- Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala Jr. J.A. New opportunities for aluminium electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system // TMS: Light Metals. 2004. P. 321–326.
- 5. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях KF–AlF₃–Al₂O₃ // Расплавы. 2017. № 3. С. 205–213.
- 6. Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Padamata S.K., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Electrolysis of low-temperature suspensions: an update // TMS: Light Metals. 2020. P. 626–636.
- Васюнина Н.В., Васюнина И.П., Михалев Ю.Г., Виноградов А.М. Растворимость и скорость растворения глинозема в кислых криолитоглиноземных расплавах // Изв. ВУЗов. Цвет. Мет. 2009. 4. С. 24–28.
- Frolov A.V., Gusev A.O., Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Shurov N.I., Tkacheva O.Yu., Apisarov A.P., Kovrov V.A. Modified alumina-cryolite bath with high electrical conductivity and dissolution rate of alumina // TMS: Light Metals. 2007. P. 571–576.
- 9. Frazer E.J., Thonstad J. // Met. & Mat. Trans. B. 2010. 41. P. 543-548.
- Richards N.E., Rolseth S., Thonstad J., Haverkamp R.G. Electrochemical analysis of alumina dissolved in cryolite melts // TMS: Light metals.1995. P. 391–404.
- Haverkamp R.G., Rolseth S., Thonstad J., Gudbrandsen H. Voltammetry and electrode reactions in AlF₃-rich electrolyte // TMS: Light Metals. 2001. P. 481–486.
- 12. Nikolaev A.Yu., Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // J. El. Chem. Soc. 2020 (в печати).
- 13. Jain R.K., Gaur H.C., Frazer E.J., Welch B.J. // J. El. Analyt. Chem. 1977. 78. P. 1–30.
- 14. Некрасов В.Н., Лимановская О.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П., Храмов А.П. Хронопотенциометрия на углеродном аноде в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ // Расплавы. 2011. № 2. С. 18-29.
- Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Электропроводность расплавленной системы [(KF–AlF₃)–NaF]–Al₂O₃ // Расплавы. 2009. № 2. С. 23–28.
- 16. Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Zakiryanova I.D., Apisarov A.A., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. // J. Mol. Liq. 2017. 231. P. 149–153. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.021
- 17. Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Padamata S.K., Yushkova O.V. // Cer. Inter. 2020.
 46B. № 8. P. 11539–11548. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.180

- Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Shurov N.I. Effect of the cationic composition of cryolite-alumina melts on the anodic overvoltage // Rus. J. El. Chem. 2007. 43. P. 909–919.
- Суздальцев А.В., Некрасов В.Н., Зайков Ю.П., Храмов А.П., Лимановская О.В. Анодная поляризация на стеклоуглероде в низкоплавких калиевых криолит-глиноземных расплавах // Расплавы. 2009. № 4. С. 41–51.
- 20. Kan H.-M., Zhang N., Wang X. // J. Cent. South Univ. 2012. 19. P. 897–902.
- 21. Исаева Л.А., Браславский А.Б., Поляков П.В. // Изв. ВУЗов. Цвет. Мет. 2009. 6. С. 35-41.
- 22. Welch B.J., Kuschel G.I. // JOM. 2007. 5. P. 50-54.
- 23. 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.
- 24. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°С // Электрохимия. 2012. 48. № 12. С. 1251–1263.

THE STUDY OF Al₂O₃ DISSOLUTION IN KF-AIF₃ MELT

P. S. Pershin¹, A. V. Suzdaltsev¹, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹Institute of high-temperature electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Based on the KF–AlF₃–Al₂O₃ system melts are perspective media for the electrolytic production of aluminum in energy-efficient new-generation electrolyzers. In the present paper the dissolution process of Al_2O_3 in KF-AlF₃ melt with cryolite ratio [KF]/[AlF₃] = 1.5 mol/mol at the temperature of 785°C was studied using cyclic voltammetry and carbothermic recovery of melt samples on the LECO analyzer. For the measurements the construction of the electrochemical cell including glassy-carbon working electrode, gaseous CO/CO₂ reference electrode and graphite counter electrode was used. During the measurements the peak value of the current response on voltammograms was established depending on the potential sweep rate, the time of dissolution of alumina sample and the content of alumina in the melt. It is shown that the current peak value depends linearly on the content of Al₂O₃ in the studied melt, while the dissolution rate of the alumina was from or $2.4 \cdot 10^{-3}$ 10^{-5} mol/s depending on its concentration in the melt. Based on the analysis of the obtained results, the principal possibility of operational non-destructive control of the alumina (Al₂O₃) content during the electrolysis of the KF–AlF₃–Al₂O₃-based melts system, including the fixing of the current peak value on the voltage and determining the current (in real time regime) content of alumina in the melt from the empirical dependence is shown.

Keywords: aluminum electrolysis, alumina, KF–AlF₃–Al₂O₃, dissolution, dissolution rate, voltammetry

REFERENCES

- 1. Borisoglebskii Yu.V., Galevskii G.V., Kulagin N.M., Mintsis M.Ya. Metallurgiya alyuminiya [Metallurgy of aluminum]. Novosibirsk: Nauka, 1999. [In Russian].
- Bracamonte L., Nilsen K., Rosenkilde Ch., Sandes E. Alumina concentration measurements in cryolite melts // TMS: Light Metals. 2020. P. 600–607.
- 3. Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A. // Met. & Mat. Trans. B. 1997. 27. P. 81-86.
- Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala Jr. J.A. New opportunities for aluminium electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system // TMS: Light Metals. 2004. P. 321–326.
- 5. Nikolaev A.Yu., Yasinskii A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Elektroliz alyuminiya v rasplavakh i suspenziyakh KF–AlF₃–Al₂O₃ [Electrolysis of aluminum in melts and suspensions KF–AlF₃–Al₂O₃] // Rasplavy. 2017. № 3. P. 205–213. [In Russian].
- Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Padamata S.K., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Electrolysis of low– temperature suspensions: an update. TMS: Light Metals. 2020. P. 626–636.
- Vasyunina N.V., Vasyunina I.P., Mikhalev Yu.G., Vinogradov A.M. Rastvorimost' i skorost' rastvoreniya glinozema v kislykh kriolitoglinozemnykh rasplavakh [Solubility and dissolution rate of alumina in acidic cryolite-alumina melts] // Izv. VUZov. Tsvet. Met. 2009. 4. P. 24–28. [In Russian].

- Frolov A.V., Gusev A.O., Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Shurov N.I., Tkacheva O.Yu., Apisarov A.P., Kovrov V.A. Modified alumina-cryolite bath with high electrical conductivity and dissolution rate of alumina // TMS: Light Metals. 2007. P. 571–576.
- 9. Frazer E.J., Thonstad J. // Met. & Mat. Trans. B. 2010. 41. P. 543-548.
- 10. Richards N.E., Rolseth S., Thonstad J., Haverkamp R.G. Electrochemical analysis of alumina dissolved in cryolite melts // TMS: Light metals.1995. P. 391–404.
- Haverkamp R.G., Rolseth S., Thonstad J., Gudbrandsen H. Voltammetry and electrode reactions in AlF₃-rich electrolyte // TMS: Light Metals. 2001. P. 481–486.
- 12. Nikolaev A.Yu., Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // J. El. Chem. Soc. 2020. (in print).
- 13. Jain R.K., Gaur H.C., Frazer E.J., Welch B.J. // J. El. Analyt. Chem. 1977. 78. P. 1-30.
- Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P., Khramov A.P. Khronopotentsiometriya na uglerodnom anode v rasplavakh KF–AlF₃–Al₂O₃ [Carbon anode chronopotentiometry in KF–AlF₃–Al₂O₃ melts] // Rasplavy. 2011. № 2. P. 18–29. [In Russian].
- 15. Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Elektroprovodnost' rasplavlennoy sistemy [(KF–AlF₃)–NaF]–Al₂O₃ [The electrical conductivity of the molten system [(KF–AlF₃)–NaF]–Al₂O₃] // Rasplavy. 2009. № 2. P. 23–28. [In Russian].
- Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Zakiryanova I.D., Apisarov A.A., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. // J. Mol. Liq. 2017. 231. P. 149–153. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.021
- 17. Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Padamata S.K., Yushkova O.V. // Cer. Inter. 2020.
 46B. № 8. P. 11539–11548. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.180
- 18. Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Shurov N.I. // Rus. J. El. Chem. 2007. 43. P. 909-919.
- Suzdaltsev A.V., Nekrasov V.N., Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Limanovskaya O.V. Anodnaya polyarizatsiya na steklouglerode v nizkoplavkikh kaliyevykh kriolit-glinozemnykh rasplavakh [Anodic polarization on glassy carbon in low-melting potassium cryolite-alumina melts] // Rasplavy. 2009. № 4. P. 41–51. [In Russian].
- 20. Kan H.-M., Zhang N., Wang X. // J. Cent. South Univ. 2012. 19. P. 897-902.
- Isaeva L.A., Braslavskii A.B., Polyakov P.V. // Izv. VUZov. Tsvet. Met. 2009. 6. P. 35–41. [In Russian].
- 22. Welch B.J., Kuschel G.I. // JOM. 2007. 5. P. 50-54.
- Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh [A new method for the synthesis of Al–Sc ligatures in oxide fluoride and fluoride] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
- 24. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Uglerodnyy elektrod dlya elektrokhimicheskikh issledovaniy v kriolit-glinozomnykh rasplavakh pri 700–960°C [Carbon electrode for electrochemical studies in cryolite-alumina melts at 700–960°C] // Electrokhimiya. 2012. 48. № 12. P. 1251–1263. [In Russian].

УДК 544.18

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

© 2020 г. Ю. В. Стулов^{а, *}, В. Г. Кременецкий^а, С. А. Кузнецов^а

^а Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук", Апатиты, Россия

*e-mail: iu.stulov@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2020 г. После доработки 11.07.2020 г. Принята к публикации 23.07.2020 г.

С помощью квантовохимических методов исследован механизм переноса электрона в титансодержащих модельных системах. Расчеты выполнены с помощью квантовохимического пакета Firefly методами теории функционала плотности (DFT). Метод анализа граничных орбиталей (ГО) показал хорошую применимость для исследования переноса электрона в модельной системе $CaTiF_6 + 12CaCl_2$. Найдены структуры, через которые высока вероятность переноса электрона с катода на комплекс титана. В процессе анализа были рассмотрены системы как с более упорядоченным, так и с менее упорядоченным граничных связей Ti-F, которые описывают переходное состояние. Показано, что структура переходного состояния в значительной степени разупорядочена, по сравнению с исходными структурами. Это соответствует реальному состоянию граничного слоя вблизи поверхности электрода. Применение метода ГО позволило с небольшими затратами машинного времени определить строение

переходного состояния комплексной частицы TiF_6^{2-} вблизи поверхности электрода, причем расчетная энергия активации переноса электрона хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, теория функционала плотности, перенос электрона, модельные системы, граничные орбитали, переходное состояние **DOI:** 10.31857/S0235010620060122

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время квантовохимические исследования механизма переноса электрона в солевых расплавах на основе прямого расчета переходного состояния сталкиваются с практически непреодолимыми вычислительными сложностями. Как показывает наш опыт, минимально необходимый состав модельной системы должен содержать помимо электроактивного комплекса не менее 18 молекул электролита типа MX (М – щелочной металл; X – F, Cl) либо 12 молекул типа MX₂ (М – щелочноземельный металл).

Но даже для таких систем прямой поиск переходного состояния требует нереально больших вычислительных затрат. Между тем, имеется подход, позволяющий на качественном уровне дать более детальную оценку возможности электрохимического пе-

реноса электрона в том или ином переходном состоянии. Речь идет об использовании метода граничных орбиталей (ГО) [1–3]. Традиционно этот метод применяется для оценки реакционной способности молекул, но ничто не мешает использовать его и для указанной выше цели. Ранее некоторые возможности метода ГО были проиллюстрированы на основе анализа модельной системы $MgTiF_6 + 12MgCl_2$ [2]. В этой работе учитывалась возможность смешивания близко лежащих приграничных молекулярных орбиталей (MO). При рассмотрении переноса электрона в системе $MgTiF_6 + 12MgCl_2$ было установлено, что для этой системы наиболее перспективными для переноса заряда оказались структуры, у которых длины связей Ti-F были подвергнуты сжатию в результате полносимметричного колебания комплекса титана. Помимо этого параметра в расчетах также варьировалась величина сдвига граничных ионов кальция и хлора относительно референтного состояния. А затем проверялось, допускает ли тип верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) системы после переноса электрона локализацию дополнительного электрона на комплексе в процессе релаксации комплекса при его диффузии в глубину системы [2]. В связи с этим несомненный интерес представляет применение метода граничных орбиталей для поиска переходного состояния в других модельных системах.

Целью данной работы являлось применение метода граничных орбиталей для поиска переходного состояния при переносе заряда в модельной системе CaTiF₆ + 12CaCl₂.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчеты проведены с помощью пакета квантовохимических программ Firefly [4], частично основанного на кодах программы GAMESS(US) [5], методами теории функционала плотности DFT/B3LYP с использованием квазирелятивистского ECP базиса Stuttgart 1997 [6–8].

Поскольку нас интересует состояние системы вблизи поверхности электрода, то с этой целью с одной стороны системы формировалась плоская граница, состоящая из 12-16 ионов кальция и хлора. В общем случае граничные ионы хлора и кальция не находятся в одной плоскости. Величина взаимного смещения этих ионов определена из расчета в модельной системе $C_{96}H_{24}$ + 7CaCl₂, где $C_{96}H_{24}$ – плоский углеродный кластер, имитирующий поверхность катода; атомы водорода замыкают оборванные связи атомов углерода для предотвращения артефактов. После оптимизации этой системы анионы хлора оказались смещены на величину 0.5 Å относительно катионов кальция в сторону, противоположную поверхности углеродного кластера. Направление этого смещения соответствует воздействию электрического поля на граничные ионы. Модельную систему CaTiF₆ + 12CaCl₂ с такой величиной сдвига катионов кальция и анионов хлора считали исходной. Заметим, что добавление углеродного кластера C₉₆H₂₄ к нашей модельной системе CaTiF₆ + 12CaCl₂ потребовало бы существенного увеличения времени расчетов. Однако для качественных выводов вполне достаточно провести анализ системы $CaTiF_6 + 12CaCl_2$. В дальнейших расчетах варьировались следующие параметры: сдвиг ионов от референтного значения (Δd) и величина сжатия связей $Ti-F(\Delta r)$ и для каждых значений Δd и Δr система оптимизировалась. Положительные значения Δd соответствуют сдвигу граничных анионов хлора относительно катионов кальция в сторону оставшейся части системы, а отрицательные величины указывают на противоположное направление смещения граничных анионов хлора (в сторону катода). На все системы такого рода накладывалось электрическое поле напряженностью 10⁹ В/м, имитирующее поле катода [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вероятность переноса электрона с поверхности электрода в исследуемую модельную систему определяется в первую очередь характером нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) и близко лежащих к ней соседних СМО. Экспериментальные данные по стандартным константам скорости переноса заряда (k_s) [10] указывают на мостиковый характер переноса заряда, это означает, что волновая функция НСМО (и близко лежащих к ней СМО) должна быть делокализована между граничными катионами и комплексом. Только в этом случае возможен перенос заряда (ПЗ) на комплекс по мостиковому механизму. Кроме того, в работе [10] установлена линейная зависимость k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов, т. е. влияние природы катиона электролита на величину k_s не имеет активационного характера [10].

Анализ рассматриваемой в данной работе системы $CaTiF_6 + 12CaCl_2$ имеет целый ряд отличий от анализа переноса электрона в модельной системе MgTiF₆ + 12MgCl₂ [2].

Во-первых, для квантовохимического описания катионов кальция в настоящем исследовании используется квазирелятивистский базисный набор Stuttgart 1997 ECP, а в [2] использовался базис Crenbl ECP. Базис Crenbl ECP для Mg имеет остовную часть из 2 электронов и валентную часть из 10 электронов, в то время как остовная часть у базиса Stuttgart 1997 ECP включает в себя 10 электронов, а валентная – 2. Поэтому использование базисного набора Stuttgart 1997 ECP для описания катионов Mg²⁺ приводило к существенному завышению энергий. Тем не менее, наш опыт показывает, что использование базисов семейства Stuttgart предпочтительнее в сравнении с базисом Crenbl, поскольку базисы Stuttgart с достаточной достоверностью описывают волновые функции при рассмотрении процессов переноса электрона.

Другое не менее важное отличие модельной системы $CaTiF_6 + 12CaCl_2$ от системы $MgTiF_6 + 12MgCl_2$ состоит в том, что катионы кальция в отличие от катионов магния имеют свободные 3d-орбитали. Причем 3d-орбитали отделены энергетической щелью в 3-4 кДж/моль от 3s-орбиталей. Следовательно, эти орбитали могут смешиваться, что в свою очередь будет оказывать сильное влияние на перенос электрона в рассматриваемой модельной системе. К тому же ионный радиус кальция значительно больше, чем ионный радиус магния, следовательно, структура граничного слоя ионов и переходного состояния будет иметь существенные отличия от таковой в модельной системе MgTiF_6 + 12MgCl_2.

В исходном состоянии системы CaTiF₆ + $12CaCl_2$ характер HCMO и близко расположенных CMO не допускает возможности переноса электрона. Группа указанных CMO локализована на связях комплекса Ti—F и является результатом взаимодействия *d* и *p* атомных орбиталей (AO) титана и фтора. Тем не менее, комплекс титана отделен от поверхности электрода внешнесферными катионами кальция, которые блокируют доступ лигандов к поверхности катода. В результате перенос электрона в таких структурах невозможен. Варьирование взаимного положения граничных катионов кальция и анионов хлора не оказывает существенного влияния на структуру граничных молекулярных орбиталей. Во всех случаях блок верхних 3MO принадлежит анионам хлора, а в области CMO – до 5 нижних орбиталей остаются локализованными на связях Ti–F. На рис. 1 приведен вид HCMO подобной структуры.

Свободные молекулярные орбитали с заметным вкладом АО ионов кальция и хлора отделены от указанных орбиталей энергетической щелью около 150–200 кДж/моль, что делает невозможным их смешивание с нижележащими СМО. Таким образом, в этом состоянии перенос электрона на титан может протекать только через фтор-лиганды, которые экранированы катионами кальция.



Рис. 1. НСМО в системе CaTiF₆ + 12CaCl₂. Пояснения в тексте.

Очевидным является предположение, что характер HCMO может измениться для некоторой структуры, которая является промежуточной между начальным и конечным состояниями системы. Однако проведенные расчеты опровергли это предположение. В этом состоянии характер HCMO существенно не меняется по сравнению с исходным состоянием (рис. 1). В частности, у структуры, имеющей среднеарифметические длины связей Ti-F между таковыми для начального и конечного состояний, HCMO, как и три орбитали, лежащие выше, локализованы на связях Ti-F. Заметный вклад AO кальция и хлора наблюдается только для CMO, которая расположена на 100 кДж/моль выше HCMO и не может смешиваться с последней. Таким образом, предположение оказывается ошибочным.

Поиск оптимальной структуры переходного состояния для модельной системы $CaTiF_6 + 12CaCl_2$ осуществлялся варьированием сжатия связей Ti–F и сдвигом граничных ионов кальция и хлора. Однако в нашем случае структура переходного состояния существенно отличалась от системы MgTiF₆ + $12MgCl_2$. В табл. 1 приведены примеры некоторых возможных переходных состояний титансодержащих модельных систем. Переходное состояние характеризуется величиной сдвига граничных ионов (в скобках указан сдвиг для дальних от мостикового катиона кальция анионов хлора) и величиной сжатия связи Ti–F.

Анализ электронной структуры исследуемых модельных систем показал, что сдвиг группы ионов, состоящих из 4 ближайших к мостиковому катиону кальция граничных анионов хлора, дестабилизирует свободные орбитали комплекса относительно свободных орбиталей мостикового катиона (структуры 1-3, 5-12 в табл. 1). НСМО также дестабилизируется при сжатии связей комплекса Ti–F (структура 4 в табл. 1). Отметим, при этом, что, несмотря на делокализацию волновой функции НСМО, перенос электрона через структуры 1 и 3 (табл. 1) невозможен вследствие чрезвычайно высокой энергии активации. При уменьшении суммарного сдвига граничных ионов дело-

№ п/п	Δd , Å		Ar Å	Делокализация	E_a ,	
	Ca ²⁺	Cl ⁻	Δ/, / Υ	НСМО	кДж/моль	переное электрона
1	0	0.5	0	Есть	215	Невозможен
2	0.1	0.5	0	Нет	30	Невозможен
3	0.1	0.5	0.05	Есть	100	Невозможен
4	0	0	0.05	Есть	53	Невозможен
5	0.5	0.3(0.5)	0.01	Нет	1	Невозможен
6	0.5	0.3(0.5)	0.02	Нет	2	Невозможен
7	0.5	0.3(0.5)	0.03	Нет	4	Невозможен
8	0.5	0.3(0.5)	0.05	Есть	16	Маловероятен
9	0.5	0.5(0.3)	0.05	Есть	36	Маловероятен
10	0.5	0.5(0.2)	0.05	Есть	24	Вероятен
11	0.5	0.5(0.2)	0.06	Есть	28	Вероятен
12	0.5	0.5(0.1)	0.05	Есть	22	Вероятен

Таблица 1. Характеристики переходного состояния в модельной системе CaTiF₆ + 12CaCl₂

кализация HCMO между комплексом и мостиковым катионом Ca²⁺ практически исчезает, однако, при этом существенно снижается энергия активации (структура 2, табл. 1). Анализ распределения волновых функций HCMO в структурах 4–7 показывает, что искомая структура должна иметь смешанный сдвиг анионов хлора (дальние от мостикового катиона кальция анионы хлора имели меньшие значения сдвига) и сжатие связей Ti–F.

Энергия таких структур (№ 8–12 в табл. 1) близка к энергии исходного состояния, а величины энергии активации находятся в пределах 16–36 кДж/моль, то есть, близки к экспериментальной величине [10]. Структура 10 приведена на рис. 2. Здесь четыре граничных аниона СІ[–], ближайшие к мостиковому кальцию, имеют сдвиг 0.5 Å, а остальные 0.3 Å.

Структуры 8–12 имеют один и тот же тип HCMO (рис. 2*a*), которая делокализована между комплексом титана и мостиковым катионом кальция. Как уже отмечалось ранее, это указывает на высокую вероятность переноса электрона с катода. Следующая по энергии свободная орбиталь (HCMO + 1) расположена на 10–12 кДж/моль выше и имеет тот же характер, что и HCMO. На 14–16 кДж/моль выше, чем HCMO, находится орбиталь (HCMO + 2), которая принадлежит комплексу титана. Эти три орбитали могут смешиваться. Следующая орбиталь HCMO +3 отделена от HCMO щелью 80–83 кДж/моль и не может смешиваться с HCMO.

Другой, не менее важной, характеристикой структуры является тип верхней занятой молекулярной орбитали (B3MO) после переноса электрона в систему (рис. 26). После переноса электрона в модельную систему, в общем случае, существуют три основных типа B3MO для исследуемых модельных систем [11]:

1. ВЗМО полностью локализуется на граничных ионах;

2. ВЗМО делокализована между граничными ионами и комплексом;

3. ВЗМО полностью локализована на комплексе.

В наших расчетах встречались ВЗМО всех перечисленных типов.

В первом случае вероятность захвата электрона комплексом титана очень мала. После диффузии комплекса в глубину расплава электрон остается на граничных ионах и



Рис. 2. Граничные орбитали структуры с $\Delta d = 0.5(0.2)$ Å и $\Delta r = 0.05$ Å: Нижняя свободная молекулярная орбиталь до переноса заряда (*a*) и верхняя занятая молекулярная орбиталь после переноса заряда (*б*). Величина активационного барьера составляет 24 кДж/моль.

затем возвращается на катод. Этот тип B3MO может наблюдаться при недостаточном или чрезмерном сжатии связей Ti–F. Так, например, при $\Delta r \ge 0.1$ Å расчетная энергия активации (E_a) существенно превышает экспериментальную величину, хотя HCMO до ПЗ может иметь делокализованный характер (но с доминированием вклада в волновую функцию от граничных катионов).

Во втором случае существует значительная вероятность переноса электрона на комплекс через мостиковый катион кальция, и вероятность захвата электрона комплексом близка к 100%. Второй тип ВЗМО всегда соответствует такому же типу НСМО до ПЗ, следовательно, в этом случае перенос электрона на комплекс по мостиковому механизму вполне реален. Тем не менее, и в этом случае следует принимать во внимание энергию активации. Если она имеет слишком высокие значения, то перенос электрона через такие конфигурации крайне маловероятен.

Третий случай реализуется, когда HCMO до ПЗ тоже практически полностью локализована на комплексе. В этом случае перенос электрона невозможен, так как непосредственный доступ комплекса к поверхности электрода блокирован внешнесферными катионами.

Тип B3MO после переноса электрона для структур № 8 и 9 (табл. 1) отличается от структур 10–12 (табл. 1). В структурах 8 и 9 B3MO практически полностью локализуется на граничном катионе кальция, и, следовательно, захват электрона комплексом титана маловероятен. Структуры 10–12 имеют B3MO, делокализованную между граничным катионом кальция и комплексом (рис. 26). Тип этой B3MO совпадает с типом HCMO до переноса электрона. Спиновая плотность неспаренного электрона распределена между комплексом и мостиковым катионом в соотношении ~2 : 1, что также указывает на высокую вероятность переноса электрона на комплекс.

Структура 10 после переноса электрона и релаксации представлена на рис. 3. Структуры 11 и 12 имеют аналогичный характер ВЗМО после переноса электрона и релаксации комплекса. Как можно видеть, после релаксации спиновая плотность ВЗМО полностью локализована на комплексе трехвалентного титана. Таким образом,



Рис. 3. ВЗМО структуры 10 системы CaTiF₆ + $12CaCl_2$ после переноса электрона и релаксации.

вероятность переноса электрона в титансодержащих системах через переходные структуры 10–12 (табл. 1) очень высока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод граничных орбиталей показал высокую информативность для исследования переноса электрона в модельной системе $CaTiF_6 + 12CaCl_2$. Варьируя параметры переходного состояния, найдены структуры, с высокой вероятностью переноса электрона с катода на комплекс титана.

Рассмотрены системы как с более упорядоченным, так и с менее упорядоченным граничным слоем. Такой подход позволил выявить диапазоны величин сдвига граничных ионов и сжатия связей Ti—F, которые соответствуют переходному состоянию. Во всех исследованных модельных системах установлено, что структура переходного состояния значительно разупорядочена, в сравнении с исходными структурами. Это соответствует реальному состоянию граничного слоя вблизи поверхности электрода.

Применение метода граничных орбиталей позволило с небольшими затратами машинного времени определить строение переходного состояния комплексной частицы TiF₆²⁻ вблизи поверхности электрода, используя согласование расчетной и экспери-

тг₆ волизи поверхности электрода, используя согласование расчетной и экспериментальной величин энергии активации переноса электрона.

Планируется усовершенствование метода граничных орбиталей для исследования процесса переноса заряда путем перехода от DFT расчетов к многоконфигурационным методам самосогласованного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons // J. Chem. Phys. 1952. 20. P. 722–725.
- 2. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // Russian Metallurgy. 2018. 2018. № 2. P. 118–122. https://doi.org/10.1134/S0036029518020118

- 3. Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. // Russ. J. Electrochem. 2018. **54**. № 9. P. 676–682. https://doi.org/10.1134/S1023193518090069
- Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0. Available at: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. The general atomic and molecular electronic structure system // J. Comp. Chem. 1993. 14. P. 1347–1363.
- Feller D.J. The role of databases in support of computational chemistry calculations // J. Comp. Chem. 1996. 17. P. 1571–1586.
- Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun, L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis set exchange: a community database for computational sciences // J. Chem. Inf. Model. 2007. 47. P. 1045–1052.
- Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Theresa L. Windus A. New basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community // J. Chem. Inf. Model. 2019. 59. № 11. P. 4814–4820.
- 9. Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. Ellis Horwood. London 1994.
- 10. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Influence of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in a chloride–fluoride melt // Russian metallurgy. 2017. 2017. № 2. P. 100–105.
- 11. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. // Dokl. Phys. Chem. 2017. **475**. № 1. P. 122–125. https://doi.org/10.1134/S001250161707003X

ANALYSIS OF THE ELECTRON TRANSFER MECHANISM BY QUANTUM-CHEMICAL METHODS IN TITANIUM-CONTAINING MODEL SYSTEMS

Yu. V. Stulov¹, V. G. Kremenetsky¹, S. A. Kuznetsov¹

¹Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

The electron transfer mechanism in titanium-containing model systems was investigated by quantum-chemical methods. The calculations were performed using the Firefly quantum-chemical package by methods of the density functional theory (DFT). The method of frontier molecular orbitals (FMO) has shown a good applicability for studying electron transfer in the CaTiF₆ + 12CaCl₂ model system. Structures with the high probability of the electron transfer from the cathode to the titanium complex were found. The analysis of systems both with a high-ordered and a low-ordered boundary layer was considered. Such an approach made it possible to reveal the values of the ions boundary shift and compression of the Ti–F bonds, which describe the transition state. It was shown that the structure of the transition state is disordered compared with the initial structures. The structure of the FMO method made it possible with a small amount of computer time to determine the structure of

the transition state of the TiF_6^{2-} complex near the electrode surface. The calculated activation energy of the electron transfer was in a good agreement with experimentally determined value.

Keywords: quantum-chemical calculations, density functional theory, electron transfer, model systems, frontier orbitals, transition state

REFERENCES

- Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons // J. Chem. Phys. 1952. 20. P. 722–725.
- 2. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // Russian Metallurgy. 2018. 2018. № 2. P. 118–122. https://doi.org/10.1134/S0036029518020118
- 3. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // Russ. J. Electrochem. 2018. **54**. № 9. P. 676–682. https://doi.org/10.1134/S1023193518090069

- Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0. Available at: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., The general atomic and molecular electronic structure system // J. Comp. Chem. 1993. 14. P. 1347–1363.
- Feller D.J. The role of databases in support of computational chemistry calculations // J. Comp. Chem. 1996. 17. P. 1571–1586.
- Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun, L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis set exchange: a community database for computational sciences // J. Chem. Inf. Model. 2007. 47. P. 1045–1052.
- Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Theresa L. Windus A. New basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community // J. Chem. Inf. Model. 2019. 59. № 11. P. 4814–4820.
- 9. Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. Ellis Horwood. London 1994.
- 10. Vetrova D.A., Kuznetsov S. A. Influence of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in a chloride–fluoride melt // Russian metallurgy. 2017. 2017. № 2. P. 100–105.
- 11. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. // Dokl. Phys. Chem. 2017. **475**. № 1. P. 122–125. https://doi.org/10.1134/S001250161707003X

УДК 536:669.168

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА ИЗ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ Cr₂O₃-FeO-CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃

© 2020 г. В. А. Салина^{а, *}, В. И. Жучков^а, А. В. Сычев^а

^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: valentina salina@mail.ru

> Поступила в редакцию 14.07.2020 г. После доработки 19.07.2020 г. Принята к публикации 22.07.2020 г.

В статье приведены результаты термодинамического моделирования карботермического процесса восстановления хрома из оксидной системы Cr₂O₃-FeO-CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ в интервале температур (*T*) 1673-1973 К с шагом 50 К при общем давлении в системе 0.1 МПа и количестве азота 2.24 м³. В качестве оксидной системы использовали составы хромовой руды, мас. %: 38 Cr₂O₃; 11.1 FeO; 0.17 CaO; 15 SiO₂; 29.7 MgO; 6 Al₂O₃ и шлака феррохрома низкоуглеродистого (ФХНУ), мас. %: 13 Cr₂O₃; 4 FeO; 41.6 CaO; 21.2 SiO₂; 12.8 MgO; 7.4 Al₂O₃, добавляемого к руде в количестве 0; 5; 10; 20%. В качестве восстановителя использовали углерод, расход которого увеличен на 10% от стехиометрии на восстановление Fe и Cr и на 8% от массы металла для образования карбидов железа, хрома и кремния. Термодинамическое моделирование осуществлено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu, Финляндия). В базу данных введены термодинамические данные соединения CrO(II), уточнены существующие в базе данных термохимические характеристики соединений: CaCr₂O₄, SiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Fe₃C, Al₄C₃. Результаты термодинамического моделирования показали, что повышение температуры процесса с 1673 до 1973 К увеличивает степень восстановления хрома (η_{Cr}) при различном содержании шлака в системе. Увеличение содержания шлака в системе с 0 до 20% уменьшает η_{Cr} с 94.8 до 94% при температуре 1973 К. Наибольшее значение степени восстановления хрома характерно для состава системы с 0% шлака. Химический состав металла при температуре 1973 К и 0% шлака, мас. %: 65.6 Cr; 22.7 Fe; 0.26 Si; 11.5 C. Результаты термодинамического моделирования могут быть использованы при разработке технологии получения хромсодержащего сплава с вовлечением в металлургический передел шлака феррохрома низкоуглеродистого.

Ключевые слова: оксидная система, карботермический процесс, термодинамическое моделирование, температура, степень восстановления хрома, химический состав металла

DOI: 10.31857/S0235010620060110

ВВЕДЕНИЕ

Переработка техногенных отходов металлургического производства является актуальной задачей во всем мире. Отходами металлургического производства, в том числе ферросплавного, являются шлаки, пыль и шламы газоочистных сооружений. Объемы образования отходов зависят от применяемых шихтовых материалов и технологии производства [1, 2]. В настоящее время в России в шлаковых отвалах накоплено более 300 млн т шлаков сталеплавильного, литейного и ферросплавного производств, которые подлежат переработке [3–6]. На ферросплавных предприятиях при объеме выплавки ~2 млн т всех видов ферросплавов образуется ~1 млн т шлаков и ~130 тыс т пылей и шламов [7].

Шлаки производства высокоуглеродистого феррохрома высокопрочные и применяются в виде щебня в дорожном строительстве, а шлаки низко- и среднеуглеродистого феррохрома при остывании рассыпаются в порошок фракции <0.1 мм из-за образования двухкальциевого силиката ($2CaO \cdot SiO_2$). После магнитной сепарации они складируются на отвалах либо используются в виде различных добавок [8].

В литературе приведены данные о прогнозировании фазового состава шлаков и их стабилизации [8, 9], термодинамическом моделировании процесса восстановления элементов [10], применении хромсодержащих шлаков в металлургическом переделе с последующим получением товарного продукта [11–15].

Термодинамическое моделирование равновесного охлаждения шлаков внепечной обработки стали с применением ПК FactSage, проведенное авторами работы [8], показало возможность прогнозирования фазового состава шлаков. Анализ полученных данных позволил определить необходимый для стабилизации расход борсодержащей добавки в зависимости от состава шлака. Стабилизация в этом случае связана с замещением силикатных ионных групп на боратные, в результате чего затрудняется диффузия атомов и ионов, участвующих в полиморфном превращении.

В работе [9] показано применение боратной добавки для стабилизации высокотемпературной полиморфной фазы хромсодержащих шлаков при производстве нержавеющей стали, путем формирования твердого раствора с $2CaO \cdot SiO_2$. Результаты показали, что только определенная доля присаженного бората образует твердый раствор с $2CaO \cdot SiO_2$, а основная часть обнаружена в фазе кальциевого боратосиликата.

В работе [10] изучен процесс карботермического восстановления элементов системы Fe–Cr–O и термодинамически определены возможные продукты процесса восстановления. Установлено, что при высоких температурах и низких соотношениях $n_{\rm C}$: $n_{\rm O}$ (исходное молярное отношение C к O в образце) образуется больше раствора Fe–Cr–C и меньше остаточного содержания углерода. Карбиды металлов образуются на начальной стадии процесса восстановления, а раствор Fe–Cr–C образуется, когда степень восстановления достаточно высокая.

Авторами работы [11] разработана технология получения прочных комплексных хромовых окатышей с заданными физико-химическими характеристиками для выплавки в электродуговых печах хромовых ферросплавов. В качестве шихтовых материалов использовали мелкодисперсный хромовый концентрат Донского ГОКа (>50% Cr₂O₃), шлаки рафинированного феррохрома, железистую (~10% Fe и 60% SiO₂) и/или высокожелезистую (~25% Fe и 25% SiO₂) диатомитовую руду Муголжарской группы месторождений и кокс АО "Сары-Арка" с последующим окатыванием и спеканием. Состав шихты с 3% кокса для получения неметаллизированных окатышей позволяет снизить температуру обжига окатышей с 1350 до 1200°С, причем без существенного изменения аппаратурно-технологического оформления процесса обжига. Химический состав полученных окатышей, мас. %: 44 Сг₂O₃; 6.08 Al₂O₃; 18.65 SiO₂; 12.48 FeO; 1.57 CaO; 9.95 MgO; 7.27 остальное. Средняя прочность при температуре обжига окатышей, H/окатыш: 1323 K - 2893; 1373 K - 3971,7; 1423 K - 4511,1; 1473 K -5325. В работе [12] пыль газоочистки от производства хромовых ферросплавов (20-43% Сг₂О₃) применяли в качестве добавки при получении обожженных хромовых окатышей.

Авторами работы [13] разработана технология получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием до 30-70% в навеске шихтовых материалов антрацита ($P^d - 0.016\%$, $S^d - 0.15\%$) в качестве частичной замены традиционного кокса. Шихто-

№ материала	Cr ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
1	38	11.1	0.17	15	29.7	6
2	13	4	41.6	21.2	12.8	7.4

Таблица 1. Химический состав исходных материалов, мас. %

вые материалы: хромовая руда, металлоконцентрат, шлак ферросилиция, хромовые отходы, отсевы кварцита, хромовые брикеты. Коэффициент извлечения хрома составил 84.4% при использовании в качестве восстановителя кокса и антрацита (30–50% на колошу) и 84.7% при применении кокса и угля.

В работах [16, 17] изучено влияние основности шлака и количества восстановителя на степень восстановления хрома системы Cr_2O_3 —FeO—Al₂O₃—SiO₂—MgO—CaO—P₂O₅ с применением ПК HSC 6.12 Chemistry при температуре 1973 К. В качестве исходной системы использовали состав хромовой руды, содержащей 40% Cr_2O_3 ; восстановитель — ферросиликоникель. Определены оптимальная основность шлака (CaO)/(SiO₂) и расход кремния-восстановителя, при которых степень восстановления хрома составила 95.1%.

Одним из способов утилизации шлаков и пылей производства ферро- и силикохрома является их добавка при выплавке. Процесс такого использования шлаков изучен недостаточно. В связи с этим нами проведено термодинамическое моделирование карботермического процесса восстановления хрома из состава смеси хромовой руды и шлака феррохрома низкоуглеродистого (ФХНУ).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Целью настоящей работы является определение степени восстановления хрома (η_{Cr}) от температуры (*T*) и рационального расхода шлака ФХНУ методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование процесса восстановления хрома из оксидной системы Cr₂O₃-FeO-CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ с применением в качестве восстановителя углерода проведено по следующим вариантам:

1) изучение влияния температуры процесса 1673—1973 К на степень восстановления хрома из смеси хромовой руды и шлака ФХНУ;

2) определение влияния количества шлака ФХНУ (0; 5; 10; 20%) на степень восстановления хрома при температуре 1973 К.

Химический состав материалов оксидных систем приведен в табл. 1. Состав материала 1 соответствует хромовой руде, состав 2 – шлаку ФХНУ.

В качестве восстановителя использовали углерод, расход которого увеличен на 10% от стехиометрически необходимого на полное восстановление железа и хрома и на 8% от массы металла для образования карбидов железа, хрома и кремния, что соответствует реальным условиям получения углеродистого феррохрома.

Для проведения термодинамического моделирования использовали программный комплекс (ПК) HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu, и основанный на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [18]. Равновесный состав многокомпонентной оксидной системы Cr_2O_3 –FeO–CaO–SiO₂– MgO–Al₂O₃ определен с применением подпрограммы "Equilibrium Compositions". Исходные параметры для проведения термодинамического моделирования: интервал температур 1673–1973 К с шагом 50 К, общее давление 0.1 МПа, количество N_2 2.24 м³. В базу данных ПК HSC Chemistry 6.12 введены термодинамические характеристики



Рис. 1. Изменение степени восстановления хрома (η_{Cr}) от температуры (*T*) при содержании 0; 5; 10; 20% шлака.

оксида хрома CrO(II), уточнены термохимические характеристики, существующие в базе соединений: CaCr₂O₄, Fe₃C, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, SiC, Al₄C₃ [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления хрома из многокомпонентной оксидной системы Cr₂O₃—FeO—CaO—SiO₂—MgO—Al₂O₃ с применением в качестве восстановителя углерода представлены в виде следующих графических зависимостей:

1) изменение степени восстановления хрома от температуры (1673–1973 К) при содержании 0; 5; 10; 20% шлака ФХНУ (рис. 1);

2) изменение степени восстановления хрома от количества шлака ФХНУ при температуре 1973 К (рис. 2).

На рис. 1 показано изменение степени восстановления хрома от температуры. Повышение температуры процесса с 1673 до 1973 К увеличивает степень восстановления хрома при различном содержании шлака ФХНУ в составе системы. Это связано с тем, что повышение температуры процесса увеличивает реакционную способность углерода, как элемента-восстановителя, что способствует образованию карбидов железа и хрома, которые затем выступают в качестве носителей углерода. Это приводит к дальнейшему восстановлению оксидов железа и хрома. Восстановление хрома в смеси Cr_2O_3-C-Fe наблюдается уже при 1373 К, тогда как без железа хром при указанной температуре не восстановления хрома увеличилась на 9.2% для системы без шлака ФХНУ, на 9.5; 9.7 и 10.3% для систем с 5; 10 и 20% шлака соответственно. Наибольшее повышение степени восстановления хрома отмечено в интервале температур с 1673 до 1773 К, а наименьшее – с 1873 до 1973 К. Самая высокая степень восстановления хрома отмечена при температуре 1973 К для всех систем.



Рис. 2. Изменение степени восстановления хрома (η_{Cr}) от количества шлака при температуре 1973 К.

На рис. 2 показано изменение степени восстановления хрома от количества шлака в составе системы при температуре 1973 К. Повышение количества шлака с 0 до 20% уменьшает степень восстановления хрома с 94.8 до 94%. Это связано с уменьшением суммарного содержания Cr_2O_3 в системе при вводе шлака (с 38 до 33% Cr_2O_3 при 20% шлака). При содержании 5% шлака в системе степень восстановления хрома составила 94.6% при температуре 1973 К.

В табл. 2 приведен химический состав металла, образующегося при температуре 1973 К.

При повышении количества шлака с 0 до 20% в составе шихты химический состав металла изменяется незначительно. Так, содержание хрома уменьшается с 65.6 до 65.3%, кремния – с 0.26 до 0.16%, а железа – увеличивается с 22.7 до 23.0%.

Термодинамический расчет показал возможность использования до 20% шлака ФХНУ при производстве высокоуглеродистого феррохрома без значительного снижения извлечения хрома в металл и изменения его химического состава.

Элемент	Количество шлака, %				
	0	5	10	20	
Cr	65.6	65.5	65.3	65.3	
Fe	22.7	22.7	23.0	23.0	
Si	0.26	0.22	0.20	0.16	
С	11.5	11.5	11.6	11.5	

Таблица 2. Химический состав металла, мас. %

выводы

Результаты термодинамического моделирования карботермического процесса восстановления хрома из многокомпонентной оксидной системы Cr₂O₃-FeO-CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ при содержании 0; 5; 10 и 20% шлака низкоуглеродистого феррохрома в составе шихты показали, что повышение температуры процесса с 1673 до 1973 К незначительно увеличивает степень восстановления хрома при различном содержании шлака в составе шихты. Наибольшее значение степени восстановления хрома характерно для состава системы с 0% шлака. Увеличение количества шлака с 0 до 20% незначительно понижает степень восстановления хрома (с 94.8 до 94%) и изменяет состав образующегося металла. Результаты термодинамического моделирования могут быть использованы при разработке технологии получения хромсодержащего сплава с вовлечением в металлургический передел шлака ФХНУ.

Авторы выражают благодарность за помощь заведующему лаборатории "Бор" Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, д.т.н., профессору А.А. Акбердину.

Работа выполнена при поддержки гранта РФФИ № 18-29-24027.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия. 1985.
- 2. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия. 1988.
- 3. Смирнов Л.А., Леонтьев Л.И., Сорокин Ю.В. Переработка и использование техногенных отходов металлургического производства // Тр. Междунар. конгресса "Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов". Екатеринбург. 2012. C. 15–19.
- 4. Косырев К.Л., Паршин В.М., Фоменко А.П. Предпосылка и концепция создания энергометаллургических комплексов для переработки техногенных отходов // Тр. Междунар. конгресса "Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов". Екатеринбург. 2012. С. 41-46.
- 5. Карпенко Н.И., Ярмаковский В.Н., Школьник Я.Ш. Состояние и перспективы использования продуктов переработки техногенных образований в строительной индустрии // Тр. Междунар. конгресса "Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов". Екатеринбург. 2012. С. 49-56.
- 6. Государственный доклад "О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 г.". Дата обращения 17.03.2020. http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyan ii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2016_/. 7. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Sychev A.V. Russian Metallurgy. 2020. 6. P. 662–666.
- https://doi.org/10.1134/S003602952006018X
- 8. Кушнерев И.В., Оржех М.Б., Либанов Б.Б., Коротеев С.А., Платонов А.А., Плюхин В.В. Стабилизация шлаков внепечной обработки стали от силикатного распада // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 44.
- 9. Durinck D., Arnout S., Mertens G., Boydens E., Jones P.T., Elsen J., Blanpain B., Wollants P. // J. Amer. Ceramic Soc. 2008. 91. № 2. P. 548–554. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02147.x
- 10. Zhang Yang-ling, Liu Yang, Wei Wen-jie. // International J. Minerals, Metallurgy and Materials. 2013. 20. № 10. P. 931-940. https://doi.org/10.1007/s12613-013-0817-1
- 11. Bondarenko I.V., Tastanov E.A. // Metallurgist. 2019. 62. № 11-12. P. 1213-1218. https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0
- 12. Beukes J.P., Dawson N.F., Van Zyl P.G. Theoretical and practical aspects of Cr (VI) in the South African ferrochrome industry // Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress. Sustainable Future. Helsinki. 2010. 1. P. 53-62.
- 13. Kaliakparov A.G., Baltabaev S.R., Strakhov V.M., Mukhtar A.A. // Metallurgist. 2017. 61. No 9-10. P. 765-769.
 - https://doi.org/10.1007/s11015-018-0561-x
- 14. Жучков В.И., Сычев А.В., Заякин О.В., Леонтьев Л.И. Использование техногенных отходов ферросплавного производства // Тр. Междунар. конгресса "Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований "Техноген-2019". Екатеринбург. 2019. С. 96-99.

- 15. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Смирнов Л.А., Щербаков Е.Н. Существующие способы переработки и направления использования ферросплавных шлаков // Сб. трудов научнопрактической конференции "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: "Ферросплавы". Екатеринбург. 2018. С. 346–350.
- 16. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. // Russian Metallurgy. 2019. № 2. P. 162–164. https://doi.org/10.1134/S003602951902023X
- Салина В.А., Жучков В.И., Заякин О.В. Изучение силикотермического способа получения комплексных никельхромсодержащих ферросплавов методом термодинамического моделирования // Наука и техника Казахстана. 2017. № 3–4. С. 85–90.
- Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
- 19. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: Академия наук СССР. 1979.
- 20. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. // Steel in Translation. 2013. **43**. № 6. P. 379–382. https://doi.org/10.3103/S096709121306017X

THERMODYNAMIC SIMULATION OF THE CARBOTHERMAL PROCESS OF CHROME REDUCTION FROM THE Cr₂O₃-FeO-CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ OXIDE SYSTEM

V. A. Salina¹, V. I. Zhuchkov¹, A. V. Sychev¹

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

The results of thermodynamic simulation of the carbothermal process of chromium reduction from the Cr₂O₃-FeO-CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ oxide system in the temperature range (T) 1673-1973 K after 50 K at total system pressure of 0.1 MPa and the amount of 2.24 m³ N₂ are given in this article. The compositions of chromium ore, wt %: 38 Cr₂O₃; 11.1 FeO; 0.17 CaO; 15 SiO₂; 29.7 MgO; 6 Al₂O₃ and slag of low carbon ferrochrome (LC FeCr), wt %: 13 Cr₂O₃; 4 FeO; 41.6 CaO; 21.2 SiO₂; 12.8 MgO; 7.4 Al₂O₃ added to the ore in an amount of 0; 5; 10; 20% was used as the oxide system. Carbon was used as a reducing agent, the amount of which was increased by 10% for the quantity stoichiometrically required for the reduction of Fe and Cr and by 8% by mass of the metal for the formation iron, chromium, and silicon carbides. Thermodynamic simulation was performed using the HSC Chemistry 6.12 software package developed from Outokumpu, Finland. Thermodynamic data of the CrO(II) compound were entered into the software package database. The thermodynamic characteristics of the CaCr₂O₄, SiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Fe₃C, Al₄C₃ available in the database were specified. The results of thermodynamic simulation were showed that the increase in the process temperature from 1673 to 1973 K increase the degree of chromium reduction (η_{Cr}) at different slag contents in the composition of the system. The increase in the slag content in the system from 0 to 20% decreases η_{Cr} from 94.8 to 94% at the temperature 1973 K. The highest value the degree of chromium reduction was obtained for the composition of the system with 0% slag. The chemical composition of the metal at the temperature 1973 K and with out slag is, wt %: 65.6 Cr; 22.7 Fe; 0.26 Si; 11.5 C. The thermodynamic simulation results can be used to development the technology for producing a chromium-containing alloy using slag of low carbon ferrochrome in the metallurgical conversion.

Keywords: oxide system, carbothermal process, thermodynamic simulation, temperature, degree of chromium reduction, chemical composition of the metal

REFERENCES

- 1. Ryss M.A. Proizvodstvo ferrosplavov [Production of ferroalloys]. M.: Metallurgiya. 1985. [In Russian].
- 2. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology for the production of ferroalloys]. M.: Metallurgiya. 1988. [In Russian].
- Smirnov L.A., Leont'ev L.I., Sorokin Yu.V. Pererabotka i ispol'zovanie tekhnogennyh othodov metallurgicheskogo proizvodstva [Processing and using of industrial wastes of metallurgical pro-

duction] // Tr. Mezhdunar. kongressa "Fundamental'nye osnovy tekhnologij pererabotki i utilizacii tekhnogennyh othodov". Yekaterinburg. 2012. P. 15–19. [In Russian].

- 4. Kosyrev K.L., Parshin V.M., Fomenko A.P. Predposylka i koncepciya sozdaniya energometallurgicheskih kompleksov dlya pererabotki tekhnogennyh othodov [The premise and concept of creating energometallurgical complexes for the processing of industrial waste] // Tr. Mezhdunar. kongressa "Fundamental'nye osnovy tekhnologij pererabotki i utilizacii tekhnogennyh othodov". Yekaterinburg. 2012. P. 41–46. [In Russian].
- Karpenko N.I., Yarmakovskij V.N., Shkol'nik Ya.Sh. Sostoyanie i perspektivy ispol'zovaniya produktov pererabotki tekhnogennyh obrazovanij v stroitel'noj industrii [The state and prospects of using products of the processing of technogenic formations in the construction industry] // Tr. Mezhdunar. kongressa "Fundamental'nye osnovy tekhnologij pererabotki i utilizacii tekhnogennyh othodov". Ekaterinburg. 2012. P. 49–56. [In Russian].
- 6. Gosudarstvennyj doklad "O sostoyanii i ob ohrane okruzhayushchej sredy Rossijskoj Federacii v 2015 godu" [About the state and environmental protection of the RussianFederation in 2015]. Date of treatment 03.17.2020. http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayush-chey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzha yushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2016_/ [In Russian].
- Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Sychev A.V. // Russian Metallurgy. 2020. 6. P. 662–666. https://doi.org/10.1134/S003602952006018X
- Kushnerev I.V., Orzhekh M.B., Libanov B.B., Koroteev S.A., Platonov A.A., Plyuhin V.V. Stabilizaciya shlakov vnepechnoj obrabotki stali ot silikatnogo raspada [Stabilization of slag of furnace treatment of steel from silicate decomposition] // Novye ogneupory. 2018. № 4. P. 44. [In Russian].
- 9. Durinck D., Arnout S., Mertens G., Boydens E., Jones P.T., Elsen J., Blanpain B., Wollants P. // J. Amer. Ceramic Soc. 2008. 91. № 2. P. 548–554. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02147.x
- Zhang Yang-ling, Liu Yang, Wei Wen-jie. // International J. Minerals, Metallurgy and Materials. 2013. 20. № 10. P. 931–940. https://doi.org/10.1007/s12613-013-0817-1
- 11. Bondarenko I.V., Tastanov E.A. // Metallurgist. 2019. **62**. № 11–12. P. 1213–1218. https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0
- 12. Beukes J.P., Dawson N.F., Van Zyl P.G. Theoretical and practical aspects of Cr(VI) in the South African ferrochrome industry // Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress. Sustainable Future. Helsinki. 2010. 1. P. 53–62.
- Kaliakparov A.G., Baltabaev S.R., Strakhov V.M., Mukhtar A.A. // Metallurgist. 2017. 61. № 9– 10. P. 765–769. https://doi.org/10.1007/s11015-018-0561-x
- Zhuchkov V.I., Sychev A.V., Zayakin O.V., Leont'ev L.I. Ispol'zovanie tekhnogennyh othodov ferrosplavnogo proizvodstva [The using of industrial waste of ferroalloy production] // Tr. Mezhdunar. kongressa "Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki processov pererabotki i utilizacii tekhnogennyh obrazovanij "Tekhnogen-2019". Yekaterinburg. 2019. P. 96–99. [In Russian].
- 15. Demin B.L., Sorokin Yu.V., Smirnov L.A., Shcherbakov E.N. Sushchestvuyushchie sposoby pererabotki i napravleniya ispol'zovaniya ferrosplavnyh shlakov [Existing processing methods and directions using of ferroalloy slags] // Sb. trudov nauchno-prakticheskoj konferencii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennyh fundamental'nyh issledovanij i NIOKR: "Ferrosplavy". Yekaterinburg. 2018. P. 346–350. [In Russian].
- 16. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. // Russian Metallurgy. 2019. № 2. P. 162–164. https://doi.org/10.1134/S003602951902023X
- 17. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Izuchenie silikotermicheskogo sposoba polucheniya kompleksnyh nikel'hromsoderzhashchih ferrosplavov metodom termodinamicheskogo modelirovaniya [Study of a silicothermic method of complex nickel chromium-containing ferroalloys production by thermodynamic modeling method] // Nauka i tekhnika Kazahstana. 2017. № 3–4. P. 85–90. [In Russian].
- 18. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
- 19. Glushko V.P. Termicheskie konstanty veshchestv [Thermal constants of substances]. M.: Akademiya nauk SSSR. 1979. [In Russian].
- 20. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. // Steel in Translation. 2013. **43**. № 6. P. 379–382. https://doi.org/10.3103/S096709121306017X

УДК 541.13+11:541.136/.136.88:544.653.3:546.654'73'34'21:537.311.322

РАСПЛАВ-КАРБОНАТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КАТОДЫ НА ОСНОВЕ LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃

© 2020 г. М. А. Звёздкин^{*a*}, М. А. Конопелько^{*a*}, *, И. В. Звездкина^{*a*}, А. С. Толкачева^{*a*}, А. Е. Язев^{*a*}, А. А. Панкратов^{*a*}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: m.konopelko@inbox.ru

> Поступила в редакцию 07.07.2020 г. После доработки 19.07.2020 г. Принята к публикации 24.07.2020 г.

Исследован новый катодный материал на основе LaLi0.15Co0.125Fe0.725O3 для топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом. Установлено, что морфология порошков оксида, синтезированного по твердофазной технологии из оксидов и карбонатов исходных компонентов, имеет вид гладких пластин, что не благоприятно для формирования эффективной пористой структуры газодиффузионного электрода. Показано, что морфология порошков может быть улучшена механической обработкой в одну стадию в планетарной мельнице. Подобран режим обработки, позволяющий получить порошки с требуемым бимодальным распределением гранулометрического состава. Исследовано влияние режима обработки катодного порошка на электрохимическую активность пористого газодиффузионного электрода. Исследовано влияние анодной лиофильной добавки Al₂O₃ на вольтамперные характеристики топливных ячеек с новым катодным материалом. Определенные оптимальные степени заполнения ячейки электролитом для всех комбинаций катодных и анодных материалов расположены в достаточно узком диапазоне 1.12-1.18. Удельная мощность топливной ячейки с лучшим образцом газодиффузионного катода из $LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O_3$ составила 154 мВт/см² при токе 225 мА/см², что хуже характеристик традиционного катодного материала из NiO 210 мВт/см². Поскольку определенные ранее токи обмена на плотных полностью погруженных электродах были выше для LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃, чем для NiO, сделан вывод, что морфология новых газодиффузионные электродов требует дополнительной оптимизации.

Ключевые слова: карбонатный расплав, топливный элемент, перовскит, феррит лантана, восстановление кислорода, электрохимическая активность, газодиффузионный электрод

DOI: 10.31857/S0235010620060146

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы карбонатов щелочных металлов обладают высокой химической и термической устойчивостью, низким давлением паров и высокой электропроводностью. Кроме того, невысокая цена исходных материалов, а также минимальные риски для человека и окружающей среды обуславливают практический интерес к этим расплавам. В настоящее время исследуется возможность применения карбонатных расплавов в качестве рабочего тела в накопителях тепловой энергии и в качестве теплоносителей [1], в технологиях переработки ядерного топлива [2], в гомогенном катализе [3], для электролитического получения CO [4] и H_2 [5]. Наиболее разработанной и применяемой технологией, использующей карбонатные расплавы, остается технология топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) [6].

Относительно высокая рабочая температура 500–700°С в сочетание с высокой коррозионной активностью карбонатных расплавов предъявляют высокие требования к коррозионной устойчивости конструкционных и функциональных материалов. Согласно накопленному опыту, традиционный катодный материал РКТЭ NiO может обеспечить требуемый ресурс работы 40000 ч при рабочем давление 1 атм. Однако при повышении давления возрастает растворимость катодного материала и ускоряется деградация катода, которая является определяющим фактором, ограничивающим ресурс работы РКТЭ [7]. Между тем, повышение рабочего давления является перспективным путем повышения эффективности топливного элемента [8]. Поиск новых катодных материалов актуален с точки зрения повышения эффективности и расширения области применения электрохимических устройств с расплавленным карбонатным электролитом.

В качестве альтернативны традиционному оксиду никеля наибольшее внимание получили оксиды LiCoO₂ [9, 10], LiNiO₂ [11], ряд перовскитов на основе кобальтитов редкоземельных элементов [12, 13], которые рассматривались и как самостоятельные катодные материалы и как добавки к NiO. Лучшие результаты с точки зрения электрохимической активности были достигнуты при использовании катодных материалов с высоким содержанием кобальта. Однако кобальт является достаточно дорогим и дефицитным металлом. Поэтому представляет интерес разработка катодных материалов либо совсем не содержащих кобальта, либо с минимальным его содержанием. В проведенном исследовании в качестве нового катодного материала предложен допированный феррит лантана состава LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃. Данный материал обладает достаточной электропроводностью и электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода. Однако для эффективной работы катода РКТЭ также требуется разработка метода изготовления пористых газодиффузионных электродов, обладающих как большой площадью электроактивной поверхности, так и достаточным объемом газовых пор. То есть необходимо добиваться бимодального распределения порового пространства по размерам пор. В случае NiO такая бимодальная структура образуется естественным образом при изготовлении катодов из порошков металлического никеля – газовые поры формируются исходными гранулами порошка, а микропоры образуются при окислении никеля до NiO. В случае катодов, изготавливаемых из оксидов, формирование оптимальной бимодальной морфологии требует дополнительных усилий.

Представленная работа посвящена разработке метода изготовления эффективных пористых газодиффузионных катодов из нового оксидного материала LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃, определению оптимальных операционных параметров топливных ячеек и подбору оптимальной концентрации анодной лиофильной добавки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Изготовление электродов и матричного электролита

Твердофазный синтез катодного материала осуществляли из исходных реактивов: Li_2CO_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 квалификации "х. ч.", предварительно просушенных в течение 24 часов при температуре 400°С и La_2O_3 , высушенного при 1000°С.

Гомогенизацию навесок производили в дистиллированной воде в шаровой мельнице. Полученную порошковую смесь синтезировали в корундовом тигле по следующему температурному режиму: нагрев до 1200°С в течение 480 мин, выдержка 480 мин и охлаждение 480 мин. Фазовый состав образца аттестовали методом рентгеновской дифракции с помощью "Rigaku DMAX-2200/PC" в Cu K_{α} -излучении. Анализ полученных результатов, согласно базе данных ICSD (2017), показал, что образец является однофазным и обладает структурой орторомбического LaFeO₃.

Для изготовления катодов синтезированный оксид измельчали в планетарной мельнице в среде этилового спирта в течение 20, 40, 60 и 80 мин при скорости вращения барабана 300 об./мин. Анализ гранулометрического состава проводили методом статического рассеяния света с помощью лазерного анализатора "Analysette-22 Nano-Tec plus". Морфологию поверхности катода изучали методом растровой электронной микроскопии на приборе "Tescan Mira 3 LMU".

Пластины газодиффузионных электродов и матричного электролита изготавливали методом холодного вальцевания с органическим связующим. Катодные электродные пластины формировали из порошковой смеси размолотого LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ и поливинилбутираля в соотношении 90/10 мас. %, в качестве растворителя использовали смесь этилового спирта и дибутилфталата в соотношении 98/2 об. %. Толщина полученных электродов была 0.5 мм, пористость после удаления органического связующего составляла 43–46%. Для сравнения характеристик нового катодного материала был изготовлен референсный NiO катод толщиной 0.5 мм и пористостью после отжига 47% из смеси порошков металлического никеля и его солей марок "ПНК"/"ПНЭ"/NiCO₃/NiC₂O₄ = 32/48/10/10 мас. % соответственно.

В качестве исходных материалов для изготовления анодных пластин использовали порошки никеля марки "ПНК"/"ПНЭ"/NiC₂O₄, смешанных в соотношении 60/30/10 мас. % Для введения оксида алюминия в состав материала анода до 3.0 мас. % с шагом 0.5 мас. % анодные пластины пропитывали водно-спиртовым раствором Al(NO₃)₃ · 9H₂O соответствующей концентрации. Анодные электродные пластины формировали аналогично катодным толщиной 0.45 мм. Пористость анодов после отжига для удаления органического связующего составила от 60 до 68%.

В качестве загустителя матричного электролита использовали γ-LiAlO₂. Порошок предварительно подвергали помолу в среде этилового спирта в течение 40 мин в планетарной мельнице со скоростью вращения барабана 360 об./мин. Пластины электролита толщиной 0.25 мм изготавливали из порошковой смеси с поливинилбутиралем в соотношении 75/25 мас. %, в качестве растворителя использовали смесь этилового спирта и дибутилфталата в соотношении 90/10 об. %.

2. Электрохимический эксперимент

Электрохимические исследования проводили в планарной топливной ячейке, представленной в разрезе на рис. 1. Исследуемые электроды, площадью 17 см² каждый, имели кольцеобразную форму, и были размещены в соответствующие коллекторы с газораспределительными каналами глубиной и шириной 2 мм. Коллекторы разделялись двумя матричными пластинами и фиксировались между собой с помощью прижимного устройства. Электродом сравнения служила серебряная проволока в корундовом чехле. В качестве электролита использовалась эвтектическая смесь $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$, содержавшая 0.5 мол. % La₂O₃. Пошаговое добавление электролита, так называемое титрование измерительной ячейки, осуществлялось через специальный патрубок, расположенный по центру ячейки.

На анод подавалась газовая смесь 60% H₂ + 40% CO₂, насыщенная парами воды при 47° C, на катод подавалась смесь 30% CO₂ + 70% воздуха. Коэффициент использования газовых смесей варьировался в пределах 50-70%.

Измерение вольтамперных характеристик проводилось в стационарном гальваностатическом режиме с использованием электрохимической рабочей станции "Solartron CellTest System 1470E".





РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из задач исследования была проверка возможности образования порошковой смеси с бимодальным распределением гранулометрического состава в одну стадию механической обработки. Гранулометрический состав порошков катодного материала после механической обработки в планетарной мельнице в течение 20, 40, 60 и 80 мин представлен на рис. 2. Можно заметить, что выбранный режим обработки действительно позволяет получить мультимодальное распределение гранулометрического состава порошка, а не монотонное смещение всего состава в мелкодисперсную область. Время обработки 20 мин очевидно недостаточно для накопления необходимого количества субмикронной фракции. При обработке в течение 40 и более минут происходит накопление наноразмерной фракции, которая в образце с размолом 80 мин начинает агломерироваться с образованием пика в районе 20 мкм. Присутствие наноразмерной фракции безусловно благоприятно для формирования большой площади электроактивной поверхности. Однако для формирования газовых пор необходимо присутствие в достаточном количестве фракции 15-30 мкм, содержание которой уменьшается по мере увеличения времени обработки. Как видно на рис. 2 нужная крупная фракция практически исчезает уже при времени обработки 40 мин, а крупная агломератная фракция при времени обработки 80 мин не способствует формированию газовых пор.

Исследование поверхности катодов методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) подтвердило предположение, что оба крайних режима обработки катодных порошков – 20 и 80 мин не приводят к формированию эффективной пористой



Рис. 2. Гранулометрический состав порошков LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ после размола в течение: *a* – 20, *б* – 40, *в* – 60, *г* – 80 мин.



Рис. 3. Морфология поверхности катодов со временами размола 20 и 80 мин.



Рис. 4. Морфология поверхности катода со временем размола 40 мин.

структуры газодиффузионного электрода. В первом случае не формируется развитая электроактивная поверхность электрода, а во втором случае не формируется необходимая структура газовых пор. Кроме того, как видно на микрофотографии катода со временем размола 20 мин, морфология исходного порошка имеет вид гладких пластин, что не благоприятно для формирования эффективной пористой структуры газодиффузионного электрода. Морфология поверхности катода со временем размола 40 мин, в последствие показавшего самые высокие электрические характеристики, представлена на рис. 4.

Эффективность работы ячейки карбонатного топливного элемента в значительной степени определяется оптимальностью распределения электролита между анодом, катодом и электролитной матрицей. Матрица должна быть полностью заполнена электролитом для обеспечения газоплотности. Количество избыточного электролита подбирается таким образом, что бы одновременно обеспечить максимальную электроактивную поверхность, как в катоде, так и в аноде без затопления электролитом газовых пор в обоих электродах. Критерием оптимальной степени заполнения является электрическая мощность топливной ячейки, которая при оптимальном заполнении достигает максимума. В данной работе мы определяем величину степени заполнения как отношение объема добавленного электролита к объему порового пространства электролитной матрицы. На рис. 5 и 6 представлены зависимости катодной поляризации и плотности тока от степени заполнения при температуре 650°C. Во-первых, следует отметить, что минимумы катодной поляризации расположены в диапазоне степеней заполнения меньше единицы, т.е. в диапазоне не полностью заполненной матрицы. Это свидетельствует о том, что использованный матричный электролит не обладал достаточной удерживающей способностью. Во-вторых, следует отметить, что положение минимума катодной поляризации не совпадает с положением максимума плотности тока, что говорит о недостаточной сбалансированности морфологии и лиофильных свойств между катодом и анодом. Наибольшая электрическая эффективность достигнута для катода со временем размола 40 мин.

Распределение электролита между анодом и катодом в общем случае зависит от температуры. Представляло интерес проверить сохраняется ли вид зависимостей



Рис. 5. Поляризация оксидных катодов в зависимости от степени заполнения матрицы электролитом, плотность тока 150 мА/см².



Рис. 6. Плотность тока топливной ячейки в зависимости от степени заполнения матрицы электролитом при поляризации 300 мВ.

электрических параметров от времени размола при варьировании температуры. Как видно из рис. 7 и 8, во всем исследованном диапазоне 550–650°С вид зависимостей сохраняется. Можно отметить более сильную зависимость от температуры для катода с минимальным временем размола.

Для катода LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ (время размола 40 мин), проявившего лучшие электрические характеристики со стандартным анодом, и для традиционного катода из NiO была исследована возможность повышения эффективности топливной ячейки


Рис. 7. Зависимость поляризации оксидного катода от степени помола LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ при плотности тока 150 мA/см² и температурах: 1 - 650, 2 - 625, 3 - 600, 4 - 575, $5 - 550^{\circ}$ C.



Рис. 8. Зависимость плотности тока топливного элемента с применением оксидного катода при разной степени помола LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe₀₇₂₅O₃, измеренная при температурах: 1 - 650, 2 - 625, 3 - 600, 4 - 575, $5 - 550^{\circ}$ C.

за счет модификации лиофильных свойств анода. Для этого была изготовлена серия анодов легированных лиофильной добавкой Al_2O_3 . Как видно из рис. 9 и 10, за счет повышения смачиваемости анода действительно можно добиться значительного повышения эффективности топливной ячейки, что объясняется более равномерным распределением электролита между анодом и катодом. Величина оптимальной добав-



Рис. 9. Плотность тока (*1*), поляризация катода $LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O_3$ (*2*) и анода (*3*) в зависимости от количества Al_2O_3 в составе анода.



Рис. 10. Плотность тока (I), поляризация катода NiO (2) и анода (3) в зависимости от количества Al₂O₃ в составе анода.

ки Al₂O₃ для LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ электрода составила 1.0 мас. %, а для электрода из NiO 1.5 мас. %. Увеличение плотности тока по сравнению с референсным анодным материалом составило 80 и 100% для ферритного и никелевого электродов, соответственно. Мощность топливной ячейки с лучшим образцом газодиффузионного катода из LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ составила 154 мBt/cm², что хуже характеристик, полученных с использованием референсного катодного материала на основе NiO 210 мBt/cm². При этом надо отметить, что определенные нами ранее токи обмена на гладких элек-

тродах [14] для феррита лантана были выше, чем для оксида никеля. Можно сделать вывод, что несмотря на достигнутое существенное увеличение электрических характеристик ферритного электрода за счет механической обработки исходных порошков, еще остается резерв повышения его эффективности за счет оптимизации морфологии пористого пространства.

выводы

Порошки, синтезированные керамическим методом, LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ имеют пластинчатую морфологию, не оптимальную для формирования пористого газодиффузионного электрода. Улучшить морфологию и гранулометрический состав можно механической обработкой порошков в планетарной мельнице, подобрав оптимальный режим обработки: время обработки, размер мелющих шаров и скорость вращения барабана.

Расширить область оптимальных степеней заполнения электролитом и эффективность ячейки топливного элемента можно путем повышения смачиваемости анода за счет введения в анод лиофильных добавок. Использованный в работе метод введения Al_2O_3 дал повышение плотности тока на 80% при концентрации добавки 1 мас. %.

Мощность топливной ячейки с лучшим образцом газодиффузионного катода из LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ (время размола 40 мин) составила 154 мBт/см² при токе 225 мA/см², что хуже характеристик традиционного катодного материала из NiO 210 мBт/см². Поскольку определенные ранее токи обмена на плотных полностью погруженных электродах были выше для LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃, чем для NiO, более низкие характеристики газодиффузионного электрода из нового катодного материала следует отнести к недостаточной оптимизации морфологии электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nunes V.M.B., Lourenço M.J.V., Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A. Molten alkali carbonates as alternative engineering fluids for high temperature applications // Applied Energy. 2019. 242. P. 1626–1633.
- 2. Griffiths T.R., Volkovich V.A., Yakimov S.M., May I., Sharrad C.A., Charnock J.M. Reprocessing spent nuclear fuel using molten carbonates and subsequent precipitation of rare earth fission products using phosphate // J. Alloys Compd. 2006. **418**. № 1–2. P. 116–121.
- 3. Jin K., Ji D., Xie Q., Nie Y., Yu F., Ji J. Hydrogen production from steam gasification of tableted biomass in molten eutectic carbonates // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. 44. № 41. P. 22919–22925.
- Kaplan V., Wachtel E., Gartsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // J. Electrochem. Soc. 2010. 157. № 4. P. B552–B556.
- 5. Hu L., Lindbergh G., Lagergren C. Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC) // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. № 9. P. F1020–F1028.
- Farooque M., Maru H.C. Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts // J. Power Sources. 2006. 160. № 2. P. 827–834.
- 7. Morita H., Kawase M., Mugikura Y., Asano K. Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: Long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell // J. Power Sources. 2010. **195**. № 20. P. 6988–6996.
- Morita H., Komoda M., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., Masuda Y., Matsuyama T. Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte // J. Power Sources. 2002. 112. № 2. P. 509–518.
- Wijayasinghe A., Bergman B., Lagergren C. A study on LiCoO₂-rich cathode materials for the MCFC based on the LiCoO₂-LiFeO₂-NiO ternary system // Electrochim. Acta. 2004. 49. № 26. P. 4709-4717.
- Paoletti C., Carewska M., Presti R.L., Phail S.M., Simonetti E., Zaza F. Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells // J. Power Sources. 2009. 193. № 1. P. 292– 297.
- 11. Song S.A., Kim H.T., Kim K., Lim S.N., Yoon S.P., Jang S.-C. Effect of LiNiO₂-coated cathode on cell performance in molten carbonate fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. **44**. № 23. P. 12085–12093.

- Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Lim T.-H. Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells // J. Power Sources. 2011. 196. № 23. P. 9900–9905.
- Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Oh S.-G. Electrode performance of a new La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ coated cathode for molten carbonate fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. **37**. № 24. P. 19304–19311.
- 14. Вечерский С.И., Конопелько М.А., Баталов Н.Н. Каталитическая активность оксидов LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O₃ δ (M = Fe, Co, Ni) в карбонатном топливном элементе Ч. 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидов в контакте с расплавом (Li_{0.62}K_{0.38})₂CO₃ // Электрохимическая энергетика. 2014. 14. № 4. Р. 197–205.

MOLTEN-CARBONATE FUEL CELL. CATHODES BASED ON LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃

M. A. Zvezdkin¹, M. A. Konopelko¹, I. V. Zvezdkina¹, A. S. Tolkacheva¹, A. E. Yazev¹, A. A. Pankratov¹

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

New material based on LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ was studied as potential cathode for molten carbonate fuel cells. The morphology of oxide powders synthesized by the solid-state reaction between oxides and carbonates as the initial components was found to have the form of smooth plates, which is not favorable for the formation of an effective porous structure of a gas diffusion electrode. It was shown that the powder's morphology can be improved by one step mechanical treatment in a planetary mill. Powders with the required bimodal particle size distribution were obtained by a selected processing mode. The effect of the cathode powder treatment on the electrochemical activity of the porous gas diffusion electrode was studied. The effect of the anodic lyophilic additive Al₂O₃ on the current–voltage characteristics of fuel cells with a new cathode material was studied. The optimal filling of the cell with electrolyte for all combinations of cathode and anode materials were found to be located in a rather narrow range of 1.12-1.18. The specific power of the cell with the best performed LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O₃ cathode was 154 mW/cm² at the current density of 225 mA/cm². This result is modest compared to the characteristics of the reference NiO cathode material, which has demonstrated 210 mW/cm². Since the determined earlier exchange currents on dense immersed electrodes $LaLi_{0.15}Co_{0.125}Fe_{0.725}O_3$ were higher than on NiO, it was concluded that the morphology of new gas diffusion electrodes requires additional optimization.

Keywords: carbonate melt, fuel cell, perovskite, lanthanum ferrite, oxygen reduction, electrochemical activity, gas diffusion electrode

REFERENCES

- Nunes V.M.B., Lourenço M.J.V., Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A. Molten alkali carbonates as alternative engineering fluids for high temperature applications // Applied Energy. 2019. 242. P. 1626–1633.
- 2. Griffiths T.R., Volkovich V.A., Yakimov S.M., May I., Sharrad C.A., Charnock J.M. Reprocessing spent nuclear fuel using molten carbonates and subsequent precipitation of rare earth fission products using phosphate // J. Alloys Compd. 2006. **418**. № 1–2. P. 116–121.
- 3. Jin K., Ji D., Xie Q., Nie Y., Yu F., Ji J. Hydrogen production from steam gasification of tableted biomass in molten eutectic carbonates // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. 44. № 41. P. 22919–22925.
- Kaplan V., Wachtel E., Gartsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // J. Electrochem. Soc. 2010. 157. № 4. P. B552–B556.
- Hu L., Lindbergh G., Lagergren C. Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC) // J. Electrochem. Soc. 2015. 162. № 9. P. F1020-F1028.
- Farooque M., Maru H.C. Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts // J. Power Sources. 2006. 160. № 2. P. 827–834.

- Morita H., Kawase M., Mugikura Y., Asano K. Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: Long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell // J. Power Sources. 2010. 195. № 20. P. 6988–6996.
- Morita H., Komoda M., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., Masuda Y., Matsuyama T. Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte // J. Power Sources. 2002. 112. № 2. P. 509–518.
- Wijayasinghe A., Bergman B., Lagergren C. A study on LiCoO₂-rich cathode materials for the MCFC based on the LiCoO₂-LiFeO₂-NiO ternary system // Electrochim. Acta. 2004. 49. № 26. P. 4709 - 4717.
- Paoletti C., Carewska M., Presti R.L., Phail S.M., Simonetti E., Zaza F. Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells // J. Power Sources. 2009. 193. № 1. P. 292– 297.
- Song S.A., Kim H.T., Kim K., Lim S.N., Yoon S.P., Jang S.-C. Effect of LiNiO₂-coated cathode on cell performance in molten carbonate fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. 44. № 23. P. 12085–12093.
- Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Lim T.-H. Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells // J. Power Sources. 2011. 196. № 23. P. 9900–9905.
- Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Oh S.-G. Electrode performance of a new La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ coated cathode for molten carbonate fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. **37**. № 24. P. 19304–19311.
- 14. Vecherskii S.I., Konopel'ko M.A., Batalov N.N. Kataliticheskaja aktivnost' oksidov LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3 δ} (M = Fe, Co, Ni) v karbonatnom toplivnom jelemente Chast' 2. Mehanizmy reakcii i kataliticheskaja aktivnost' oksidov v kontakte s rasplavom (Li_{0.62}K_{0.38})₂CO₃ [Catalytic activity of oxides LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3 δ} (M = Fe, Co, Ni) in a carbonate fuel cell Part 2. Reaction mechanisms and catalytic activity of oxides in contact with the (Li_{0.62}K_{0.38})₂CO₃ melt] // Jelektrohimicheskaja Jenergetika. 2014. **14**. Nº 4. P. 197–205. [In Russian].

УДК 546.289:669.783

ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2020 г. И. Н. Танутров^{а, *}, С. А. Лямкин^а, М. Н. Свиридова^а

^аИнститут металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

*e-mail: intan38@live.ru

Поступила в редакцию 02.06.2019 г. После доработки 26.06.2019 г. Принята к публикации 05.07.2019 г.

Пирометаллургическая технология получения германиевых концентратов из сырья буроугольных месторождений (угля, аргиллитов, алевролитов) сопровождается получением расплавов силикатных шлаков. В шлаках концентрируется минеральная составляющая сырья, достигающая 60% по массе. Очевидно, что технологические показатели процессов в большой степени определяются физико-химическими свойствами шлаковых расплавов. К их числу относятся плотность (р) и поверхностное натяжение (σ), отражающие структуру силикатных расплавов. Составы шлаков от переработки углеродистого сырья существенно отличаются от шлаков цветной и черной металлургии: они содержат повышенные количества SiO₂ (до 50-55%), Al₂O₃ (до 20-22%), а также K₂O и Na₂O (до 5-6%). Кроме того, в шлаках присутствует заметные количества сульфидной серы (до 3%) и микропримесей цветных металлов и редких элементов (до 5%). Отличия в составах шлаковых расплавов германиевого производства от шлаков основной металлургии отражаются на их свойствах и требуют специальных исследований. Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных путем добавки SiO₂ и CaO, с целью определить влияние состава на ρ и σ. Для измерений использовали метод максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве, точнее дифференциальный вариант позволяющий повысить точность. Ячейкой служил исследуемый расплав в алундовом тигле с погруженным в него алундовым капилляром и погруженным в дистиллированную воду капилляром сравнения. Интервал измерений температуры в расплаве находился в пределах 1100-1400°С. В результате измерений установлено, что значения ρ и σ расплавов находятся в пределах соответственно от 2.20 до 4.3 т/м³ и от 218 до 531 мH/м. Величины ρ и σ существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO₂), а также содержания Al_2O_3 . Найдено, что температурные зависимости ρ и σ имеют линейный характер с отрицательными температурными коэффициентами. В общем случае ρ и σ изученных расплавов заметно отличаются, например, от шлаков доменной плавки при равной основности. Результаты исследований полезны для прогнозирования структуры расплавов и их поведения в реальных условиях.

Ключевые слова: германиевый концентрат, пирометаллургия, расплав, плотность и поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0235010620060134

ВВЕДЕНИЕ

Пирометаллургическая технология получения германиевых концентратов из углеродистого сырья сопровождается получением силикатных шлаковых расплавов, в которых концентрируются макрокомпоненты сырья и технологических добавок — флюса, сульфидизатора, восстановителя, а германий переводится в обогащенные возгоны, используемые для получения концентрата [1]. Состав шлаковых расплавов характеризуется системой CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ с содержаниями CaO от 18 до 40%, MgO от 1 до 6%, Al₂O₃ – от 8 до 22%, SiO₂ – от 38 до 55%. Кроме того, в шлаках присутствуют оксиды железа (от 1.5 до 3.0%), натрия и калия (от 0.8 до 3.0% каждого), а также сульфидная сера (от 1.5 до 3.0%). Сумма содержаний макрокомпонентов составляет от 95 до 99%. Практический интерес представляют шлаки, полученные (табл. 1) ранее из сырья Ангренского (Республика Узбекистан) и Новиковского (Россия, Сахалинская обл.), а также получаемые (табл. 2) в настоящее время из сырья Павловского месторождения (Россия, Приморский край). Переработка сырья проводится в две стадии [2, 3]. В первой – сжигается органическая составляющая с утилизацией тепла в котельных или циклонных установках с улавливанием обогащенных германием возгонов, а на второй – первичные возгоны плавятся в руднотермических электропечах с улавливанием вторичных возгонов. Из вторичных возгонов формируют стандартные германиевые концентраты [3–6]. В табл. 1 и 2 приведены составы шлаков циклонных (ЦП) и руднотермических печей (РТП).

Практически важными для выбора агрегатов и технологических режимов являются сведения о свойствах получаемых шлаков. К их числу относятся плотность (ρ , т/м³) и поверхностное натяжение (σ , мН/м). Данные о плотности и поверхностном натяжении необходимы не только для оценки размеров металлургических агрегатов и полноты разделения металлических и шлаковых расплавов, но также дополняют данные о структуре расплавов.

N⁰	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	S	Основность
1	1.54	35.4	1.3	9.6	42.2	3.9	1.4	1.3	0.87
2	0.90	20.2	4.0	19.7	45.6	1.8	1.2	1.6	0.53
3	1.16	31.3	1.3	12.1	45.1	3.4	1.2	2.6	0.72
4	2.44	33.7	1.8	9.9	45.5	1.0	1.7	2.9	0.78
5	2.19	22.8	1.6	10.2	49.8	0.8	1.3	1.3	0.49
6	2.83	18.3	15.0	11.0	48.2	0.8	1.3	1.3	0.69
7	2.57	23.5	6.0	10.7	50.6	0.8	1.3	1.4	0.59
8	1.67	18.7	3.8	20.6	48.5	1.6	1.3	1.7	0.47

Таблица 1. Составы шлаков из сырья Новиковского (№ 1, 3–7) и Ангренского (№ 2, 8) месторождений (№ 5, 6, 8 – ЦП, остальное – РТП), %

Таблица 2. Составы шлаков из сырья Павловского месторождения, %

№	Шлак	Al_2O_3	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	S	TiO ₂	Основность
1	РТП (пром.)	11.8	33.1	4.7	2.1	1.5	0.4	48.1	1.60	0.6	0.72
2	РТП (пром.)	9.8	15.5	1.2	2.1	0.6	0.4	31.6	3.60	0.6	0.51
3	ЦП (мод.)	14.1	31.6	3.8	2.5	0.9	0.4	54.5	0.05	0.8	0.60
4	Шлак ЦП (пром.)	26.7	29.2	5.1	4.2	0.7	0.8	49.7	0.02	0.7	0.60



Рис. 1. Схема установки для измерения плотности и поверхностного натяжения: *1* – термопара; *2* – измерительный капилляр; *3* – газовый шланг; *4* – тигель с расплавом; *5* – электропечь; *6* – микровинты; *7* – капилляр сравнения; *8* – сосуд с дистиллированной водой; *9* – баллон с гелием; *10* – программатор-регистратор; *11* – трансформатор электропечи.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Использовали также образцы шлака циклонной плавки угля и алевролита Павловского месторождения, полученные при моделировании в лабораторных условиях и в период пусковых испытаний. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных (образцы 3, 4 и 8, табл. 1) путем добавки к ним SiO₂ и CaO, с целью установить влияние основности (K) на ρ и σ , а также сохранить примерное постоянство содержаний других компонентов расплавов. Определение о и σ шлаковых расплавов проводили дифференциальным методом, являющимся разновидностью метода максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве [7–9]. Схема установки (рис. 1) обеспечивала измерения р и о с использованием образца расплава в алундовом тигле в инертной атмосфере. Измерения проводили при ступенчатом охлаждении предварительно расплавленной навески шлака от температуры 1400°С с интервалом 40-50°С путем погружения измерительного капилляра в расплав микровинтом, начиная с поверхности на глубину с последовательными 3-4 остановками через 20 мм. В каждом измерении проводили компенсацию давления в выдуваемом в расплаве пузырька газа погружением капилляра сравнения отдельным микровинтом в сосуд с дистиллированной водой при фиксированной ее температуре.

№ по табл 1	ł	о _{<i>T</i>} , т/м ³ при те	$\rho_T = \rho_0 - aT$			
	1400	1350	1300	1250	ρ ₀	$a \cdot 10^3$
1	2.51	2.57	2.58	2.59	3.36	0.50
2	2.49	2.55	2.59	2.61	3.85	0.81
3	2.49	2.54	2.55	2.57	3.34	0.50
4	2.55	2.60	2.68	2.72	4.66	1.27
5	2.55	2.58	2.70	2.68	4.26	1.02
6	2.63	2.71	2.69	2.74	3.68	0.62
7	2.47	2.50	2.53	2.58	3.67	0.72
8	2.41	2.60	2.52	2.60	4.00	0.92

Таблица 3. Плотность шлаков из сырья Новиковского и Ангренского месторождений и результаты статистической обработки экспериментальных данных

При равенствах максимальных давлений в пузырьках газа, выдуваемых в расплаве и эталонной жидкости (дистиллированной воде), имеет место уравнение

$$2\sigma_1/r + gh_1\rho_1 = 2\sigma_2/r + gh_2\rho_2,$$
 (1)

где σ – поверхностные натяжения, ρ – плотности, h – глубины погружения соответственно в исследуемом расплаве (с индексом 1) и эталоне (с индексом 2), r – радиус пузырька газа, g – ускорение свободного падения.

Из уравнения (1) получили расчетные формулы для измеряемых ρ₂ и σ₂:

$$\rho_1 = \rho_2 \frac{\Delta h_2}{\Delta h_1},\tag{2}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 + \frac{gh_2\rho_2}{2}.$$
(3)

Таким образом, определение ρ_1 и σ_1 сводилось к измерению глубин погружения h_1 и h_2 .

Обработку экспериментальных данных проводили в интервале от 1450° C до температур затвердевания с вычислением коэффициентов (*a*) и (*b*) в уравнениях (4) и (5):

$$\rho_T = \rho_0 - aT,\tag{4}$$

$$\sigma_T = \sigma_0 - bT,\tag{5}$$

где: ρ – плотность, т/м³, σ – поверхностное натяжение, мН/м; *T* – температура, К; *a*, *b* – термические коэффициенты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений плотности и поверхностного натяжения шлаковых расплавов (табл. 3 и 4) в практически важном интервале температур ($1100-1400^{\circ}$ C), а также в зависимости от основности расплава (*K*, равного отношению суммы содержаний оксидов кальция и магния к содержанию диоксида кремния) показывают, что изученные расплавы мало отличаются по плотности и поверхностному натяжению от шлаков доменной плавки.

Температурные зависимости удовлетворительно (с точностью около 90%) аппроксимируются линейными зависимостями (3) и (4). При этом наблюдается уменьшение

№ по табл 1	σ	₇ , мН/м, при т	$\sigma_T = \sigma_0 - bT$			
10 1001. 1	1400	1350	1300	1250	σ_0	b
1	284	291	296	320	659	0.23
2	340	344	354	360	575	0.14
3	267	288	309	305	726	0.27
4	290	293	291	298	365	0.05
5	281	288	271	303	447	0.10
6	312	309	312	313	332	0.01
7	289	284	285	289	288	0.00
8	300	302	337	382	565	0.12

Таблица 4. Поверхностное натяжение шлаков из сырья Новиковского и Ангренского месторождений и результаты статистической обработки экспериментальных данных

Таблица 5. Плотность шлаков из сырья Павловского месторождения и результаты статистической обработки экспериментальных данных

Мано тобл. 2	ì	о _{<i>T</i>} , т/м ³ при те	$\rho_T = \rho_0 - aT$			
J 10 10051. 2	1400	1350	1300	1250	$ ho_0$	$a \cdot 10^3$
1	3.04	3.88	3.76	4.23	19.15	9.40
2	3.07	3.22	3.56	3.94	15.36	7.50
3	2.14	2.56	2.67	2.88	9.43	4.30
4	2.07	2.23	2.40	2.54	7.31	3.10

этих свойства с ростом температуры (табл. 3–6). Влияние содержаний Al_2O_3 (рис. 2 и 3) отчетливо проявляется при изменении основности. По этому параметру изученные расплавы разделяются на три группы с содержаниями Al_2O_3 , %: 9–10, 10–12 и 16–21. Если на кривых р наблюдается возрастание плотности с увеличением K, то на кривых σ имеется минимум в интервале K от 0.65 до 0.75. Кроме того, расплавы с содержанием 10-11% Al_2O_3 обладают меньшими значениями σ , чем в других интервалах Al_2O_3 . На абсолютные значения измеренных свойств, в сравнении с доменными шлаками, также, по-видимому, влияет присутствие в расплаве заметных количеств оксидов щелочных металлов [10–12].

Результаты исследований обеспечивают обоснованный выбор шлакового режима плавки в процессах обработки германийсодержащих углеродистых материалов с использованием тепла от сжигания топлива, а также от электронагрева. Найденные зависимости свойств шлаковых расплавов от состава позволяют, в частности, поддер-

Мано таби 2	σ	₇ , мН/м, при т	$\sigma_T = \sigma_0 - bT$			
Ne 110 14051. 2	1400	1350	1300	1250	σ_0	b
1	313	467	419	531	4026	2.22
2	323	385	440	493	2113	1.06
3	243	300	325	354	1234	0.58
4	218	298	245	370	1562	0.80

Таблица 6. Поверхностное натяжение шлаков из сырья Павловского месторождения и результаты статистической обработки экспериментальных данных



Рис. 2. Влияние основности (*K*) на плотность расплавов (1400°С) при содержаниях Al₂O₃, %: *1* – 9–10, *2* – 10–12 и *3* – 16–21.



Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения расплавов (1400°С) от основности (*K*) при содержаниях Al_2O_3 , %: 1-9-10, 2-10-12 и 3-16-21.

живать минимально необходимыми расходы вспомогательных материалов — флюсов, сульфидизаторов и восстановителя. Приведенные данные также могут быть использованы для расчета конструктивных параметров плавильных агрегатов и вспомогательного оборудования, а также для выбора технологического режима.

Полученные данные представляют также и научный интерес с точки зрения пополнения сведений о свойствах оксидных расплавов сложного состава, в особенности, в области низких значений основности.

выводы

1. Методом максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве, определены плотность и поверхностное натяжение силикатных шлаковых расплавов, получаемых при пирометаллургическом производстве германиевых концентратов из сырья буроугольных месторождений. В температурном интервале 1100–1400°С использовали дифференциальный вариант, позволяющий повысить точность.

2. Установлено, что значения ρ и σ расплавов находятся в пределах соответственно от 2.20 до 4.3 т/м³ и от 218 до 531 мН/м. Величины ρ и σ существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO₂), а также содержания Al₂O₃. Найдено, что температурные зависимости ρ и σ имеют линейный характер с отрицательными температурными коэффициентами.

Работа выполнена в рамках проекта № 18-5-5-42 Программы УрО РАН на 2018– 2020 гг. "Фундаментальные проблемы наук о Земле и развития горно-металлургического комплекса".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН. 2006.
- 2. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 71–75.
- Танутров И.Н., Трофимов В.М., Подкопаев О.И. Комплексная переработка германийсодержащих углей с получением концентратов, тепловой и электрической энергии // Сб. тезисов II Международного симпозиума "Проблемы комплексного использования руд". С.-Петербург. 1996. С. 239–242.
- 4. Миносьянц С.В., Саенко Н.Д., Миносьянц С.С. Энерготехнологическое проектирование производства германиевого концентрата // Цветная металлургия. 2014. № 5. С. 41–43.
- 5. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Изучение свойств германийсодержащих углей и углистыхпород // Комплексное использование минерального сырья. Алматы: Высшая школа Казахстана. 2014. № 3. С. 21–25.
- 6. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Потапов С.О., Лямкин С.А. Термообработка германийсодержащего углеродистого сырья // Бутлеровские сообщения. 2017. **49**. № 2. С. 117–121.
- 7. Танутров И.Н., Цаболов Ю.А., Вершинин А.Д., Плитанов А.М. Физико-химические свойства расплавов системы CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaS, легированных окислами шелочных металлов // Сб. трудов Института металлургии УНЦ АН СССР. 1977. № 30. С. 108-133.
- 8. Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента. М.: Металлургия. 1967.
- 9. Танутров И.Н., Костенецкий В.П., Леонтьев Г.И., Окунев А.И. Дифференциальный метод измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов // Заводская лаборатория. 1970. № 12. С. 1473–1475.
- 10. Юрьев Б.П. Изучение теплофизических свойств доменных шлаков в процессе их термической обработки // Изв. ВУЗ. Черная металлургия. 2014. № 11. С. 5–10.
- 11. Дюльдина Э.В., Кочержинская Ю.В. Физикохимия доменных шлаков // Изв. Челябинского НЦ. 2003. 4. № 21. С. 96–104.
- 12. Андронов И.Н., Чакин Б.В., Нестеренко С.В. Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия. 1977.

DENSITY AND SURFACE TENSION OF SLAGS MELTS OF GERMANIUM CONCENTRATE PRODUCTION

I. N. Tanutrov¹, S. A. Lyamkin¹, M. N. Sviridova¹

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

Pyrometallurgical technology for obtaining germanium concentrates from raw materials brown coal deposits (coal, mudstones, siltstones) are accompanied by the production of melts of silicate slags. Mineral water is concentrated in the slags a component of raw materials that reaches 60% by weight. It is obvious that technological indicators of processes are largely determined by the physical and chemical properties of slag melts. These include density (ρ) and surface tension (σ), reflecting the structure of silicate melts. The composition of slags from the processing of carbonaceous raw materials is significantly different from the slags of non-ferrous and ferrous metallurgy: they contain increased amounts of SiO₂ (up to 50–55%), Al₂O₃ (up to 20–22%), and K₂O and Na₂O (up to 5–6%). In addition, signifi-

cant amounts of sulfide sulfur (up to 3%) and trace amounts of non-ferrous metals and rare elements (up to 5%) are present in the slags. Differences in the composition of slag melts of germanium production from the slags of the main metallurgy are reflected in their properties and require special research. The objects were industrial samples of cyclone melting and electric melting slags. We applied the method of semi-synthetic samples obtained from industrial samples by adding SiO₂ and CaO to determine the effect of the composition on the ρ and σ . For measurements, the method of maximum pressure in an inert gas bubble blown in the melt was used, more precisely, a differential variant that allows increasing accuracy. The cell was a melt under study in an alumina crucible with an alumina capillary immersed in it and a comparison capillary submerged in distilled water. The range of temperature measurements in the melt was in the range of 1100-1400°C. As a result of measurements, it was found that the values of ρ and σ of melts are in the range from 2.20 to 4.30 t/m³ and from 218 to 531 mN/m, respectively. The values of ρ and σ depend significantly on basicity (the ratio of the sum of CaO and MgO contents to SiO_2), as well as the content of Al_2O_3 . It is found that the temperature dependences p and σ have a linear character with negative temperature coefficients. In general, the studied melts differ markedly, for example, from the slags of the blast furnace at equal basicity. The research results are useful for predicting the structure of melts and their behavior in real conditions.

Keywords: germanium concentrate, pyrometallurgy, melt, density and surface tension

REFERENCES

- Shpirt M.Ya. Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskiye printsipy proizvodstva soyedineniy germaniya [Physico-chemical and technological principles of the production of compounds of Germany]. Apatity: Publ. Kola Science Center RAS. 2006. [In Russian].
- 2. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Nauchnoye obosnovaniye, razrabotka i vnedreniye pirometallurgicheskoy tekhnologii polucheniya germaniyevykh kontsentratov [Scientific substantiation, development and implementation of pyrometallurgical technology for the production of germanium concentrates] // Tsvetnyye metally. 2014. № 2. P. 71–75. [In Russian].
- Tanutrov I.N., Trofimov V.M., Podkopaev O.I. [Complex processing of germanium-containing coals to produce concentrates, thermal and electric energy] // Sat. abstracts of the II International Symposium "Problemy kompleksnogo ispol'zovaniya rud". St. Petersburg. 1996. P. 239–242. [In Russian].
- 4. Minosyants S.V., Saenko N.D., Minosyants S.S. Energotekhnologicheskoye proyektirovaniye proizvodstva germaniyevogo kontsentrata [Energy technology design for the production of germanium concentrate] // Tsvetnyye metally. 2014. № 5. P. 41–43. [In Russian].
- 5. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Izucheniye svoystv germaniysoderzhashchikh ugley i uglistykhporod [Studying the properties of germanium-containing coals and carbonaceous rocks] // Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya. Almaty: Higher School of Kazakhstan. 2014. № 3. P. 21–25. [In Russian].
- 6. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Potapov S.O., Lyamkin S.A. Termoobrabotka germaniysoderzhashchego uglerodistogo syr'ya [Heat treatment of germanium-containing carbon raw materials] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2017. **49**. № 2. P. 117–121. [In Russian].
- 7. Tanutrov I.N., Tsabolov Yu.A., Vershinin A.D., Plitanov A.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavov sistemy CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaS, legirovannykh okislami shchelochnykh metallov [Physicochemical properties of CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaS melts doped with alkali metal oxides] // Sb. Proceedings of the Institute of Metallurgy, UC AN USSR. 1977. № 30. P. 108–133. [In Russian].
- Linchevsky B.V. Tekhnika metallurgicheskogo eksperimenta [The technique of metallurgical experiment]. M.: Metallurgy. 1967. [In Russian].
- 9. Tanutrov I.N., Kostenetsky V.P., Leontiev G.I., Okunev A.I. Differentsial'nyy metod izmereniya plotnosti i poverkhnostnogo natyazheniya rasplavov [A differential method for measuring the density and surface tension of melts] // Zavodskaya laboratoriya. 1970. № 12. P. 1473–1475. [In Russian].
- 10. Yuriev B.P. Izucheniye teplofizicheskikh svoystv domennykh shlakov v protsesse ikh termicheskoy obrabotki [Studying the thermophysical properties of blast furnace slags during their heat treatment] // Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya. 2014. № 11. P. 5–10. [In Russian].
- 11. Dyuldina E.V., Kocherzhinskaya Yu.V. Fizikokhimiya domennykh shlakov [Physicochemistry of blast furnace slag] // Izv. Chelyabinskogo NTS. 2003. 4. № 21. P. 96–104. [In Russian].
- Andronov I.N., Chakin B.V., Nesterenko S.V. Zhidkiye metally i shlaki [Liquid metals and slags]. M.: Metallurgiya. 1977. [In Russian].

УДК 544.2:544-971;544.344

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ Zn-S И Zn-Se

© 2020 г. Н. И. Ильиных^{*a*, *}, Л. Е. Ковалев^{*b*, **}

^а Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия ^bУманский национальный университет садоводства, Умань, Украина *e-mail: ninail@bk.ru **e-mail: leokova60@yahoo.com

> Поступила в редакцию 10.07.2020 г. После доработки 21.07.2020 г. Принята к публикации 26.07.2020 г.

Проведено исследование равновесного состава и термодинамических характеристик полупроводниковых систем Zn—Se и Zn—S. Выявлены температурные области существования компонентов конденсированной и газовой фаз, образующихся при нагревании соединений ZnSe и ZnS в интервале температур 300-3000 K в атмосфере Ar в широком диапазоне давлений: от 1 до 10^9 Па. Получены уравнения, описывающие зависимость температуры испарения от давления. Исследовано влияние примесей железа и хрома на равновесные характеристики систем Zn—Se и Zn—S. Показано что с ростом концентрации хрома и железа энтальпия и энтропия обеих систем линейно возрастают. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными о зависимости коэффициента поглощения и эффективной генерации селенида и сульфида цинка от концентрации примеси.

Ключевые слова: селенид цинка, сульфид цинка, термодинамическое моделирование **DOI:** 10.31857/S0235010620060067

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения группы А²В⁶ являются перспективными материалами для создания уникальных приборов оптики, оптоэлектроники, акустоэлектроники, наноэлектроники, лазерной техники, детектирования ионизирующих излучений [1–9]. Так, например, кристаллы селенида цинка все чаще применяются в инфракрасной, светодиодной и волоконно-оптической технологиях в качестве детекторов рентгеновского излучения и элементарных частиц. Сульфид цинка ZnS используется для производства инфракрасной оптики (линзы ZnS), работающей в диапазоне 8-13 мкм. Кроме того, ZnS используется в оптических системах инфракрасного диапазона, выравнивание которых, как правило, выполняется в видимом диапазоне. Кристаллы халькогенидов цинка (ZnSe и ZnS), легированные ионами переходных металлов (Fe²⁺, Co^{2+} , Cr^{2+}), являются перспективными материалами для создания активных сред перестраиваемых твердотельных лазеров [6–9]. Селенид цинка, легированный хромом, является наиболее перспективным материалом активной среды для генерации излучения в диапазоне длин волн от 2 до 5 мкм. В этой области длин волн локализованы полосы селективного поглощения в спектрах пропускания биологических тканей и некоторых газов [3, 10, 11].

С точки зрения промышленного производства наиболее эффективным методом получения крупных монокристаллов является выращивание из расплава [10]. Для выращивания широкозонных полупроводников состава A²B⁶ используется метод Бриджмена [12, 13], основанный на перемещении ампулы с расплавом в поле градиента температуры и постепенной кристаллизацией при температуре ниже точки плавления материала. Для получения легированных кристаллов в расплав добавляют соответствующее количество легирующего компонента [13–15].

Все технологические процессы основаны на знании физических, химических, термодинамических или электрохимических закономерностей, позволяющих контролировать структурные, электрические, механические, химические и другие важные свойства материалов. Это позволяет выявить и определить общие физические законы, регулирующие свойства материалов или применяемые технологические процессы. Поэтому при разработке и внедрении перспективных технологий получения новых материалов необходимо проводить большой комплекс физико-химических и технологических исследований для получения желаемых результатов. Важной информацией, необходимой для разработки процессов выращивания кристаллов из жидкой фазы, являются данные о свойствах расплавов.

Следует отметить, что физико-химические свойства соединений и сплавов A^2B^6 достаточно хорошо исследованы в твердом состоянии [1, 7, 10, 11, 16–21]. Исследованиям свойств расплавов полупроводниковых систем, в целом, посвящен ряд статей, полученные данные входят в справочники и научную литературу (например, [22–26]). Вместе с тем, многие свойства этих материалов требуют дополнительного изучения. Это связано с большими трудностями при работе с данными веществами: высокими температурами плавления, высокими давлениями собственных паров, химической агрессивностью газовой фазы и расплавов, токсичностью.

Таким образом, изучение физико-химических свойств ZnSe и ZnS остается актуальной проблемой. Кроме того, необходимо изучить поведение этих материалов в экстремальных условиях, в частности в агрессивных средах, при высоких или, наоборот, криогенных температурах, повышенных давлениях.

Целью настоящей работы является исследование термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, внутренней энергии) и равновесного состава конденсированной и газовой фаз, образующихся при равновесном нагревании ZnSe и ZnS в широком диапазоне температур и давлений.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводилось с использованием программного комплекса TERRA и методики термодинамического моделирования [27–30].

Моделирование термического разложения соединений ZnSe и ZnS проводилось в исходной атмосфере аргона в широком диапазоне температур (300-3000 K) при различных давлениях (1, 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , 10^7 , 10^8 , 10^9 Па).

При моделировании учитывались термохимические свойства следующих элементов, соединений и ионов:

1) газообразные: Ar, Zn, Se, Se₂, Se₃, Se₄, Se₅, Se₆, Se₇, Se⁻, Se₈, Zn⁺, ZnS, Cd, Cd⁺,

Cd₂, CdS, S, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇, S₈, S⁻, S⁻₂, S⁻₃, электронный газ е⁻;

2) конденсированные: Zn, S, Se, ZnSe, ZnS.

Свойства всех веществ взяты из базы данных TERRA.props. Моделируемая система состоит из конденсированной фазы и газовой фазы над ней. Содержание компонентов определяется равновесным состоянием всей системы.



Рис. 1. Температурные зависимости содержания ZnSe(c).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование термодинамических характеристик и равновесного состава конденсированной и газовой фаз, образующихся при равновесном нагревании ZnSe и ZnS, в широком интервале температур (300–3000 K) и давлений (1– 10^9 Па) в атмосфере аргона.

В качестве примера на рис. 1 представлены температурные зависимости содержания ZnSe(c) в конденсированной фазе при различных давлениях.

Как видно из данного рисунка, при $P = 10^5 \,\Pi a (1 \, \text{атм})$ с ростом температуры от 300 до 1050 К массовая доля конденсированной фазы практически не изменяется и составляет 0.99. С ростом температуры от 1050 до 1800 К происходит незначительное уменьшение содержания конденсированной фазы в рабочем теле. При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое снижение содержания ZnSe в конденси-



Рис. 2. Зависимость температуры испарения ZnSe (a) и ZnS (б) от давления.

рованной фазе, которое обусловлено его испарением. При T = 2150 К конденсированная фаза исчезает, то есть, происходит полное испарение ZnSe, сопровождаемое увеличением массовой доли газовой фазы от 0.01 до 1. При изменении давления поведение компонентов конденсированной и газовой фаз меняется, температура испарения ZnSe с ростом давления увеличивается. Аналогичные зависимости получены для ZnS.

На рис. 2 представлен график зависимости температуры, при которой начинается активное разложение соединений ZnSe (a) и ZnS (δ), сопровождающееся ростом содержания компонентов газовой фазы, от давления.

С ростом давления от 1 до 10⁷ Па, температура испарения данных соединений увеличивается от 1100 до 2800 К. В интервале давлений $10^8 - 10^9$ Па процесс разложения начинается с более высоких температур, не вошедших в заданный диапазон моделирования. Зависимость $T_{\rm исп} = f(P)$ не является линейной, однако ее можно разбить на два интервала, в которых данная зависимость является линейной. Для ZnSe эти уравнения записываются в виде:

$$P = 1 - 10^5 \text{ Ta}, \quad T_{\text{исп}} = 63.283 \ln(P) + 1052.4, \text{ K}; \quad \delta = 0.9693,$$

 $P = 10^5 - 10^7 \text{ Ta}, \quad T_{\text{исп}} = 238.811 \ln(P) - 950, \text{ K}; \quad \delta = 0.9758,$

а для ZnS – следующим образом:

$$P = 1 - 10^{5} \text{ Ta}, \quad T_{\text{исп}} = 67.626 \ln(P) + 1052.4, \text{ K}; \quad \delta = 0.9708,$$

 $P = 10^{5} - 10^{7} \text{ Ta}, \quad T_{\text{исп}} = 173.72 \ln(P) - 133.33, \text{ K}; \quad \delta = 0.9796,$

где δ – среднеквадратичное отклонение.

Исследованы температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы, образующейся при нагревании ZnSe и ZnS, при разных общих давлениях. Проанализируем эти зависимости при трех давлениях.

1. При давлении P = 1 Па в интервале температур от 300 до 1000 К соединение ZnSe практически не разлагается и не испаряется. При $T \ge 1000$ К начинает процесс испарения ZnSe и в газовой фазе образуются три основных компонента: Zn, Se, Se₂. Кроме

этого, наблюдается образование незначительного количества Se₃, Se₄, Se₅, Se₆, Se₇, Se⁻, Zn⁺. С ростом температуры от 600 до 1000 К парциальное давление Zn в газовой фазе растет, а при T > 1000 К остается практически неизменным. С ростом температуры от 650 до 1750 К парциальное давление Se в газовой фазе растет, а при дальнейшем повышении температуры от 1750 до 3000 К практически не изменяется. Парциальное давление Se₂ увеличивается в интервале температур 600–1000 К, затем уменьшается. С ростом температуры от 1900 до 3000 К увеличивается парциальное давление электронного газа е⁻, однако ионизация в этом интервале температур несущественна.

Соединение ZnS в интервале температур от 300 до 1050 К практически не разлагается и не испаряется, при дальнейшем повышении температуры начинается процесс испарения и в газовой фазе появляются три основных компонента: Zn, S, S₂. Кроме этого, наблюдается образование незначительного количества ZnS, S₃, S₄, ионов S⁻, Zn⁺ и электронного газа e⁻. С ростом температуры от 600 до 1100 К парциальное давление Zn в газовой фазе растет, а в интервале температур 1100–3000 К остается практически неизменным. С ростом температуры от 650 до 2200 К парциальное давление S в газовой фазе растет, затем практически не изменяется. Парциальное давление S₂ растет в интервале температур 600–1100 К, затем уменьшается вследствие диссоциации. Парциальное давление электронного газа e⁻ незначительно, ионизация практически отсутствует.

Основным компонентом газовой фазы, образующейся при нагревании ZnSe и ZnS, также является Ar, парциальное давление которого практически не изменяется до T = 1000 K, а при дальнейшем повышении температуры — падает, так как увеличиваются парциальные давления других компонентов.

2. При атмосферном давлении $P = 10^5$ Па основными компонентами газовой фазы, образующейся при нагревании ZnSe, являются Zn, Se₂, Se, Se₃, ZnSe, Se₄, Se₅, кроме этого, присутствует незначительное количество Se₄, Se₅, Se₆, Se₇, Se₈, Se⁻, Zn⁺. Содержание Ar не изменяется до T = 1550 K, а при дальнейшем повышении температуры – падает. Парциальное давление Zn растет в интервале температур от T = 800 K до T = 1800 K, затем незначительно уменьшается. Парциальное давление Se₂ растет в интервале температур. Парциальные давление Se растет во всем диапазоне температур. Парциальные давление Se растет во всем диапазоне температур. Парциальные давления Se₃ и ZnSe растут в интервале температур от T = 900 K до T = 1650 K, затем незначительно уменьшаются. Парциальные давление Se растет во всем диапазоне температур. Парциальные давления Se₃ и ZnSe растут в интервале температур от T = 900 K до T = 1650 K, затем незначительно уменьшаются. Парциальные давления Se₃ и ZnSe растут в интервале температур от T = 1000 K до T = 1650 K, затем незначительно уменьшаются. Парциальные давления Se₄ и Se₅ растут в интервале температур от T = 1000 K до T = 1650 K, затем незначительно уменьшаются вследствие диссоциации. С ростом температуры от T = 1700 K содержание электронного газа е⁻ увеличивается, однако ионизация несущественна. При нагревании ZnS основными компонентами в газовой фазе являются Zn, S₂, S, S₃, ZnS, S₄, кроме этого, наблюдается незначи-

тельное количество S₅, S₆, S₇, S₂, S₃, S⁻, Zn⁺. Парциальное давление Zn растет в интервале 800–1800 K, а при дальнейшем повышении температуры незначительно уменьшается. Парциальное давление S₂ растет в интервале температур от T = 900 K до T = 1800 K, затем незначительно уменьшается. Парциальные давления S₃ и ZnS растут в интервале температур 900–1900 K, парциальное давление S₄ – в интервале от T = 1000 K до T = 1950 K, дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению парциальных давлений данных соединений. Парциальное давление S растет во всем исследованном диапазоне температур.

3. При давлении $P = 10^9$ Па при T ≥ 700 К в газовой фазе над ZnSe появляются такие компоненты как Zn, Se₂, Se, Se₃, ZnSe, Se₄, Se₅, а также наблюдается образование незначительного количества Se₄, Se₅, Se₆, Se₇, Se⁻, Se₈, Zn⁺. Основными компонентами



Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии (a), внутренней энергии (b), энтропии (b) и скорости звука (c) при различных давлениях.

газовой фазы, образующейся при нагревании ZnS, являются Zn, S₂, S, S₃, ZnS, S₄, S₅, S⁻, S⁻, S⁻, S⁻, S⁻, S⁻, Zn⁺. Парциальные давления S₇, e⁻, S₈ незначительны. Парциальное давление Ar не изменяется во всем исследованном интервале температур. Содержание всех остальных компонентов газовой фазы увеличивается с ростом температуры.

На рис. 3 приведены температурные зависимости энтальпии, энтропии, внутренней энергии и скорости звука системы ZnSe + Ar. Показано, с ростом температуры значения всех данных характеристик немонотонно увеличиваются. При анализе и сравнении температурных зависимостей содержания компонентов конденсированной и газовой фаз с температурными зависимостями параметров состояния системы ZnSe + Ar видно, что между ними существует корреляция: изломы на зависимостях наблюдаются при одинаковых температурах. Эти изменения можно объяснить фазовыми переходами, которые происходят в системе. Так, первый излом соответствует переходу из конденсированной фазы в газовую, причем температура этого перехода зависит от давления. Как видно из рис. 1, интенсивное разложение и испарение ZnSe происходит в интервале температур от 800 до 1100 К при P = 1 Па, в этом же интервале температур наблюдается изменение наклона на графиках зависимостей I = f(T), S = = f(T), U = f(T), A = f(T). С ростом давления температура испарения $T_{исп}$ увеличивает-



Рис. 4. Зависимости энтропии и энтальпии в системе ZnSe (ZnS) от содержания примесей Cr (a, e) и Fe (δ, e) .

ся и изломы на соответствующих графиках смещаются вправо. Аналогичные зависимости получены для системы ZnS + Ar.

Изучено влияние примесей атомов хрома и железа на состав и равновесные характеристики систем Zn–Se и Zn–S. Моделирование проводилось в атмосфере аргона при T = 293 K и общем давлении $P = 10^5$ Па. На рис. 4 приведены зависимости энтальпии и энтропии от содержания примесей хрома и железа в моделируемых системах. С увеличением содержания примесей энтальпия и энтропия исследуемых систем возрастают практически линейно. Следовательно, введение примеси увеличивает теплосодержание и разупорядочение системы, что оказывает существенное влияние на фи-





зические и химические свойства этих соединений. В качестве примера рассмотрим влияние примеси хрома на коэффициент поглощения. На рис. 5 представлена зависимость коэффициента поглощения в поликристаллическом селениде цинка, легированном диффузионным методом на длине волны 1.908 мкм от средней концентрации ионов Cr²⁺ [10].

Коэффициент поглощения линейно зависит от концентрации ионов переходных металлов. Таким образом, сравнение результатов термодинамического моделирования и экспериментальных данных о влиянии хрома на коэффициент поглощения показывает, что между ними существует хорошая корреляция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование равновесного состава и термодинамических характеристик полупроводниковых систем Zn–Se и Zn–S. Выявлены температурные области существования компонентов конденсированной и газовой фаз, образующихся при нагревании соединений ZnSe и ZnS в интервале температур 300–3000 К в атмосфере Ar в широком диапазоне давлений: от 1 до 10⁹ Па.

Показано, что при атмосферном давлении $P = 10^5$ Па массовая доля соединений ZnS и ZnSe в конденсированном (твердом и жидком) состоянии практически не изменяется и составляет 0.99 в широком интервале температур (300–1800 K для ZnSe, 300–1600 для ZnS). Полное испарение ZnSe и ZnS, сопровождаемое увеличением массовой доли газовой фазы от 0.01 до 1, происходит при 2150 и 2100 K соответственно.

Показано, что температура, при которой начинается активное испарение ZnSe и ZnS, с ростом давления увеличивается. Получены уравнения, описывающие зависимость температуры испарения от давления.

Выявлено, что температурные зависимости термодинамических характеристик систем Zn–Se и Zn–S не являются монотонными, на графиках наблюдаются изломы, которые можно объяснить фазовыми переходами, происходящими в системе.

Исследовано влияние примесей железа и хрома на равновесные характеристики систем Zn–Se и Zn–S. Показано, что с ростом концентрации хрома и железа энтальпия и энтропия обеих систем линейно возрастают. Введение примеси увеличивает теплосодержание и разупорядочение системы, что оказывает существенное влияние на физические и химические свойства соединений ZnSe и ZnS. Сравнение результатов термодинамического моделирования и экспериментальных данных о влиянии ионов хрома на коэффициент поглощения в поликристаллическом селениде цинка, легированном диффузионным методом, показывает, что между ними существует качественное согласование.

Полученные результаты позволяют оценить состав конденсированной фазы, образующейся при равновесном нагревании изученных систем, прогнозировать поведение материалов в экстремальных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники. Проводники, полупроводники, диэлектрики: Учебник. Т. 1. СПб.: Изд-во "Лань", 2015.
- 2. Кульчицкий Н., Наумов А., Семенов В. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка // Фотоника. 2015. **54**. № 6. С. 90–99.
- 3. Sorokina I.T. Cr²⁺-doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics // Optical Materials. 2004. **26**. № 4. P. 395–412.
- 4. Mirov S., Fedorov V., Moskalev I., Mirov M., Martyshkin D. Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors // J. Luminescence. 2013. **133**. P. 268–275.
- 5. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A. 4.0–4.5 mkm lasing of Fe: ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material // Optics Letters. 1999. 24. № 23. P. 1720–1722.
- Шерстнев В.В., Монахов А.М., Астахова А.П., Кислякова А.Ю., Яковлев Ю.П., Аверкиев Н.С., Krier A., Hill G. Полупроводниковые WGM-лазеры среднего инфракрасного диапазона // Физика и техника полупроводников, 2005. 39. № 9. С. 1122–1128.
- Ilinykh N.I., Kovalev L.E., Vachnenko G.A. Thermodynamic modeling of Zn–S and Zn–Se alloys // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2–6, 2018. Yekaterinburg. 2018. P. 68.
- Акимов В.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия с использованием Fe²⁺: ZnSe-лазера // Квантовая электроника, 2007. **37**. № 11. С. 1071–1075.
- 9. Cizmeciyan M. Natali, Cankaya Huseyin, Kurt Adnan, and Sennaroglu Alphan. Kerr- lens modelocked femtosecond Cr²⁺: ZnSe laser at 2420 nm // Optics letters. 2009. **34**. № 20. P. 3056–3058
- Родин С. А. Диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами Cr²⁺. Дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук, 2018.
- Ndap J.-O., Chattopadhyay K., Adetunji O.O., Zelmon D.E., Burger A. Thermal diffusion of Cr²⁺ in bulk ZnSe // J. Crystal Growth. 2002. 240. P. 176–184.
- Fukuda T., Umetsu K., Rudolph P., Koh H.J., Iida S., Uchiki H., Tsuboi N. Growth and characterization of twin-free ZnSe single crystals by the vertical Bridgman method // J. Crystal Growth. 1996. 161. P. 45–50.
- Komar V.K. ZnSe: Cr²⁺ laser crystals grown by Bridgman method // Functional materials. 2009. 16. № 2. P. 192–196.
- Demianiuk M. Growth of Zn_{1-x}Mn_xSe and Zn_{1-x}Fe_xSe mixed crystals // Mat. Res. Bull. 1990. 25. P. 337–342.
- Mierczyk Z., Majchrowski A., Kityk Mierczyk I.V. ZnSe: Co²⁺ crystals as saturable absorbers for laser applications // Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics. Proceedings of SPIE. 2003. **5136**. P. 31–35.
- 16. Чугай О.Н., Герасименко А.С., Комарь В.К., Морозов Д.С., Олейник С.В., Пузиков В.М., Ризак И.М., Сулима С.В. Диэлектрические свойства кристаллов ZnSe, выращенных из расплава // Физика твердого тела. 2010. 52. № 12. С. 2307–2311.
- 17. Чугай О.Н., Герасименко А.С., Комарь В.К., Наливайко Д.П., Олейник С.В., Подшивалова О.В., Сулима С.В., Новохатская Т.Н. Влияние легирующих атомов Сг на диэлектрические свойства кристаллов ZnSe, выращенных из расплава // Физика твердого тела. 2013. 55. № 1. С. 50–52.
- Korotkov V.A., Bruk L.I., Simashkevich A.V., Gorea O.S., Kovalev L.E., Malikova L.V. Deep centers influence on photoresponse characteristics in high-resistivity ZnSe // Materials Research Society Symposium Proceedings. 1997. 442. P. 579–584.
- 19. Belenchuk A.V., Ilyinykh N.I., Kovalev L.E. Secondary ion mass spectroscopy of zinc selenide crystals with photoconductivity // Russian Physics J. 2017. **59.** № 10. P. 1718–1720.

- Mualin O., Vogel E.E., de Oru'e M.A., Martinelli L., Bevilacqua G., Schulz H.J. Two-mode Jahn-Teller effect in the absorption spectra of Fe²⁺ in II–VI and III–V semiconductors // Physical Review B. 2001. 65. 035211.
- 21. Il'inykh N.I., Kovalev L.E. // Inorganic Materials. 2018. **54**. № 8. P. 757–759. https://doi.org/10.1134/S0020168518080083
- 22. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967.
- Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.И. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989.
- 24. Сысоев Л.А., Райскин Э.К., Гурьев В.Р. Измерение температур плавления сульфидов, селенидов и теллуридов цинка и кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1967. **3**. № 2. С. 390–391.
- Ильиных Н.И., Малкова И.А. Термодинамическое моделирование расплавов полупроводниковых систем AIII–BV // Расплавы. 2018. № 4. С. 398–410.
- 26. Il'inykh N.I., Malkova I.A. Thermodynamic Simulation of the III–V Semiconductor Melts // Russian Metallurgy. 2018. № 8. P. 750–757.
- Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2012. С. 240–249.
- Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1983.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
- Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF Zn-S AND Zn-Se SYSTEMS

N. I. Ilinykh¹, L. E. Kovalev²

¹Institute of Metallurgy of Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Uman National University of Horticulture, Uman, Ukraine

The investigation of the equilibrium composition and thermodynamic characteristics of Zn-Se and Zn-S semiconductor systems was carried out. There are obtained the temperature regions of existence of condensed and gas phase components formed when ZnSe and ZnS compounds are heated in the temperature range of 300–3000 K in the argon atmosphere in a wide pressure range: from 1 to 10^9 Pa. Equations describing the dependence of the evaporation temperature on the pressure are obtained. The influence of iron and chromium impurities on the equilibrium characteristics of Zn–Se and Zn–S systems was studied. It is shown that with increasing concentrations of chromium and iron, the enthalpy and entropy of both systems increase linearly. The results obtained are in good agreement with experimental data on the dependence of the absorption coefficient and effective generation of zinc selenide and sulfide on the impurity concentration.

Keywords: zinc selenide, zinc sulfide, thermodynamic modeling

REFERENCES

- Sorokin V.S., Antipov B.L., Lasareva N.P. Materialy i element elektronnoi techniki. Provodniki, poluprovodniki, dielectriki: Uchebnik. T. 1. [Materials and elements of electronic equipment. Conductors, semiconductors, dielectrics: Textbook. Vol. 1.]. Spb: Publishing house "Lan", 2015. [In Russian].
- Kul'chitsky N., Naumov A., Semenov V. Sovremennyye optoelektronnyye pribory na ocnove celenida tsinka [Modern optoelectronic devices based on zinc selenide] // Fotonica.2015. 54. № 6. P. 90–99. [In Russian].
- 3. Sorokina I.T. Cr²⁺-doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics // Optical Materials. 2004. **26**. № 4. P. 395–412.
- 4. Mirov S., Fedorov V., Moskalev I., Mirov M., Martyshkin D. Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors // J. Luminescence. 2013. **133**. P. 268–275.

- 5. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A. 4.0–4.5 mkm lasing of Fe: ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material // Optics Letters. 1999. 24. № 23. P. 1720–1722.
- 6. Sherstnev V.V., Monachov A.M., Astachova A.P., Kisljakova A.Ju., Yakovlev Ju.P., Averkiev N.S., Krier A., Hill G. Poluprovodnikovyye WGM-lazery srednego infrakrasnogo diapazona [Mid-infrared semiconductor WGM lasers] // Fisika i technika poluprovodnikov. 2005. 39. № 9. P. 1122–1128. [In Russian].
- Ilinykh N.I., Kovalev L.E., Vachnenko G.A. Thermodynamic modeling of Zn–S and Zn–Se alloys // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2–6, 2018. Yekaterinburg. 2018. P. 68.
- Akimov V.A., Kozlovskii V.I., Korostelin Ju.V., Landman A.I., Podmar'kov Ju.P., Frolov M.P. Vnutrirezonatornaya lazernaya spektroskopiya s ispol'zovaniyem Fe²⁺: ZnSe-lazera [Intra-resonator laser spectroscopy using Fe²⁺: ZnSe laser] // Kvantovaja electronica. 2007. **37**. № 11. P. 1071– 1075. [In Russian].
- 9. Cizmeciyan M. Natali, Cankaya Huseyin, Kurt Adnan, and Sennaroglu Alphan. Kerr- lens modelocked femtosecond Cr²⁺: ZnSe laser at 2420 nm // Optics letters. 2009. **34**. № 20. P. 3056–3058
- 10. Rodin S.A. Diffuzionnoye legirovaniye CVD-ZnSe ionami Cr²⁺. [Diffusion doping of CVD-ZnSe with Cr²⁺ ions]. Diss. for the degree of cand. chem. sciences. 2018. [In Russian].
- Ndap J.-O., Chattopadhyay K., Adetunji O.O., Zelmon D.E., Burger A. Thermal diffusion of Cr²⁺ in bulk ZnSe // J. Crystal Growth. 2002. 240. P. 176–184.
- Fukuda T., Umetsu K., Rudolph P., Koh H.J., Iida S., Uchiki H., Tsuboi N. Growth and characterization of twin-free ZnSe single crystals by the vertical Bridgman method // J. Crystal Growth. 1996. 161. P. 45–50.
- Komar V.K. ZnSe: Cr²⁺ laser crystals grown by Bridgman method // Functional materials. 2009.
 No 2. P. 192–196.
- Demianiuk M. Growth of Zn_{1-x}Mn_xSe and Zn_{1-x}Fe_xSe mixed crystals // Mat. Res. Bull. 1990. 25. P. 337–342.
- Mierczyk Z., Majchrowski A., Kityk Mierczyk I.V. ZnSe: Co²⁺ crystals as saturable absorbers for laser applications // Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics. Proceedings of SPIE. 2003. **5136**. P. 31–35.
- 16. Chugai O.N., Gerasimenko A.S., Komar V.K., Morosov D.S., Oleinic S.V., Pusikov V.M., Rizak I.M., Sulima S.V. Dielektricheskiye svoystva kristallov ZnSe, vyrashchennykh iz rasplava [Dielectric properties of ZnSe crystals grown from a melt] // Fisika tverdogo tela. 2010. **52**. № 12. P. 2307– 2311. [In Russian].
- 17. Chugai O.N., Gerasimenko A.S., Komar V.K., Nalivaiko D.P Oleinic S.V., Podshivalova O.V., Sulima S.V., Novochatskaja T.N. Vliyaniye legiruyushchikh atomov Cr na dielektricheskiye svoystva kristallov ZnSe, vyrashchennykh iz rasplava [Influence of alloying Cr atoms on the dielectric properties of ZnSe crystals grown from a melt] // Fisika tverdogo tela. 2013. 55. № 1. P. 50–52. [In Russian].
- Korotkov V.A., Bruk L.I., Simashkevich A.V., Gorea O.S., Kovalev L.E., Malikova L.V. Deep centers influence on photoresponse characteristics in high-resistivity ZnSe // Materials Research Society Symposium Proceedings. 1997. 442. P. 579–584.
- 19. Belenchuk A.V., Ilyinykh N.I., Kovalev L.E. Secondary ion mass spectroscopy of zinc selenide crystals with photoconductivity // Russian Physics J. 2017. **59.** № 10. P. 1718–1720.
- Mualin O., Vogel E.E., de Oru'e M.A., Martinelli L., Bevilacqua G., Schulz H.J. Two-mode Jahn-Teller effect in the absorption spectra of Fe²⁺ in II–VI and III–V semiconductors // Physical Review B. 2001. 65. 035211.
- 21. Il'inykh N.I., Kovalev L.E. // Inorganic Materials. 2018. **54**. № 8. P. 757–759. https://doi.org/10.1134/S0020168518080083
- Glasov V.M., Chizhevskaja S.N., Glagoleva N.N. Zhidkie poluprovodniki [Liquid semiconductors]. Moscow: Nauka, 1967. [In Russian].
- Glasov V.M., Vobst M., Timoshenko V.I. Metody issledovania cvoistv zhidkich metallov I poluprovodnikov [Methods for studying of the properties of liquid metals and semiconductors]. M.: Metallurgia, 1989. [In Russian].
- 24. Syisoev L.A, Raiskin E.K., Gur'ev V.P. Izmereniye temperatur plavleniya sul'fidov, selenidov i telluridov tsinka i kadmiya [Measurement of melting temperatures of zinc and cadmium sulfides, selenides and tellurides] // Izvestija AN SSSR. Neorg. Mater. 1967. 3. № 2. P. 390–391. [In Russian].

- 25. Ilinykh N.I., Malkova I.A. Termodinamicheskoye modelirovaniye rasplavov poluprovodnikovykh sistem AIII–BV [Thermodynamic Modeling of the AIII–BV Semiconductor Melts] // Rasplavy. 2018. № 4. P. 398–410. [In Russian].
- 26. Il'inykh N.I., Malkova I.A. Thermodynamic Simulation of the III–V Semiconductor Melts // Russian Metallurgy. 2018. № 8. P. 750–757.
- 27. Trusov B.G. Programmnaya sistema modelirovaniya fazovykh i khimicheskikh ravnove-siy pri vysokikh temperaturakh [Programmatic system for modeling phase and chemical equilibria at high temperatures] // Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Priborostroenie. 2012. P. 240–249. [In Russian].
- Sinjarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev G.K. Primenenie EVM dlja termodinamicheskich paschetov metallurgicheskich processov [The use of IBM for the thermodynamic calculations of metallurgical processes]. M.: Nauka, 1983. [In Russian].
- Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoe modelirovanie v visokotemperaturnych neorganicheskich sistemach [Thermodynamic modeling in the high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgia, 1994. [In Russian].
- 30. Ilinykh N.I., Kulikova T.V., Moiseev G.K. Sostav I ravnovesnye characteristiki metallicheskich rasplavov binarnych sisten na osnove zeleza, nikelja i aljuminija [Composition and equilibrium characteristics of metallic melts of binary systems based on iron, nickel and aluminum]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. [In Russian].

УДК 544.6.018.42-14

РАСЧЕТ МОЛЯРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ AICl₃-1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД

© 2020 г. В. А. Эльтерман^{*a*, *}, Л. А. Елшина^{*a*}, П. Ю. Шевелин^{*a*}, А. В. Бороздин^{*a*}

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

> Поступила в редакцию 28.06.2020 г. После доработки 15.07.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

Хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) являются самыми перспективными электролитами для низкотемпературного электролиза алюминия и алюминий-ионного аккумулятора. Актуальной проблемой в этой области исследований является определение ионного состава и концентраций ионов в ИЖ. В настоящей работе был исследован низкотемпературный расплав состава $AlCl_3$ —1-бутил-3-метилимидазолий хлорид в кислотном диапазоне концентраций хлорида алюминия (при мольных долях хлорида алюминия от 0.5 до 0.67). Для расчета молярных концентраций ионов в исследуемом электролите был проведен цикл измерений плотности ионной жидкости дилатометрическим методом в широком температурном интервале (от 0 до 100° С). Из экспериментальных значений плотности были рассчитаны значения молярных объемов ионной жидкости. Изотермы и политермы плотности и молярного объема ионной жидкости уменьшается, а молярный объем увеличивается. При увеличение плотности и уменьшение молярного объема исследуемой ионной жидкости в расплаве наблюдается увеличение плотности и уменьшение молярного объема исследуемой ионной жидкости уменьшения в расплаве наблюдается увеличение плотности и уменьшение молярного объема исследуемой ионной жидкости вследствие уве-

личения концентрации более тяжелого аниона $Al_2Cl_7^-$ в сравнении с анионом $AlCl_4^-$. Исследуемая ионная жидкость была представлена как смесь двух солей: 1-бутил-3-

метилимидазолий-AlCl₄ (ионная жидкость при мольной доле хлорида алюминия,

равной 0.5) и 1-бутил-3-метилимидазолий $-Al_2Cl_7^-$ (ионная жидкость при мольной доле хлорида алюминия, равной 0.67). Для смесей этих солей было доказано правило аддитивного сложения плотностей и молярных объемов, были рассчитаны молярные концентрации ионов, присутствующих в смеси. Зависимость концентрации каждого иона, как от температуры, так и от мольной доли хлорида алюминия, можно описать линейной зависимостью. При увеличении температуры молярные концентрации каждого вида ионов уменьшаются за счет роста молярного объема.

Ключевые слова: хлоралюминатные ионные жидкости, низкотемпературные расплавы, плотность, молярный объем, молярные концентрации **DOI:** 10.31857/S0235010620060055

введение

Хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) это смеси хлорида алюминия и хлорида крупного огранического катиона, которые можно считать расплавами при комнатной температуре. В качестве электролитов алюминий-ионных аккумуляторов и электро-

лиза алюминия необходимо использовать безводные электролиты, поскольку при контакте с молекулами воды на поверхности алюминиевого электрода образуется труднорастворимая пассивная пленка оксида/гидроксида алюминия. Хлоралюминатные ИЖ считаются наиболее перспективными электролитами для обратимого окисления/восстановления алюминия, и, следовательно, наиболее применимы в алюминий-ионных аккумуляторах. ИЖ обладают высокой термической стабильностью, негорючестью, нелетучими свойствами и низким давлением паров [1], что обеспечивает гораздо меньшую токсичность и более высокую безопасность, по сравнению с электролитами на основе эфирных растворителей [2], ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол, их смеси и их производные [3]), диалкилсульфонов [4], которые могут быть использованы в качестве электролита в алюминий-ионном аккумуляторе. Кроме того, ИЖ обладают широким окном электрохимической стабильности от 4.5 до 6 В [5]. Перспективным электролитом для алюминий-ионного аккумулятора является хлоралюминатная ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (AlCl₃–[BMIm]Cl).

Исследуемый расплав можно классифицировать как основной, нейтральный или кислый с точки зрения присутствия в электролите хлорид анионов [6]. Когда молярная доля $AlCl_3(N)$ меньше 0.5, расплав классифицируют как основной и в нем присут-

ствуют ионы [BMIm]⁺, Cl⁻, AlCl₄. Уравнение диссоциации расплава (1) будет выглядеть как:

$$n\text{AlCl}_3 + [\text{BMIm}]\text{Cl} \leftrightarrow [\text{BMIm}]^+ + n\text{AlCl}_4^- + (1-n)\text{Cl}^-, \tag{1}$$

где 0 < *n* < 1.

Когда N в расплаве достигает 0.5, в электролите присутствуют только ионы $[BMIm]^+$ и AlCl₄, при этом хлорид анионы отсутствуют. Такая ИЖ считается нейтральной. Уравнение диссоциации нейтральной ИЖ можно записать как (2):

$$AlCl_3 + [BMIm]Cl \leftrightarrow [BMIm]^+ + AlCl_4^-.$$
⁽²⁾

При $0.5 < N \le 0.67$ появляется частица $Al_2Cl_7^-$, существование которой доказано спектроскопическими методами, такими как спектроскопия комбинационного рассеяния света [7], ЯМР-спектроскопия [8]. При таких условиях расплав считается кислотным и содержит частицы [BMIm]⁺, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$. Уравнение диссоциации кислотного расплава может быть записано как (3):

$$n\text{AlCl}_3 + [\text{BMIm}]\text{Cl} \leftrightarrow [\text{BMIm}]^+ + (2-n)\text{AlCl}_4^- + (n-1)\text{Al}_2\text{Cl}_7^-, \tag{3}$$

где 1 < *n* ≤ 2.

Хлоралюминатные ИЖ, проявляющие свойства кислоты Льюиса с азотцентрированными катионами имидазолия, обладают способностью к обратимому осаждению металлического алюминия под действием электрического тока, и уже зарекомендовали себя в качестве электролитов для алюминий-ионных аккумуляторов и для электроосаждения алюминия [9, 10]. В работе [11] сообщалось об электрохимической актив-

ности алюминия в хлоралюминтаной ИЖ. Установлено, что наличие частицы $Al_2Cl_7^-$ обуславливает протекание как катодной, так и анодной электрохимической реакции на поверхности алюминия в диапазоне потенциалов от -50 до 50 мВ. В таких расплавах на алюминиевом электроде могут протекать следующие реакции.

$$4Al_2Cl_7^- + 3\bar{e} \leftrightarrow Al + 7AlCl_4^- [1] \tag{4}$$

или

$$4\text{AlCl}_3 + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Al} + 3\text{AlCl}_4^- [12] \tag{5}$$

Определение ионного состава ИЖ и концентраций алюминийсодержащих частиц являются актуальными проблемами, которые исследователи ранее решали с помощью применения спектроскопических методов, так как разделить концентрации алюминийсодержащих анионов химическими методами не представляется возможным. В периодической литературе сообщалось об изучении ионного состав хлоралюминатных ИЖ с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса [8, 13, 14], спектроскопии комбинационного рассеяния света [7, 15] и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье [16]. В работе Феррары [8] были получены концентрацион-

ные зависимости Al₂Cl₇ в хлоралюминатной ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий хлорид в

диапазоне концентраций N от 0.52 до 0.63. По данным ЯМР, концентрация $Al_2Cl_7^-$

имеет нелинейный вид. Максимальная концентрация анионов $Al_2Cl_7^-$ составила 20 мол. % при N = 0.55. В работах [7, 13–16] численные значения концентраций ионов в кислотной ИЖ не были получены. Однако выявлен тренд изменения концентраций анионов, коррелирующий с уравнением (3), но противоречащий результатам работы

[8]. То есть, при увеличении N от 0.5 до 0.67 концентрация AlCl₄ монотонно уменьша-

ется, а концентрация $Al_2Cl_7^-$ монотонно возрастает. Фаннин и соавторы [13], применяя модель расплава, в которой ионы присутствуют только в виде простых ионных пар, линейно описали зависимость концентраций хлоралюминатных анионов в кислотном диапазоне концентраций хлорида алюминия при *N* от 0.5 до 0.67. Концентра-

ция ионов $Al_2Cl_7^-$, с увеличением содержания $AlCl_3$, линейно возрастает от 0 до 1 мольной анионной доли в исследуемом диапазоне концентраций $AlCl_3$.

Для решения проблемы расчета численных значений молярных концентраций ионов необходимо знание плотности ИЖ в широком температурном диапазоне. В работе [17] были найдены значения плотности ИЖ AlCl₃–[BMIm]Cl при N равных 0.33, 0.50, 0.66 в диапазоне температур от 11 до 82°C. В работе [18] плотность ионной жидкости исследована в кислотном диапазоне, когда мольная доля AlCl₃ превышает 0.5 в диапазоне температур от 25 до 70°C. В настоящей работе были проведены измерения плотности ИЖ при N от 0.5 до 0.67, так как кислотные ИЖ более интересны с точки зрения практического применения в качестве электролитов для алюминий-ионного аккумулятора и низкотемпературного электролиза алюминия. Были проведены измерения большего количества составов с разной концентрацией хлорида алюминия и увеличен температурный диапазон измерения плотности (от 0 до 100°C) по сравнению с работами [17, 18].

Целью данной работы является теоретический расчет молярных концентраций катиона 1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIm]^+$) и хлоралюминатных анионов ($AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$) на основании экспериментальных данных плотности системы $AlCl_3^-$ [BMIm]Cl, в зависимости от температуры исследуемой ИЖ и мольной доли хлорида алюминия в расплаве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

AlCl₃ (99.99%, безводный порошок, Ланхит) был коммерчески доступен и использовался для синтеза ИЖ без дополнительной подготовки. 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ([BMIm]Cl 98%, Tokyo Chemical Industry Co., LTD) перед использованием высушивали в вакууме при температуре 75°C и давлении 0.2 торр в течение 16 ч.

Синтез ионных жидкостей

Были получены ИЖ AlCl₃–[BMIm]Cl с мольными долям хлорида алюминия (N) в расплаве, равными 0.50, 0.57, 0.60, 0.64, 0.67. Синтез в перчаточном боксе UniLab MBraun в атмосфере сухого аргона. Хлоралюминатные ИЖ получали путем медленно-го добавления порошка AlCl₃ к порошку [BMIm]Cl. В результате смешивания двух твердых при комнатной температуре солей в определенных пропорциях получали жидкости с нужными мольными долями AlCl₃.

Измерение плотности ионных жидкостей

Плотности измеряли в закрытых дилатометрических пробирках, изготовленных из кварца. Объемы пробирок калибровали дистиллированной водой. На каждом дилатометре была отмечена контрольная метка посередине пробирки. ИЖ с разным содержанием AlCl₃ загружали в дилатометры внутри перчаточного бокса UniLab MBraun с атмосферой особо чистого аргона (H_2O , $O_2 < 0.1$ ppm). Объемы пробирок были приблизительно равны 2.5 см³, а внутренний диаметр пробирки порядка 0.8 см. Массу пустой пробирки и пробирки с ИЖ измеряли на заранее откалиброванных аналитических весах AND GH-202 с ценой деления 0.1 мг. Нагрев пробирки с ИЖ производили в печи сопротивления с вырезанными отверстиями для наблюдения изменения уровня мениска. Охлаждение производили с помощью погружного охладителя Huber TC45E с температурным контроллером и датчиком температуры Pt100. В качестве охлаждаемой жидкости использовали водно-спиртовой раствор с массовым содержанием этилового спирта 20 мас. %. Измерения проводили при достижении стационарной температуры внутри печи сопротивления и охлажденной жидкости. Экспериментальные измерения объемов ИЖ с разным содержание AlCl₃ в диапазоне температур от 0 до 100°C были сделаны путем измерения расстояния от нижней части мениска до контрольной метки с помощью катетометра с ценой деления 10 мкм.

Погрешность измерения плотности рассчитывали как погрешность косвенных измерений. Погрешность измерения плотности определяется погрешностью измерения объема ИЖ, так как погрешность измерения массы ИЖ мала по сравнению с погрешностью измерения объема.

Наибольшее значение погрешности определения плотности ($\Delta \rho = 0.0084 \text{ г} \cdot \text{сm}^{-3}$) имеет жидкость с наибольшей плотностью, где концентрация AlCl₃ равна 67 мол. % при температуре 0°C ($\rho = 1.3437 \text{ г} \cdot \text{сm}^{-3}$). Таким образом, максимальная относительная погрешность измерения плотности составляет 0.6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные значения плотности ИЖ при различных температурах согласуются с рассчитанными плотностями по ур. (6):

$$\rho = \rho_0 + k_1 t, \tag{6}$$

где *t* – температура, °C; ρ_0 (г · см⁻³) и k_1 (г · см⁻³ · °C⁻¹) – константы.

Значения подбираемых параметров ρ_0 и k_1 приведены в табл. 1, где N – мольная доля AlCl₃.

Молярный объем исследуемой ИЖ может быть рассчитан по формуле (7).

$$V_{\rm m} = M/\rho, \tag{7}$$

где M — молярная масса бинарной смеси солей [BMIm]Cl и AlCl₃, которую рассчитывали по формуле (8):

$$M = N \cdot M_{\text{AlCl}_3} + (1 - N) \cdot M_{[\text{BMIm}]\text{Cl}},\tag{8}$$

Ν	ρ_0 , г · см ⁻³	$-10^4 \cdot k_1, \mathrm{f} \cdot \mathrm{cm}^{-3} \cdot \mathrm{°C}^{-1}$	$10^{-2} \cdot V_{m0}$, см ³ · моль ⁻¹	$10^2 \cdot k_2, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{моль}^{-1} \cdot ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$
0.50	1.255	7.407	1.227	7.688
0.57	1.286	7.876	1.176	7.688
0.60	1.305	8.138	1.148	7.635
0.64	1.325	8.348	1.120	7.528
0.67	1.344	8.539	1.094	7.417

Таблица 1. Параметры уравнений (6) и (9) для плотности и молярного объема ионной жидкости AlCl₃-[BMIm]Cl

где M_{AlCl_3} и $M_{[BMIm]Cl}$ — молярные массы чистых солей хлорида алюминия и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида, которые равны 133.34 и 174.62 г · моль⁻¹.

Значения молярных объемов ИЖ можно описать линейной зависимостью от температуры, согласно уравнению (9):

$$V_{\rm m} = V_{\rm m0} + k_2 t, \tag{9}$$

где *t* – температура, °C; V_{m0} (см³ · моль⁻¹) и k_2 (см³ · моль⁻¹ · °C⁻¹) – константы.

Значения подбираемых параметров $V_{\rm m0}$ и k_2 приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведены типичные для всех исследуемых составов экспериментальные температурные зависимости плотности и молярного объема ИЖ при N = 0.57. Данный состав был выбран в качестве примера, так как в нем присутствуют как ионы $AlCl_4^-$, так и ионы $Al_2Cl_7^-$, причем концентрации анионов при этом отношении не равны.

Как и ожидалось, плотность ИЖ уменьшается с ростом температуры. Это явление отражает то, что повышение температуры приводит к увеличению молярного объема ИЖ и уменьшению молярной концентрации ионов в единице объема.

На рис. 2 приведены изотермы плотности и молярного объема ИЖ AlCl₃--[BMIm]Cl для температур 0 и 100°C.

При увеличении N наблюдается увеличение плотности исследуемой ИЖ. Это можно связать с ростом концентрации более тяжелых анионов при увеличении N. В исследуемом диапазоне концентраций AlCl₃ анионы Cl⁻ отсутствуют, концентрация AlCl₄ уменьшается, а концентрация Al₂Cl₇ возрастает (формула (3)).



Рис. 1. Зависимость плотности и молярного объема ИЖ при N = 0.57 от температуры.



Рис. 2. Зависимость плотности и молярного объема ИЖ AlCl₃–[BMIm]Cl от мольной доли хлорида алюминия при температурах 0 и 100°C.

С учетом погрешности измерения плотности ИЖ изотермы плотности и молярного объема можнно описать линейной зависимостью с минимальным значением квадрата коэффициента корреляции равным 0.994.

По модели расплава, в которой ионы присутствуют только в виде простых ионных пар ([BMIm]⁺–AlCl₄⁻; [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻) [13, 17], при N = 0.5 в ИЖ присутствуют только ионы [BMIm]⁺ и AlCl₄⁻, а при N = 0.67 – только ионы [BMIm]⁺ и Al₂Cl₇⁻. ИЖ можно представить как смесь двух солей: [BMIm]⁺–AlCl₄⁻ и [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻, молярная доля которых меняется от 0 до 1, при $0.5 \le N \le 0.67$. При аддитивном сложении плотностей и молярных объемов двух жидкостей, образующих смесь солей, плотность и молярный объем солевой смеси рассчитывают по формулам (10) и (11), соответственно.

$$\rho_N = \omega_4 \cdot \rho_4 + \omega_7 \cdot \rho_7, \tag{10}$$

$$V_{\mathrm{m}N} = \omega_4 \cdot V_{\mathrm{m}4} + \omega_7 \cdot V_{\mathrm{m}7},\tag{11}$$

где ρ_N , V_{mN} – плотность и молярный объем ИЖ при мольной доле AlCl₃, равной N, соответсвенно; ω_4 , ω_7 – молярные доли солей [BMIm]⁺–AlCl₄⁻ и [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻ при мольной доле AlCl₃, равной N, соответственно; ρ_4 , V_{m4} – плотность и молярный объем соли [BMIm]⁺–AlCl₄⁻ (ИЖ при N = 0.5); ρ_7 , V_{m7} – плотность и молярный объем соли [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻ (ИЖ при N = 0.67).

Рассчитанные значения плотностей и молярных объемов по формулам (10) и (11) близки к экспериментальным значениям. На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные изотермы плотности и молярного объема ИЖ при температуре 50°С.

Максимальное относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных значений плотности составляет 0.35%, а максимальное относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных значений молярного объема составляет 0.98%. Таким образом, плотность или молярный объем ИЖ можно рассчитать с помощью формул (10) и (11), зная плотности солей $[BMIm]^+$ –AlCl⁻₄ (N = 0.5) и $[BMIm]^+$ –Al₂Cl⁻₇ (N = 0.67).

По модели простых ионных пар образование частиц при $0.5 \le N \le 0.67$ происходит по следующим формулам. Равное количество молей [BMIm]Cl и AlCl₃ образуют такое



Рис. 3. Эксперементальные и расчетные значения плотности и молярного объема ИЖ при $t = 50^{\circ}$ С.

же количество молей ионов $[BMIm]^+$ и AlCl₄⁻ (формула (12)). Затем избыточное количество AlCl₃ образует с ионом AlCl₄⁻ анион Al₂Cl₇⁻, который можно рассматривать как агрегат, состоящий из частиц AlCl₃ и AlCl₄⁻ (формула (13)), при этом уменьшая концентрацию ионов AlCl₄⁻.

$$(1 - N)[BMIm]Cl + NAlCl_{3} = (1 - N)[BMIm]Cl + (1 - N)AlCl_{3} + (2N - 1)AlCl_{3} = (1 - N)[BMIm]^{+} + (1 - N)AlCl_{4}^{-} + (2N - 1)AlCl_{3},$$

$$(1 - N)[BMIm]^{+} + (1 - N)AlCl_{4}^{-} + (2N - 1)AlCl_{3} = (1 - N)[BMIm]^{+} + (2 - 3N)AlCl_{4}^{-} + (2N - 1)(AlCl_{4}^{-} + AlCl_{2}).$$
(12)

Коэффициенты в формуле (13), стоящие перед ионами, соответственно равны мольным долям этих частиц в ИЖ. Частица $Al_2Cl_7^-$ представлена в виде агрегата, состоящего из двух частиц $AlCl_4^-$ и $AlCl_3$, так как при представлении иона $Al_2Cl_7^-$ в виде отдельной частицы сумма мольных долей ионов не будет равна единице.

Молярная концентрация всех присутствующих ионов в ИЖ, это обратная величина от молярного объема. Предполагая, что ИЖ полностью диссоциирована и молярные объемы солей $[BMIm]^+$ –AlCl₄⁻ и $[BMIm]^+$ –Al₂Cl₇⁻ аддитивно складываются, а также зная мольные доли каждого иона в ИЖ (формула (13)), по формуле (14) можно рассчитать молярные концентрации каждого иона.

$$C_i = \omega_i / V_m \tag{14}$$

ω_{*i*} — мольная доля иона.

Значения молярных концентраций ионов можно описать линейной зависимостью от температуры, согласно уравнениям (15)–(17):

$$C_{[\text{BMIm}]^+} = C_{\text{B}} + k_{\text{B}}t,\tag{15}$$

$$C_{\text{AICI}_4^-} = C_4 + k_4 t, \tag{16}$$

$$C_{A1_{7}C1_{7}} = C_{7} + k_{7}t, \tag{17}$$

где t – температура, °C; C_B , C_4 , C_7 (моль · см⁻³) и k_B , k_4 , k_7 (моль · см⁻³ · °C⁻¹) – константы.

N	$10^3 \cdot C_{\rm B},$ моль · см ⁻³	$-10^{6} \cdot k_{\rm B},$ моль · см $^{-3} \cdot {}^{\circ}{\rm C}^{-1}$	$10^3 \cdot C_4,$ моль · см ⁻³	$-10^{6} \cdot k_4,$ моль · см $^{-3} \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$	$10^3 \cdot C_7,$ моль \cdot см ⁻³	$-10^{6} \cdot k_{7},$ моль · см $^{-3} \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$
0.50	4.075	2.404	4.075	2.404	0	0
0.57	3.695	2.267	2.586	1.587	1.108	0.680
0.60	3.483	2.173	1.741	1.087	1.741	1.087
0.64	3.247	2.046	0.812	0.512	2.435	1.535
0.67	3.046	1.935	0	0	3.046	1.935

Таблица 2. Параметры уравнений (15)-(17) для молярных концентраций ионов в ионной жид-кости AlCl₃-[BMIm]Cl

Значения подбираемых параметров $C_{\rm B}$, C_4 , C_7 , $k_{\rm B}$, k_4 , k_7 приведены в табл. 2.

Молярные концентрации катионов [BMIm]⁺ и анионов AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻ уменьшаются с ростом температуры за счет увеличения молярного объема ИЖ, так как константы $k_{\rm B}$, k_4 , k_7 уравнений (15)–(17), отвечающие за наклон прямой, имеют отрицательные значения для всех исследуемых составов (кроме k_4 (N = 0.50) = k_7 (N = 0.67) = 0, так как

при данных мольных долях хлорида алюминия концентрации $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$ равны 0 соответственно). Следовательно, зависимость молярной концентрации ионов от температуры имеет монотонно убывающий вид.

На рис. 4 приведены изотермы молярной концентрации ионов в исследуемой ИЖ $AlCl_3$ -[BMIm]Cl для температур 0 и 100°C.

При увеличении N наблюдается рост концентрации $Al_2Cl_7^-$ и уменьшение концентрации $AlCl_4^-$ за счет протекания реакции по ур. (3), которая предполагает увеличение концентрации $Al_2Cl_7^-$ с одновременным уменьшением концентрации $AlCl_4^-$ за счет добавления $AlCl_3$ в кислотную ИЖ.

Зависимость молярных концентраций всех ионов от мольной доли хлорида алюминия, в исследуемом температурном диапазоне, можно описать линейной зависимостью с минимальным значением квадрата коэффициента корреляции равным 0.999.



Рис. 4. Зависимости молярных концентраций ионов $[BMIm]^+$, $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ от мольной доли хлорида алюминия при температурах 0 и 100°С.

Уменьшение суммарной молярной концентрации ионов и, следовательно, молярной концентрации [BMIm]⁺ при увеличении N, не может происходить из-за изменения молярного объема. Молярный объем ИЖ при росте N уменьшается (рис. 3), что должно привести к к увеличению молярной концентрации ионов. Однако, на основании ур. (3), уменьшение суммарной молярной концентрации ионов и молярной концентрации [BMIm]⁺ приосходит из-за уменьшения количества ионов, за счет образования одной более объемной частицы $Al_2Cl_7^-$ из двух менее объемных частиц $AlCl_4^-$ и $AlCl_3$. Таким образом, один и тот же объем ИЖ будет содержать в себе разное количество ионов в зависимости от концентрации и размеров ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы увеличен темературный интервал (от 0 до 100° С) экспериметально измеренных плотностей хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метили-мидазолий хлорид (AlCl₃–[BMIm]Cl) в диапазоне концентраций *N* от 0.5 до 0.67 (где N – молярная доля AlCl₃ в расплаве).

В исследуемом диапазоне концентраций хлорида алюминия как изотермы, так и политермы плотности и молярного объема ИЖ имеют линейный вид. Например, для ИЖ при N = 0.57, плотность уменьшается с 1.286 до 1.207 г · см⁻³, а молярный объем увеличивается с 117.620 до 125.308 см³ · моль⁻¹ при увеличении температуры от 0 до 100°С. При увеличении N в расплаве наблюдается увеличение плотности исследуемой

ИЖ, что можно связать с ростом концентрации более тяжелых анионов $Al_2Cl_7^-$ (см. формулу (3)).

Для исследуемого диапазона концентраций было доказано правило аддитивного сложения плотностей и молярных объемов ИЖ, которую рассматривали как смесь со-лей [BMIm]–AlCl₄ и [BMIm]–Al₂Cl₇.

Были рассчитаны молярные концентрации ионов [BMIm]⁺, AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻ в исследуемом концентрационном и температурном диапазоне, на основании предположения о полной диссоциации ИЖ и знания плотности ИЖ. Зависимости молярных концентраций ионов, как от температуры, так и от мольной доли AlCl₃ в расплаве, имеют линейный вид. Например, для ИЖ при N = 0.57 молярная концентрация иона [BMIm]⁺ уменьшается с 3.697 до 3.470 ммоль · см⁻³, иона AlCl₄⁻ – уменьшается с 2.588 до 2.429 ммоль · см⁻³, иона Al₂Cl₇⁻ – уменьшается с 1.109 до 1.041 ммоль · см⁻³ при увеличении температуры от 0 до 100°С. При увеличении N от 0.5 до 0.67 концентрация анионов Al₂Cl₇⁻ растет от 0 до 3.047 ммоль · см⁻³, концентрация анионов AlCl₄⁻ падает от 4.075 до 0 ммоль · см⁻³ при температуре 0°С (согласно уравнению (3)). Уменьшение молярной концентрации [BMIm]⁺ при увеличении N приосходит из-за уменьшения количества ионов на единицу объема, за счет образования одной более объемной ча-

стицы $Al_2Cl_7^-$ из двух менее объемных частиц $AlCl_4^-$ и $AlCl_3$ (согласно уравнению (3)).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Pradhan D, Reddy R.G. // Mater. Chem. Phys. 2014. **143**. № 2. P. 564–569. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.033
- 2. Hess I.J., Betz J.F. Description of Al deposition plant based on AlCl₃ and LiH soln. in ethyl ether // Met. Fin. 1971. **3**. P. 38–42.

- 3. Simanavičius L., Šarkis A. // Metal. Electrochim. Acta. 2000. **46**. P. 499–507. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00537-5
- 4. Legrand L., Tranchant A., Messina R. // Electrochim. Act a. 1994. **39**. P. 1427–1431. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85054-2
- Mori T., Orikasa Y., Nakanishi K., Kezheng C., Hattori M., Ohta T., Uchimoto Y. // J. Power Sources. 2016. 313. P. 9–14. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.062
- Lai P. K., Skyllas-Kazacos M. // J. Electroanal. Chem. 1988. 248. P. 431–440. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85103-9
- Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Saboungi M.-L. // Inorg Chem. 1995. 34. P. 2990–2993. https://doi.org/10.1021/ic00115a029
- Ferrara C., Dall'Asta V., Berbenni V., Quartarone E., Mustarelli P. // J. Phys. Chem. 2017. 121. P. 26607–26614. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07562
- 9. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic instability of aluminum anode in acidic ionic liquid for aluminum-ion battery // Nanotechnology. 2018. **29**. P. 36LT01.
- Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. // J. Alloys Compd. 2016. 654. P. 163–170. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.137
- Elterman V.A., Shevelin P.Y., Chizhov D.L., Yolshina L.A., Il'ina E.A., Borozdin A.V., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Rusinov G.L. // Electrochim Acta. 2019. 323. P. 134806. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134806
- 12. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
- Fannin A.A., King L.A., Levisky J.A., Wilkes J.S. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 2609–2614. https://doi.org/10.1021/j150656a037
- Wilkes J.S., Frye J.S., Reynolds G.F. // Inorg. Chem. 1983. 22. P. 3870–3872. https://doi.org/10.1021/ic00168a011
- Huang M.-C., Yang C.-H., Chiang C.-C., Chiu S.-C., Chen Y.-F., Lin C.-Y., Wang L.-Y., Li Y.-L., Yang C.-C., Chang W.-S. // Energies. 2018. 11. P. 2760. https://doi.org/10.3390/en11102760
- Wang H., Gu S., Bai Y., Chen S., Zhu N., Wu C., Wu F. // Mater. Chem. A. 2015. 3. P. 22677– 22686.
 - https://doi.org/10.1039/C5TA06187C
- Fannin A.A., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughn R.L., Wilkes J.S., Williams J.L. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 2614–2621. https://doi.org/10.1021/j150656a038
- Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang J., Lu X. // J. Chem. Eng. Data. 2013. 58. P. 32–42. https://doi.org/10.1021/je3004904

CALCULATION OF MOLAR ION CONCENTRATIONS IN A MELTED AICI₃-1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE SYSTEM

V. A. Elterman¹, L. A. Yolshina¹, P. Yu. Shevelin¹, A. V. Borozdin¹

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

Chloraluminate ionic liquids are the most promising electrolytes for low-temperature electrolysis of aluminum and aluminum-ion batteries. An urgent problem in this area of research is the determination of the ionic composition and concentration of ions in IL. In this work, we investigated a low-temperature melt of the composition $AlCl_3-1$ -butyl-3-methylimidazolium chloride in the acidic range of aluminum chloride concentrations (at molar fractions of aluminum chloride from 0.5 to 0.67). To calculate the molar concentrations of ions in the electrolyte under study, a cycle of measurements of the density of the ionic liquid by the dilatometric method was carried out in a wide temperature range (from 0 to 100°C). From the experimental density values, the molar volumes of the ionic liquid were calculated. Iso-therms and polytherms of the density and molar volume of the ionic liquid are linear. With increasing temperature, the density of the ionic liquid decreases, and the molar volume increases in the molar fraction of aluminum chloride in the melt, an increase in the molar volume of the studied ionic liquid are observed due to an increase in the concentration of the heavier anion $Al_2Cl_7^-$ in comparison with the anion $AlCl_4^-$. The investigated ionic liquid was presented as a mixture of two salts: 1-butyl-3-methylimidazolium – $AlCl_4^-$ (ionic liquid with a molar fraction of aluminum chloride

equal to 0.5) and 1-butyl-3-methylimidazolium $- Al_2Cl_7^-$ (ionic liquid with a molar fraction of aluminum chloride equal to 0.67). For mixtures of these salts, the rule of additive addition of densities and molar volumes was proved, and the molar concentrations of ions present in the mixture were calculated. The dependence of the concentration of each ion both on temperature and on the molar fraction of aluminum chloride can be described by a linear dependence. With increasing temperature, the molar concentrations of each type of ions decrease due to an increase in the molar volume.

Keywords: chloraluminate ionic liquids, low-temperature melts, density, molar volume, molar concentration

REFERENCES

- 1. Pradhan D, Reddy R. G. // Mater. Chem. Phys. 2014. **143**. № 2. P. 564–569. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.033
- 2. Hess I.J., Betz J.F. Description of Al deposition plant based on AlCl₃ and LiH soln. in ethyl ether // Met. Fin. 1971. **3**. P. 38–42.
- Simanavičius L., Šarkis A. // Metal. Electrochim. Acta. 2000. 46. P. 499–507. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00537-5
- 4. Legrand L., Tranchant A., Messina R. // Electrochim. Act a. 1994. 39. P. 1427–1431. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85054-2
- Mori T., Orikasa Y., Nakanishi K., Kezheng C., Hattori M., Ohta T., Uchimoto Y. // J. Power Sources. 2016. 313. P. 9–14. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.062
- Lai P.K., Skyllas-Kazacos M. // J. Electroanal. Chem. 1988. 248. P. 431–440. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85103-9
- Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Saboungi M.-L. // Inorg Chem. 1995. 34. P. 2990–2993. https://doi.org/10.1021/ic00115a029
- Ferrara C., Dall'Asta V., Berbenni V., Quartarone E., Mustarelli P. // J. Phys. Chem. 2017. 121. P. 26607–26614. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07562
- 9. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic instability of aluminum anode in acidic ionic liquid for aluminum-ion battery // Nanotechnology. 2018. 29. P. 36LT01.
- Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. // J. Alloys Compd. 2016. 654. P. 163–170. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.137
- Elterman V.A., Shevelin P.Y., Chizhov D.L., Yolshina L.A., Il'ina E.A., Borozdin A.V., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Rusinov G.L. // Electrochim Acta. 2019. 323. P. 134806. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134806
- 12. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
- Fannin A.A., King L.A., Levisky J.A., Wilkes J.S. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 2609–2614. https://doi.org/10.1021/j150656a037
- 14. Wilkes J.S., Frye J.S., Reynolds G.F. // Inorg. Chem. 1983. 22. P. 3870–3872. https://doi.org/10.1021/ic00168a011
- Huang M.-C., Yang C.-H., Chiang C.-C., Chiu S.-C., Chen Y.-F., Lin C.-Y., Wang L.-Y., Li Y.-L., Yang C.-C., Chang W.-S. // Energies. 2018. 11. P. 2760. https://doi.org/10.3390/en11102760
- Wang H., Gu S., Bai Y., Chen S., Zhu N., Wu C., Wu F. // Mater. Chem. A. 2015. 3. P. 22677– 22686. https://doi.org/10.1039/C5TA06187C
- Fannin A.A., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughn R.L., Wilkes J.S., Williams J.L. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 2614–2621. https://doi.org/ 10.1021/j150656a038
- Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang J., Lu X. // J. Chem. Eng. Data. 2013. 58. P. 32–42. https://doi.org/10.1021/je3004904
НЕКРАСОВ ВАЛЕНТИН НИКОЛАЕВИЧ (1939–2020)



22 июля 2020 г. не стало лауреата Государственной премии СССР, доктора химических наук, активного автора и эксперта журнала "Расплавы" Валентина Николаевича Некрасова. Вся его научная деятельность с 1967 г. по окончании физико-технического факультета УрФУ (УПИ, г. Екатеринбург) связана с Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН, где он прошел путь от инженера до заведующего лабораторией теоретических исследований.

В.Н. Некрасов – автор и соавтор более 200 научных работ, в том числе трех монографий: "Газы и ионные расплавы" (1979 г), "Анодные процессы в галогенидных расплавах" (1983 г), "Физическая химия растворов галогенов в галогенидных расплавах" (1992 г). Большинство этих публикаций отражают развитое им оригинальное и уникальное научное направление – физическая химия и электрохимия растворов газов в ионных расплавах. В числе исследованных галогенидные, оксидные, оксидно-галогенидные расплавы, а в качестве растворенных компонентов изучены как инертные (благородные газы, азот), так и электрохимически активные (галогены, кислород, водород и др.) газы.

Теоретические работы, впервые выполненные В.Н. Некрасовым с коллегами и учениками, были посвящены исследованиям по термодинамическому моделированию компонентного состава сложных расплавленных солевых систем с газовой и твердой фазами, анализу многомаршрутных и многостадийных электродных реакций на газовых электродах в расплавленных солях, обоснованию релаксационных методик их исследования. Благодаря широкому научному кругозору В.Н. Некрасов внес существенный вклад в теоретические исследования по широкому спектру проблем в области строения расплавленных и твердых электролитов. Полученные результаты явились научной основой разработки ряда технологических процессов и электрохимических устройств для получения металлов и соединений электролизом солевых расплавов, конструирования эффективных газодиффузионных электродов для высокотемпературных химических источников тока, новых способов переработки первичного минерального и техногенного металлического сырья, каталитических процессов и др. в расплавах солей.

Яркая, насыщенная и продуктивная научная деятельность В.Н. Некрасова в сочетании с его многогранной эрудицией, естественной интеллигентностью и доброжелательностью к окружающим снискали глубокое уважение работавших с ним коллег и учеников.

Светлая память о Валентине Николаевиче Некрасове, замечательном ученом и прекрасном человеке, навсегда останется в сердцах всех, кто его знал.