

СОДЕРЖАНИЕ

Журналу “Расплавы” — 70 лет	553
Конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” и вклад академика РАН Н.А. Ватолина в ее организацию и проведение <i>О. В. Поспелова</i>	554
Локальная структура расплава фторида лития. II. Расчет структурных факторов методами <i>ab initio</i> и классической молекулярной динамики <i>М. А. Кобелев, Д. О. Закирьянов, Н. К. Ткачев</i>	557
Кинетика переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF в присутствии катионов щелочноземельных металлов <i>Д. А. Ветрова, С. А. Кузнецов</i>	566
Термодинамика взаимодействия хлорида кадмия с расплавом LiCl–KCl методом ЭДС <i>В. Г. Колясников, А. М. Потапов, В. Ю. Шишкин, А. Е. Дедюхин, Ю. П. Зайков</i>	576
Отделение пленок SiO ₂ от поверхности кремниевых нановолокон с использованием высокотемпературной вакуумной установки <i>А. В. Исаков, М. В. Лаптев, А. О. Худорожкова, А. С. Шмыгалева, А. П. Аписаров</i>	589
Проблемы выбора базисного набора для квантово-химического моделирования самарийсодержащих модельных систем <i>Ю. В. Стулов</i>	598
Термодинамическое моделирование реакции окисления UCl ₃ хлоридом свинца и восстановления UCl ₄ металлическим ураном в расплавленной эвтектике LiCl–KCl <i>А. М. Потапов, В. А. Кесикопулос, А. Е. Дедюхин, Ю. П. Зайков</i>	609
Диаграммы плавкости солевых смесей фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов <i>А. В. Крылосов, И. Б. Половов, О. И. Ребрин</i>	622
Коррозия сплава Hastelloy C2000 в расплаве фторидов щелочных металлов, содержащем Li ₂ O <i>Е. В. Никитина, Э. А. Карфидов, Ю. П. Зайков, К. Е. Селиверстов</i>	632
Изучение совместного электровосстановления ионов La ³⁺ и Ni ²⁺ в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973 К <i>Х. Б. Кушов, М. К. Виндижева, Р. А. Мукожева, Ф. А. Кишева</i>	640
Синтез борид гадолиния в хлоридно-оксидном расплаве <i>Д. О. Чухванцев, Н. И. Шуров, Е. В. Никитина, Е. С. Филатов</i>	651

CONTENTS

Journal “Raspilavy” is 70 years old	553
Conference “Structure and properties of metallic and slag melts” and the contribution of Academician Vatolin N.A. in its organization and implementation	
<i>O. V. Pospelova</i>	554
Local structure of molten LiF. II. Calculation of partial structure factors by the <i>ab initio</i> and classical molecular dynamics methods	
<i>M. A. Kobelev, D. O. Zakiryanov, N. K. Tkachev</i>	557
Charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the CsCl–CsF melt in presence of alkaline earth metal cations	
<i>D. A. Vetrova, S. A. Kuznetsov</i>	566
Thermodynamics of CdCl ₂ interaction with LiCl–KCl melt by emf method	
<i>V. G. Kolyasnikov, A. M. Potapov, V. Yu. Shishkin, A. E. Dedyukhin, Yu. P. Zaikov</i>	576
Separation of SiO ₂ films from the surface of silicon nanowires with the use of a high-temperature vacuum installation	
<i>A. V. Isakov, M. V. Laptev, A. O. Khudorozhkova, A. S. Shmygalev, A. P. Apisarov</i>	589
Challenges of selecting a basis set for quantum-chemical modelling of samarium containing model systems	
<i>Yu. V. Stulov</i>	598
Thermodynamic simulation of UCl ₃ oxidation with lead chloride and UCl ₄ reduction with metallic uranium in a molten LiCl–KCl eutectic	
<i>A. M. Potapov, V. A. Kesikopoulos, A. E. Dedyukhin, Yu. P. Zaikov</i>	609
Fusibility diagrams of fluoride of beryllium with alkaline metals chloride	
<i>A. V. Krylov, I. B. Polovov, O. I. Rebrin</i>	622
Corrosion of Hastelloy C2000 alloy in a fluoride melt of alkali metals containing Li ₂ O	
<i>E. V. Nikitina, E. A. Karfidov, Yu. P. Zaikov, K. E. Seliverstov</i>	632
Study of the joint electroreduction of La ³⁺ and Ni ²⁺ ions in equimole KCl–NaCl melt at 973 K	
<i>Kh. B. Kushkhov, M. K. Vindizheva, R. A. Mukozheva, F. A. Kisheva</i>	640
Synthesis of gadolinium hexaboride in a chloride-oxide melts	
<i>D. O. Chukhvantsev, N. I. Shurov, E. V. Nikitina, E. S. Filatov</i>	651

ЖУРНАЛУ “РАСПЛАВЫ” – 70 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0235010622060020

Журнал РАН “Расплавы”, созданный еще в СССР, посвящен проблемам высокотемпературной физической химии и электрохимии металлических, оксидных и солевых расплавов, способствует развитию отечественной фундаментальной науки, выявляя новые научные идеи, доводит до читателей результаты новейших экспериментальных и теоретических исследований структуры, физико-химических свойств, термодинамики расплавов, строения границ расплавов с твердой, жидкой и газообразной фазами, процессов, протекающих на этих границах при производстве черных, цветных и редких металлов; результаты физического и компьютерного моделирования жидких, аморфных и наноматериалов.

Журнал входит в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, включенных в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени. Индексируется в ядре РИНЦ, а также входит в список ведущих российских журналов RSCI, отобранных совместно с Web of Science. Будучи партнером журнала “Russian Metallurgy (Metally)”, порядка 70% статей журнал “Расплавы” успешно издает на английском языке и эти статьи индексируются в международных системах Scopus, Google Scholar, ChemWeb, Premium Collection, ProQuest Technology Collection и др.

Журнал оперативно реагировал на глобальные вызовы, запросы научного сообщества и приоритеты Стратегии научно-технологического развития РФ, предвосхищал и апробировал тематику Федеральных научно-технических программ. Последние годы стали регулярно публиковаться большие обзорные статьи по актуальным проблемам тематики журнала.

Предмет особой гордости и заботы редакционной политики журнала – программа поддержки молодых ученых. Созданы условия для оперативной публикации статей для подготовки диссертационных работ аспирантов и соискателей.

Журнал активно расширяет географию международного сотрудничества, как в составе редакционной коллегии, так и в перечне иностранных авторов. Журнал стал организатором крупных российских и международных научных мероприятий, публикуя статьи по материалам докладов конференций различного уровня.

Уважаемые коллеги! Мы уверенно смотрим в будущее и надеемся на продолжение сотрудничества с Вами в решении нового круга задач!

Мы желаем Вам крепкого здоровья, творческих успехов и ярких научных результатов! А журналу “Расплавы” – процветания!

**КОНФЕРЕНЦИЯ “СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ” И ВКЛАД АКАДЕМИКА РАН Н.А. ВАТОЛИНА
В ЕЕ ОРГАНИЗАЦИЮ И ПРОВЕДЕНИЕ**

© 2022 г. О. В. Поспелова

(ведущий документовед научного архива Института металлургии УрО РАН)

DOI: 10.31857/S023501062206010X

На протяжении сорока лет Институт металлургии УрО РАН являлся организатором и служил местом проведения Всероссийской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (“МиШР”). Важную и активную роль в учреждении и проведении этой конференции сыграл академик РАН Н.А. Ватолин. В конце 1960-х гг. при Отделении физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР был создан Научный совет по физико-химическим основам металлургических процессов, в составе которого в 1971 г. была создана секция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. Эта секция была одной из ведущих, в нее входил ряд кафедр и лабораторий научных учреждений СССР, занимавшихся вопросами исследования жидких металлов. В первые годы работы секции было проведено два всесоюзных тематических семинара по расплавам — в г. Свердловске и в г. Львове УССР. Семинары сопровождались оживленными дискуссиями ученых по структурным особенностям и свойствам расплавов и показали не только творческую активность исследователей, но необходимость и возрастающую потребность проведения встреч на более масштабном уровне.

Будучи председателем секции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, член-корреспондент АН СССР, директор Института металлургии УНЦ АН СССР Н.А. Ватолин выступил на заседании бюро секции с предложением проведения в г. Свердловске специализированной конференции всесоюзного значения, целенаправленно посвященной широкому кругу научных проблем и вопросам исследований в области физикохимии расплавов. Эта идея была поддержана и в 1974 г. по инициативе Н.А. Ватолина в г. Свердловске во Дворце культуры “Урал” с большим успехом была проведена первая Всесоюзная конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. Конференция проводилась на протяжении трех дней, с 09 по 11 сентября, и была приурочена к 70-летию юбилею Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, основоположника крупной уральской школы по изучению физико-химических основ металлургических процессов Олега Алексеевича Есина.

Организаторами конференции выступили секция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” Научного совета АН СССР по физико-химическим основам металлургических процессов, Институт металлургии УНЦ АН СССР и Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова. Конференция открылась вступительным словом председателя Организационного комитета, члена-корреспондента АН СССР, директора Института металлургии УНЦ АН СССР Н.А. Ватолина, который отметил основные достижения и трудности в области изучения физикохимии металлических и шлаковых расплавов и сформулировал основные задачи, стоящие перед исследователями. В день открытия конференции было заслушано четыре пленарных доклада, с которыми выступили профессор О.А. Есин и трое его учеников (члены-корреспонденты АН СССР Н.А. Ватолин и П.В. Гельд, д. т. н. С.И. Попель).

Далее работа конференции проходила по секциям, на заседаниях которых были представлены доклады, затрагивающие различные теоретические и практические аспекты исследований металлических и шлаковых расплавов. В конференции приняло участие около 200 человек из 25 городов союзных и автономных республик. Первая конференция показала, что у нее есть большие перспективы для дальнейшего развития. В связи с этим, на заключительном пленарном заседании было принято решение о целесообразности ее проведения с периодичностью раз в два–три года, между конференциями всесоюзных семинаров по отдельным вопросам исследований.

Конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” проводилась регулярно на протяжении сорока одного года — с 1974 по 2015 год. Всего было проведено семь Всесоюзных (1974, 1976, 1978, 1980, 1983, 1986 и 1990 гг.) и семь Всероссийских конференций (1994, 1998, 2001, 2004, 2008, 2011 и 2015 гг.) “МиШР”. Большая часть конференций проводилась в сентябре — в месяц рождения профессора О.А. Есина. Три конференции “МиШР” были проведены в память о нем, как дань уважения и признательности этому родоначальнику изучения физико-химических свойств расплавов на Урале и в Институте металлургии УрО РАН. В 1980 г. IV Всесоюзная конференция была посвящена памяти О.А. Есина, скончавшегося 13 февраля 1979 г., в 1994 г. VIII Всероссийская конференция была приурочена к его 90-летию юбилею, а в 2004 г. XI Всероссийская конференция проводилась в честь 100-летия со дня его рождения. На открытии XI конференции с пленарными докладами, посвященными О.А. Есину, выступили его ученик — д. т. н., профессор С.И. Попель и его дочь, к. х. н. Н.О. Есина, которая подготовила интересные воспоминания о своем отце, рассказала о малоизвестных эпизодах его жизни и человеческих качествах.

Академик РАН Н.А. Ватолин на протяжении всех лет проведения конференции “МиШР” являлся бессменным председателем Организационного комитета. В разные годы его заместителями были: чл.-корр. АН Киргизской ССР В.Ф. Ухов, члены-корреспонденты РАН Э.А. Пастухов и Г.П. Вяткин, доктора технических наук Б.М. Лепинских и А.И. Сотников. Учеными секретарями конференции были доктора физико-математических наук Б.Р. Гельчинский, В.А. Полухин, В.П. Бескачко, кандидаты физико-математических наук А.А. Юрьев и В.А. Крашанинин. В работе Организационного комитета конференции принимали участие ученые из ведущих советских и российских научных центров, академических институтов, ВУЗов, НИИ и производственных предприятий.

Каждая конференция “МиШР” открывалась вступительным словом постоянного председателя Оргкомитета академика РАН Н.А. Ватолина. На пленарных заседаниях и тематических секциях участники выступали с докладами, представляющие результаты теоретических и экспериментальных исследований фундаментальных проблем металлических и шлаковых систем. На заключительных пленарных заседаниях руководители секций подводили итоги и выделяли наиболее интересные результаты по каждому направлению исследований. В конференции участвовали не только ведущие ученые-металлурги и физико-химики страны, преподаватели высших учебных заведений, но и молодые специалисты, аспиранты. Материалы конференции ранее издавались в виде сборников научных сообщений, а впоследствии — тезисов и сборников трудов. Тезисы научных докладов публиковались при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Академик РАН Н.А. Ватолин, будучи членом Совета РФФИ, способствовал не только оказанием РФФИ финансовой поддержки проведения конференции с 1998 г., но и опубликования тезисов научных сообщений, являлся председателем редакционной коллегии. Д. ф-м. н. Б.Р. Гельчинский, ученый секретарь конференции с 1976 по 1980 г. и член Оргкомитета конференции, был ответственным за выпуск сборников трудов.

Учреждение и проведение конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (“МиШР”) по праву является одной из выдающихся среди мно-



Академик РАН Н.А. Ватолин и д. ф.-м. н. Б.Р. Гельчинский во время проведения VIII конференции “МиШР”, посвященной 90-летию профессора О.А. Есина. Сентябрь 1994 г.

гочисленных заслуг академика РАН Н.А. Ватолина, как организатора науки. Все свои силы, душу и организаторский талант вкладывал Николай Анатольевич в проведение конференции. Благодаря его умелому руководству конференция на протяжении нескольких десятилетий не теряла своей актуальности, отличалась большой активностью участников и проводилась на высоком научно-организационном уровне, являясь значимым событием в жизни Института металлургии УрО РАН и в российской металлургической науке в целом. На конференции рассматривались современные исследования и достижения в области физикохимии металлических, полупроводниковых и шлаковых расплавов, аморфных материалов и квазикристаллов, затрагивались вопросы взаимосвязи жидкого, кристаллического, нанокристаллического и аморфного состояний, конденсированного состояния вещества, взаимодействия шлаковых и солевых расплавов с металлом. Конференция способствовала совершенствованию проводимых исследований и распространению новых знаний, обмену мнениями и опытом по решению научных проблем, установлению научного сотрудничества и контактов, согласованию подходов различных школ и направлений, созданию новых технологий в металлургии.

Последнюю конференцию “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” под своим руководством академик РАН Н.А. Ватолин провел в сентябре 2015 г. Спустя шесть лет — в сентябре 2021 г. в Институте металлургии УрО РАН под председательством директора, академика РАН А.А. Ремпеля и доктора физ.-мат. наук Б.Р. Гельчинского, была проведена конференция “Melts”, которая явилась своеобразным наследием конференции “МиШР” и прошла с участием зарубежных специалистов — в статусе международного научного форума. Новая конференция дала надежду, что она будет оставаться важным событием, открывая широкие возможности для исследователей и продолжая идеи академика РАН Н.А. Ватолина, будучи, посвященной его памяти.

УДК 544.272

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА РАСПЛАВА ФТОРИДА ЛИТИЯ.
II. РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ МЕТОДАМИ *ab initio*
И КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. М. А. Кобелев^а, *, Д. О. Закирьянов^а, Н. К. Ткачев^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: m.kobelev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

Проведены расчеты парциальных структурных факторов расплава фторида лития, находящегося при температуре 1200 К тремя методами: *ab initio* и классической молекулярной динамики, а также в рамках модели заряженных твердых сфер в средне-сферическом приближении. Показано, что несмотря на общую топологию рассчитанных парциальных структурных факторов для всех трех методов, ключевой особенностью результатов компьютерного моделирования является отсутствие плеча на правой стороне первого пика катион-катионного структурного фактора. Высказано предположение, что наблюдаемое различие можно связать с мягкостью отталкивательной ветви парного потенциала по Букингеми в случае классической модели при молекулярно-динамическом расчете. Вычисления, проведенные с помощью первопринципной молекулярной динамики, также подтверждают это заключение. Результаты расчета структурного фактора плотность–плотность методами компьютерного моделирования демонстрируют наличие двух максимумов, лежащих при $k \approx 2.4$ и $k \approx 4.4 \text{ \AA}^{-1}$, соответственно. В то же время, в рамках модели заряженных твердых сфер наблюдается один максимум при $k \approx 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ и небольшое плечо слева, положение которого совпадает с первым максимумом, полученным методами компьютерного моделирования. Наблюдаемые различия можно связать с тем, что рассчитанная кривая парциального структурного фактора катион–анион в рамках модели заряженных твердых сфер имеет более высокую амплитуду в окрестности волнового вектора $\approx 3.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Ключевые слова: структурные факторы, расплав фторида лития, молекулярная динамика, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0235010622060068

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в литературе отсутствуют экспериментальные данные по парциальным структурным факторам (ПСФ) для расплава фторида лития, что связано со слишком короткоживущим набором изотопов фтора в этом случае. В работе Абрамо и др. [1] было проведено сопоставление экспериментальных данных по интенсивности упругой дифракции рентгеновских лучей с предсказаниями модели заряженных твердых сфер с предварительно определенными по плотности и сжимаемости значениями ионных радиусов катиона лития и аниона фтора с парциальными структурными факторами. В целом, для всех галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) было показано, что основные особенности дифрактограмм упругого рассеяния рентгеновских лучей или тепловых нейтронов хорошо описываются такой максимально упрощенной

моделью межионных взаимодействий. Кроме того, было высказано общее предположение, что плечо в окрестности первого пика, описывающего спектральную плотность вероятности распределения катионной пары (в случае его меньшего радиуса по отношению к аниону) или, наоборот, анионной (в случае его большего размера), следует связывать именно с различием ионных диаметров. Поскольку полный массив экспериментальных данных по парциальным структурным факторам ГЦМ так и не удалось накопить к настоящему времени, то вопрос о характерных особенностях типа упомянутого плеча в большой степени так и не решен. Более того, в последующих работах по классической молекулярной динамике с потенциалами типа Борна–Хаггинса–Майера (БХМ) [2] такие особенности не наблюдались. Нам не известны другие работы, где бы обсуждалась локальная структура фторида лития с позиций структурных факторов, особенно при сопоставлении результатов различных моделей межионного взаимодействия.

В первой нашей работе, посвященной локальной структуре фторида лития были представлены результаты расчетов бинарных (радиальных) и трехчастичных (угловые распределения для троек $\text{Li}-\text{F}-\text{Li}$) функций распределения методами первопринципной и классической молекулярной динамики в прямом пространстве [3]. Предлагаемая работа продолжает данное теоретическое исследование с позиций парциальных структурных факторов фторида лития. При этом, для целей сопоставления с работами Абрамо, а именно, обсуждения вопроса о возникновении характерного плеча на парциальном структурном факторе типа S_{LiLi} , будут представлены, и результаты модели заряженных твердых сфер с ионными радиусами, рекомендованными в работе Абрамо и др. Кроме того, будут рассмотрены и парциальные структурные факторы другого типа, отражающие спектральную плотность флуктуаций плотности, заряда, а также их взаимного влияния (S_{NN} , S_{QQ} , S_{NQ}). Для последующего анализа будут представлены результаты расчетов парциальных структурных факторов, полученных с помощью компьютерного моделирования и средне-сферического приближения модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров. Отличие нашего расчета от расчета Абрамо и др. по MSA (mean-spherical approximation — средне-сферическое приближение) версии модели заряженных твердых сфер заключается только в использовании точного решения Блюма для нахождения Фурье-образов прямых корреляционных функций [4], и, таким образом, более простого математического аппарата.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ СРЕДНЕ-СФЕРИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ МОДЕЛИ ЗАРЯЖЕННЫХ ТВЕРДЫХ СФЕР

Парциальные структурные факторы могут быть рассчитаны по Фурье образам прямых корреляционных функций с помощью следующего общего соотношения [5]:

$$S(k) = |1 - \tilde{C}(k)|, \quad (1)$$

где $S(k)$ — матрица, элементами которой являются парциальные структурные факторы $S_{ij}(k)$, 1 — единичная матрица, $\tilde{C}(k)$ — матрица компонентами которой являются $\rho\sqrt{x_i x_j} \tilde{C}_{ij}(k)$ Фурье образы прямых корреляционных функций. В работах Блюма были найдены явные выражения прямых корреляционных функций смеси заряженных твердых сфер с различающимися диаметрами и валентностями в прямом пространстве [6]. Фурье-образы $\tilde{C}(k)$ можно найти, в том числе, в нашей недавней работе [7]. В расчете использовалось экспериментальное значение плотности расплава фторида лития вблизи точки плавления $\rho \equiv N/V = 0.082 \text{ \AA}^{-3}$, где N — число частиц, находящихся в объеме V . Ионные радиусы лития и фтора были взяты из работы Абрамо и др. [1]. Для этого случая значение характерного декремента затухания плотности заряда во-

круг центрального иона, аналога дебаевской длины экранирования, было равно $\Gamma = 1.62 \text{ \AA}^{-1}$.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расплав фторида лития моделировался с помощью двух разновидностей метода молекулярной динамики: классической и *ab initio* в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП). Детали компьютерного моделирования подробно описаны в первой части [3], здесь приведем некоторые параметры расчета, необходимые для вычисления структурных факторов. Исследуемые ячейки содержат 2744 иона в случае классической МД и 216 ионов — для *ab initio* МД. Расчет парциальных структурных факторов $S_{\alpha\beta}(k)$ производился по прямому методу, с использованием траекторий движения частиц, используя стандартное выражение:

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha}N_{\beta}}} \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{\beta} e^{-ik(r_{\alpha}-r_{\beta})} \right\rangle \quad (2)$$

здесь N_{α} — число частиц сорта α , r_{α} — радиус-вектор частицы сорта α , волновой вектор k определяется на интервале, зависящем от размеров моделируемой ячейки и его минимальное значение равно $k = \frac{2\pi}{L}\{1, 0, 0\}$. Экспонента в формуле (2) в случае одно-родных и изотропных жидкостей может быть представлена через скалярные величины, описывающие модуль расстояния между частицами и значение волнового вектора: $\sin(kR)/kR$. Параметр L есть длина ребра моделируемой кубической ячейки, который для случая классической МД равен $32.2 \text{ \AA}$. В угловых скобках суммирование ведется по координатам всех частиц и усредняется по ансамблю и времени моделирования.

Преимущество используемого прямого метода расчета ПСФ в сравнении с методом Фурье-преобразования радиальных функций распределения состоит и в большей простоте, и в уменьшении погрешностей в области малых k , так как это позволяет не рассматривать некорректную математическую задачу с бесконечными пределами Фурье-интегралов.

На рис. 1 приведены результаты расчетов парциального структурного фактора для пары катион-катион согласно трем подходам. Подчеркнем, что MSA-описание в точности соответствует расчетам в работе Абрамо и др., несмотря на различие в методологии. В нашей работе использовано точное решение Блюма, которое приводит к единственному уравнению связи для декремента затухания распределения плотности заряда вблизи центрального иона — Γ . В то время как в работах Абрамо и др. необходимо было решить систему алгебраических уравнений для определения семи параметров, описывающих функции распределения [8].

Рассмотрим конкретные детали сопоставления трех методов. Во-первых, хорошо видны недостатки модели заряженных твердых сфер в сравнении с уточненными моделями межйонного взаимодействия. А именно: а) сдвиг значений в область больших k и появление характерного плеча с правой стороны основного пика в окрестности $3 \text{ \AA}^{-1}$, б) при умеренных и больших углах рассеяния наблюдается расхождение и в фазе характерных осцилляций. Во-вторых, и превопринципный расчет, и классическая МД с потенциалом Букингема дают близкие результаты, но *ab initio* МД демонстрирует меньшую высоту первого пика (≈ 1.5 против 1.9) и его смещение в область малых волновых векторов (2.4 против $2.57 \text{ \AA}^{-1}$). На рис. 2 представлены результаты расчетов для ПСФ пары анион-анион. Видно, что все три модели неплохо согласуются между собой, особенно это касается MSA и МД (Букингом). *Ab initio* МД по-прежнему, предсказывает уменьшение высоты первого пика (≈ 1.65 против 2.1) и его аналогичное сме-

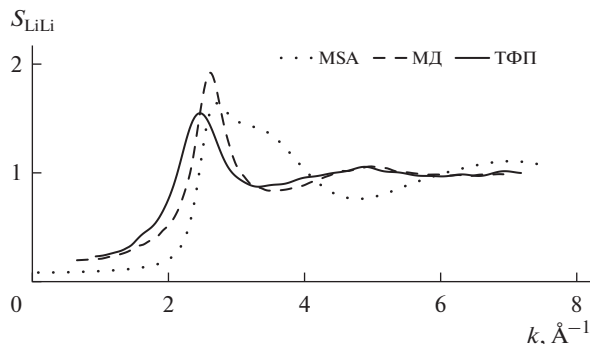


Рис. 1. Парциальные структурные факторы пары катион–катион, рассчитанные тремя методами при $T = 1200$ К и экспериментальной плотности расплава равной 1.77 г/см³.

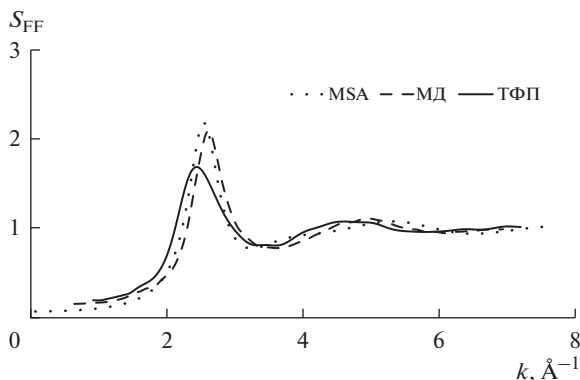


Рис. 2. Парциальные структурные факторы пары анион–анион, рассчитанные тремя методами при $T = 1200$ К.

щение (2.36 против $2.5 \text{ \AA}^{-1}$). На рис. 3 представлены результаты расчета ПСФ для разноименной пары по трем методам. И в этом случае предсказание классических моделей ближе друг к другу. Однако, модель заряженных твердых сфер несколько преувеличивает склонность к зарядовому упорядочению, демонстрируя более выраженный и узкий максимум вблизи значения $\approx 3.5 \text{ \AA}^{-1}$. Также хорошо видно, что прямое квантовое описание занижает амплитуду или характерный размах затухающих осцилляций, что, по всей видимости, следует связать с проявлением многочастичных эффектов из-за деформируемости электронных оболочек.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ И ЗАРЯДА

Помимо парциальных структурных факторов интересно также рассмотреть Фурье-образы парных корреляций плотности и заряда. Определим Фурье-компоненты плотности и заряда согласно стандартным формулам:

$$\tilde{\rho}(k) = \sum_i \tilde{\rho}_i(k), \quad \tilde{q}(k) = \sum_i Z_i \tilde{\rho}_i(k), \quad (3)$$

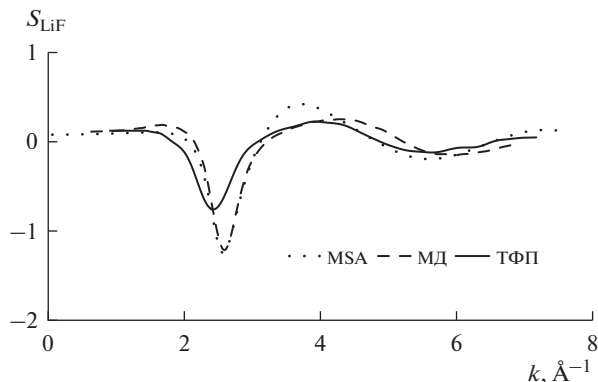


Рис. 3. Парциальные структурные факторы пары катион–анион, рассчитанные тремя методами при $T = 1200$ К.

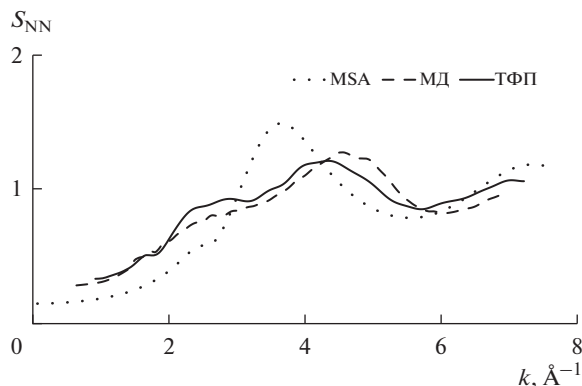


Рис. 4. Рассчитанные структурные факторы типа плотность–плотность расплава LiF, полученные тремя методами.

Выпишем теперь соответствующие флуктуационные структурные факторы, которые описывают спектральную плотность пространственных парных корреляций плотности и заряда, а также вклады в упругое рассеяние, описывающие их взаимное влияние:

$$\begin{aligned}
 S_{NN} &= \frac{1}{\rho} \langle \tilde{\rho}(-k) \tilde{\rho}(k) \rangle = \frac{1}{2} (S_{\text{LiLi}} + 2S_{\text{LiF}} + S_{\text{FF}}), \\
 S_{QQ} &= \frac{1}{\rho} \langle \tilde{q}(-k) \tilde{q}(k) \rangle = \frac{1}{2} (S_{\text{LiLi}} - 2S_{\text{LiF}} + S_{\text{FF}}), \\
 S_{NQ} &= \frac{1}{\rho} \langle \tilde{\rho}(-k) \tilde{q}(k) \rangle = \frac{1}{2} (S_{\text{LiLi}} - S_{\text{FF}}).
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Видно, что данные структурные факторы легко пересчитываются из рассчитанных ПСФ. На рис. 4 представлены результаты расчетов структурного фактора типа плотность–плотность по всем трем моделям. Наблюдаются существенные различия между МД-описанием квантового и классического случаев от упрощенной модели заряжен-

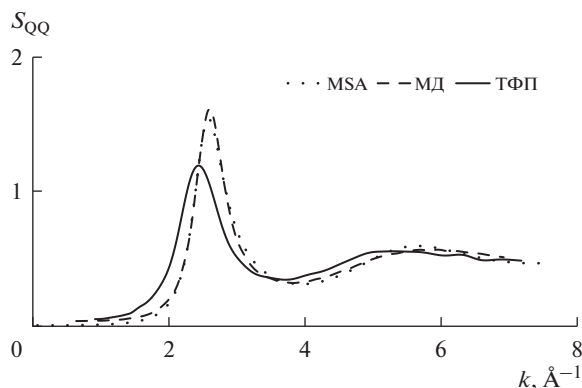


Рис. 5. Рассчитанные структурные факторы типа заряд–заряд расплава LiF, полученные тремя методами.

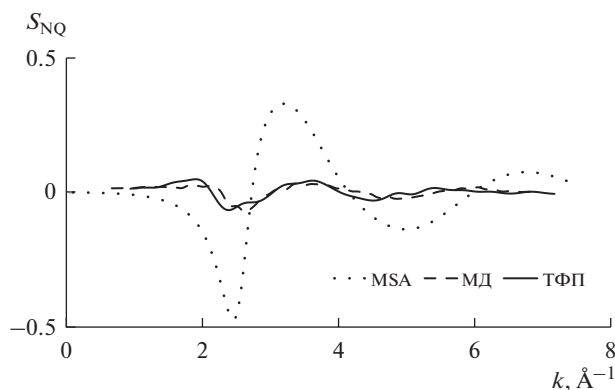


Рис. 6. Рассчитанные перекрестные структурные факторы типа плотность–заряд расплава LiF.

ных твердых сфер. MSA-описание демонстрирует лишь незначительное плечо слева ($\approx 2.4 \text{ \AA}^{-1}$) от основного максимума лежащего ($\approx 3.5 \text{ \AA}^{-1}$). В это же время и квантовая, и классическая МД предсказывают существование двух максимумов, лежащих при $k \approx 2.4$ и $k \approx 4.4 \text{ \AA}^{-1}$, соответственно. Отметим, что эти максимумы характеризуются значительной размытостью. Чем больше значение волнового вектора ($> 6 \text{ \AA}^{-1}$), тем ближе предсказания для всех трех моделей.

На рис. 5 приведен структурный фактор заряд-заряд; видно в целом неплохое согласие всех трех подходов, особенно классического описания МД и модели заряженных твердых сфер. Можно опять отметить заметное уменьшение высоты первого пика (2.3 против 3.1) и его смещение в область малых k (≈ 2.3 против $\approx 2.5 \text{ \AA}^{-1}$) для результатов *ab initio* МД по сравнению с двумя другими моделями.

На рис. 6 показан Фурье-образ перекрестного коррелятора плотность–заряд, который описывает взаимное влияние локального распределения плотности и заряда. Нетрудно видеть, что максимум такого влияния на качественном уровне хорошо описывает модель заряженных твердых сфер. Минимум при $k \approx 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ и близкие максимумы в области $3.1\text{--}3.4 \text{ \AA}^{-1}$ описывают все три модели. Однако, характерная амплитуда

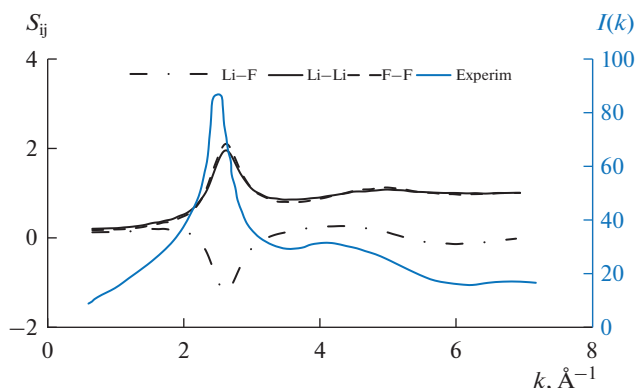


Рис. 7. Парциальные структурные факторы расплава LiF, рассчитанные с помощью классической МД с потенциалом Букингема и относительная экспериментальная интенсивность дифракционного рассеяния [9].

затухающих осцилляций явно завышена для модели заряженных твердых сфер. Кроме того, в области $k > 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ имеет место и несовпадение фаз с молекулярно-динамическими моделями.

На рис. 7 представлены результаты расчетов ПСФ, полученные методом классической молекулярной динамики для различных пар ионов, вместе с экспериментальными данными относительной интенсивности рентгеновского упругого рассеяния для расплавленного фторида лития [9]. В целом можно отметить хорошее согласие теории и эксперимента. К сожалению, более подробного сопоставления до сих пор невозможно провести вследствие отсутствия данных трех независимых дифракционных экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим несколько наиболее важных результатов. Во-первых, ПСФ, полученные в рамках средне-сферического приближения модели заряженных твердых сфер, имеют ряд отличий от данных компьютерного моделирования. Характерные затухающие осцилляции отличаются для электростатической модели с жестким ядром отталкивания большей амплитудой, а также сдвигом по фазе для $k > 4 \text{ \AA}^{-1}$. Во-вторых, для пары катион-катион основной пик имеет правое плечо, что не наблюдается ни для классической МД с парными потенциалами, ни для *ab initio* МД. Добавим также, что имеющиеся экспериментальные данные вряд ли подтверждают существование особенностей в виде плеча в окрестности первого пика структурного фактора для иона, который меньше по отношению к противоположно заряженному компоненту солевого расплава. По нашему мнению, присутствие таких особенностей, или даже расщеплений первых пиков, при теоретическом описании локальной структуры в галогенидах щелочных металлов надо связывать именно с сингулярным характером отталкивательной ветви парного потенциала, т.е., с упрощенным характером модели заряженных твердых сфер. Известно [10], что MSA завышает кулоновское упорядочение на расстояниях порядка суммы ионных радиусов. Причем, функция радиального распределения для пары катион-анион на расстоянии тесного контакта может становиться отрицательной (нефизичной). Тем не менее, основные особенности дифракционной картины, как и было продемонстрировано Абрамо и др., могут быть описаны на вполне приемлемом полуколичественном уровне. Небольшие различия в описании радиаль-

ных функций распределения методами классической и первопринципной молекулярной динамики могут быть связаны с деформируемостью электронных оболочек при квантово-химическом описании, что отмечалось в работах Маддена и соавторов [11, 12]. Трехчастичные функции вероятности оказываются близки друг к другу, однако минорные отличия все же можно наблюдать даже и в случае наиболее легких ионов лития и фтора.

В предложенной серии из двух статей рассмотрены особенности локальной структуры расплава фторида лития с позиций различных моделей микроскопической теории. В целом можно отметить хорошее согласие результатов классической и квантовой молекулярной динамики для подобных систем. Будет несправедливым недооценить и роль модели заряженных твердых сфер в быстрых и оценочных расчетах структурных факторов, которые также способствуют пониманию и интерпретации экспериментальных данных по упругой дифракции рентгеновских лучей и тепловых нейтронов на уровне сопоставления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G., Parrinello M., Tosi M.P. Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides // J. Chem. Phys. 1978. **68**. № 6. P. 2889–2895.
2. Ribeiro M.C.C. Chemla effect in molten LiCl/KCl and LiF/KF mixtures // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 4392–4402.
3. Закирьянов Д.О., Кобелев М.А., Ткачев Н.К. Локальная структура расплава фторида лития I. Расчет трехчастичных и радиальных функций распределения методами *ab initio* и классической молекулярной динамики // Расплавы. 2022. № 4. С. 408–418.
4. Blum L. // Mol. Phys. 1975. **30**. № 5. P. 1529–1535.
<https://doi.org/10.1080/00268977500103051>
5. Blum L., Hoyer J.S. // J. Phys. Chem. 1977. **81**. № 13. P. 1311–1316.
<https://doi.org/10.1021/j100528a019>
6. Blum L. Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. 1980. **5**. P. 1–69.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-681905-2.50007-4>
7. Davydov A.G., Tkachev N.K. // J. Mol. Liq. 2020. **318**. P. 114045.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114045>
8. Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G. Thermodynamics and structure of charged hard-sphere fluids in the mean spherical model // Phys. Chem. Liquids. 1977. **6**. № 3. P. 167–188.
9. Zarzycki J. // J. Phys. Phys. Appl. 1957. **18**. P. 65–69.
<https://doi.org/10.1051/jphysap:0195700180706500>
10. Baus M., Hansen M.-J. // Phys. Rep. 1980. **59**. № 1. P. 1–94.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90022-8)
11. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. **5**. № 17. P. 2687–2706.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/17/004>
12. Sallane M., Madden P.A. Polarization effects in ionic solids and melts // Mol. Phys. 2011. **109**. № 19. P. 2299–2315.

LOCAL STRUCTURE OF MOLTEN LiF II. CALCULATION OF PARTIAL STRUCTURE FACTORS BY THE *ab initio* AND CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS METHODS

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

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

Calculations of partial structural factors of a molten lithium fluoride at a temperature of 1200 K are carried out by three methods: *ab initio* and classical molecular dynamics, as well as within the model of charged hard spheres in the mean-spherical approximation. It is shown that despite the general topology of the calculated partial structure factors for all three methods, the key feature of the computer simulation results is the absence of a shoulder on the right side of the first peak of the cation-cation structure factor. It is suggested that the observed difference can be related to the Buckingham softness of the repulsive part of the

pair potential in the case of the classical model in molecular dynamics calculations. Calculations using by *ab initio* molecular dynamics also confirm this conclusion. The results of calculating the density-density structural factor by computer simulation methods demonstrate the presence of two maxima lying at $k \approx 2.4$ and $k \approx 4.4 \text{ \AA}^{-1}$, respectively. At the same time, within the model of charged hard spheres, there is one maximum at $k \approx 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ and a small shoulder on the left, the position of which coincides with the first maximum obtained by computer simulation methods. The observed differences can be related to the fact that the calculated curve of the partial cation-anion structure factor within the framework of the model of charged hard spheres has a higher amplitude in the vicinity of the wave vector $\approx 3.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Keywords: structural factors, molten LiF, molecular dynamics, density functional theory

REFERENCES

1. Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G., Parrinello M., Tosi M.P. Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides // J. Chem. Phys. 1978. **68**. № 6. P. 2889–2895.
2. Ribeiro M.C.C. Chemla effect in molten LiCl/KCl and LiF/KF mixtures // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 4392–4402.
3. Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. Lokal'naya struktura rasplava florida litiya I. Raschet trekhchastichnykh i radial'nykh funktsiy raspredeleniya metodami *ab initio* i klassicheskoy molekulyarnoy dinamiki [Local structure of lithium fluoride melt I. Calculation of three-particle and radial distribution functions by *ab initio* and classical molecular dynamics methods] // Rasplavy. 2022. № 4. P. 408–418. [In Russian].
4. Blum L. // Mol. Phys. 1975. **30**. № 5. P. 1529–1535.
<https://doi.org/10.1080/00268977500103051>
5. Blum L., Høye J.S. // J. Phys. Chem. 1977. **81**. № 13. P. 1311–1316.
<https://doi.org/10.1021/j100528a019>
6. Blum L. Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. 1980. **5**. P. 1–69.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-681905-2.50007-4>
7. Davydov A.G., Tkachev N.K. // J. Mol. Liq. 2020. **318**. P. 114045.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114045>
8. Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G. Thermodynamics and structure of charged hard-sphere fluids in the mean spherical model // Phys. Chem. Liquids. 1977. **6**. № 3. P. 167–188.
9. Zarzycki J. // J. Phys. Phys. Appl. 1957. **18**. P. 65–69.
<https://doi.org/10.1051/jphysap:0195700180706500>
10. Baus M., Hansen M.-J. // Phys. Rep. 1980. **59**. № 1. P. 1–94.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90022-8)
11. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. **5**. № 17. P. 2687–2706.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/17/004>
12. Sallane M., Madden P.A. Polarization effects in ionic solids and melts // Mol. Phys. 2011. **109**. № 19. P. 2299–2315.

УДК 541.135

**КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III)
В РАСПЛАВЕ CsCl–CsF В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2022 г. Д. А. Ветрова^а, *, С. А. Кузнецов^а

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: d.vetrova@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 17.07.2022 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучена редокс-реакция $Ti(IV) + e^- \leftrightarrow Ti(III)$ в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)– K_2TiF_6 с добавками катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}). Установлена область квазиобратимости процесса перезаряда комплексов титана и определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах на основе CsCl–CsF (10 мас. %)– K_2TiF_6 с добавками катионов щелочноземельных металлов. Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации и возрастают с увеличением температуры. Значения стандартных констант скорости переноса заряда возрастают по мере увеличения мольного отношения катионов щелочноземельного металла к титану вплоть до определенного отношения $Me^{2+}/Ti(IV)$, а затем уменьшаются при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me^{2+} в расплаве. Установлено, что константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала (отношение заряда к ионному радиусу) катиона добавки, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния, причем данная зависимость является прямой. Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда в расплавах с добавками катионов щелочноземельных металлов, полученные значения существенно ниже энергии активации исходной системы CsCl–CsF (10 мас. %)– K_2TiF_6 . Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава на основе эквимольной смеси NaCl–KCl к расплавам KCl–KF и CsCl–CsF как без добавок катионов щелочноземельных металлов, так и с ними.

Ключевые слова: расплавы, циклическая вольтамперометрия, комплексы титана, редокс-пара, квазиобратимый процесс, стандартные константы скорости переноса заряда

DOI: 10.31857/S0235010622060135

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом титан и титановые сплавы все шире применяются во многих областях промышленности [1], поэтому большое внимание уделяется разработке простых и экономичных способов производства титана [2–13]. Преобладающая часть этих исследований связана с электрохимическими процессами. Однако для оптимизации процесса электролитического получения титана необходимо определение механизма и кинетических характеристик электровосстановления ионов титана в расплавах различного состава.

Электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах являлось объектом многочисленных исследований [6–13]. Было установлено, что восстановление в хлоридно-фторидных расплавах комплексов Ti(IV) до металла протекает в две последовательные стадии: перезаряд Ti(IV) до Ti(III) с образованием растворимого продукта и дальнейшее восстановление Ti(III) до Ti [6]. В работах [7, 8, 11–13] были определены коэффициенты диффузии Ti(IV) при различных температурах в расплавах различного состава.

В наших предыдущих работах [9–13] были определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах (NaCl–KCl)_{экр}–NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆, рассчитаны величины энергий активации процесса переноса заряда и изучено влияние сильнополяризующих катионов на электрохимическое поведение редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в указанных расплавах.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)–K₂TiF₆ с добавками катионов щелочноземельных металлов и сравнение результатов с ранее полученными данными в расплавах (NaCl–KCl)_{экр}–NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆ [10, 11, 13].

Данная работа является частью систематического исследования влияния второй координационной сферы на кинетику переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в диапазоне температур 973–1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории “VoltaLab 40” (программное обеспечение “VoltaMaster 4”). Скорость развертки потенциала изменялась в пределах от 0.1 до 2.0 В/с. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоглерида марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно стеклоглериодного квази-электрода сравнения. Вспомогательным электродом служил стеклоглериодный тигель (СУ-2000), который использовался в качестве контейнера для расплава.

Методика приготовления солей заключалась в следующем. Хлорид цезия квалификации “ч. д. а.” перекристаллизовывали, прокаливали в муфельной печи, затем помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали при комнатной температуре и ступенчатым нагреванием до 873 К. Затем реторту заполняли очищенным инертным газом (аргоном) и расплавляли электролит. Фторид калия (марки “ч”) очищали двойной перекристаллизацией из расплава: соль сушили при температуре 673–773 К в вакууме, нагревали до температуры на 50 К выше температуры плавления, выдерживали в течение нескольких часов и медленно охлаждали со скоростью 3–4°/ч [14].

Гексафторотитанат калия получали путем перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки “ч” [15]. Соли магния, бария и кальция сушили в вакуумном шкафу при температуре 423 К в течение 24 ч. Хлорид стронция марки “ч. д. а.” выдерживали в вакуумном шкафу при температуре 523 К в течение 12 ч. После этого соль перекладывали в стеклянные ампулы и помещали в герметичную реторту, которую вакуумировали при одновременном нагреве со скоростью 100°/ч до температуры 823 К и затем медленно охлаждали.

Фоновый солевой электролит CsCl–CsF (10 мас. %) помещали в тигель из стеклоглерида, загружали его в реторту, повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления, после чего в расплав вводилась добавка K₂TiF₆ и затем делались добавки солей щелочноземельных металлов.

Стандартные константы скорости переноса заряда были определены по методике Николсона. В работе [16] разработана теория определения стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимых редокс-процессов, не осложненных обра-

зованием нерастворимого продукта, по данным циклической вольтамперометрии. Николсон установил зависимость между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{ox}/D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F \nu)/RT}}, \quad (1)$$

где $\alpha = 0.5$ – коэффициент переноса, n – число электронов, участвующих в реакции.

Так как D_{ox} и D_{red} имеют близкие значения, уравнение (1) может быть упрощено:

$$\psi_T = \frac{k_s}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F \nu)/RT}}. \quad (2)$$

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда значения ΔE_p и ψ , приведенные в работе [16] для температуры 298 К, пересчитывались на нашу рабочую температуру по уравнениям [17]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T}, \quad (3)$$

$$\psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (4)$$

Используя полученные значения $(\Delta E_p)_{298}$ и ψ_T и величину коэффициентов диффузии [13], можно рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда по формуле (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные циклические вольтамперные кривые для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоуглеродном электроде при введении фторида бария в исходный расплав, представлены на рис. 1.

Так как методика Николсона разработана для квазиобратимых процессов, был определен диапазон скоростей поляризации, при которых процесс



протекает квазиобратимо. Для этого были изучены зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации. Согласно диагностическим критериям вольтамперометрии [18], процесс электровосстановления Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆–BaF₂ вплоть до скорости поляризации $\nu = 0.5$ В/с протекает обратимо, так как в этом диапазоне ток пика электровосстановления прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации (рис. 2а), в то время как потенциал пика в том же интервале скоростей не зависит от скорости поляризации (рис. 2б). На переход к квазиобратимому процессу при скоростях поляризации больше 0.5 В/с указывает отклонение экспериментальных точек от прямой, проходящей через начало координат, что подтверждается и криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости (рис. 2б). Таким образом, процесс электровосстановления Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆–BaF₂ при скоростях развертки потенциала $0.75 \leq \nu \leq 2.0$ В/с является квазиобратимым.

Аналогично области квазиобратимости были установлены для солевых систем с добавками других щелочноземельных металлов.

Стандартные константы скорости переноса заряда рассчитывались по уравнениям (2)–(4) с использованием коэффициентов диффузии, определенных в работе [12].

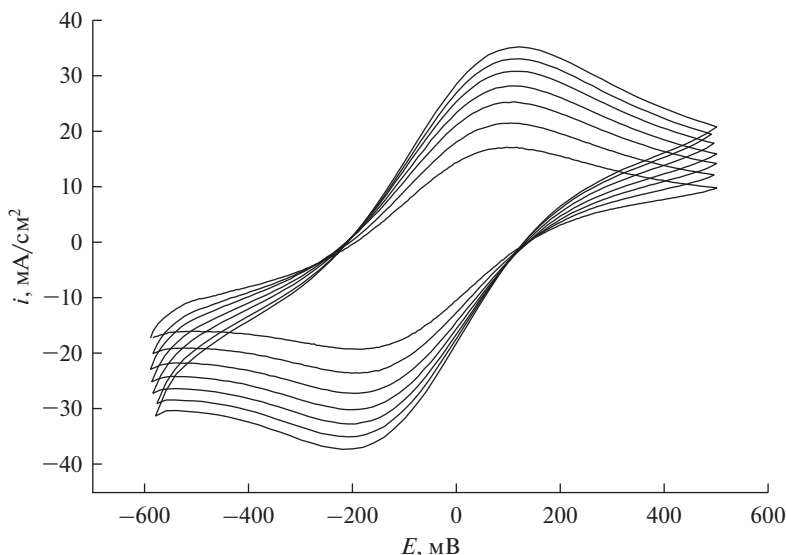


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl–CsF(10 мас. %)—K₂TiF₆—BaF₂ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1.72 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), $T = 1023$ К. Скорости поляризации (В/с): 0.5; 0.75 (внутренняя кривая); 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0 (наружная).

Было отмечено, что при введении добавок сильнополяризующих катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в исходный расплав наблюдается увеличение k_s вплоть до определенной концентрации добавки в расплаве (рис. 3). Причем отношение $\text{Me}^{2+}/\text{Ti(IV)}$, при котором k_s имеет максимальное значение, тем меньше, чем выше ионный потенциал (отношение заряда катиона к его радиусу) катиона щелочноземельного металла. Поскольку ионный потенциал катионов щелочноземельных металлов значительно выше, чем щелочных металлов, вероятно, происходит замена катионов щелочных металлов на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов титана, что приводит к усилению контрполяризующего эффекта и ослаблению фторидных комплексов титана, а, следовательно, и к росту величины стандартных констант скорости переноса заряда. Соответственно, чем выше ионный потенциал добавки, тем меньшее соотношение $\text{Me}^{2+}/\text{Ti(IV)}$ требуется для вытеснения катионов щелочных металлов из второй координационной сферы комплексов титана. При дальнейшем увеличении концентрации солей щелочноземельных металлов в расплаве происходит уменьшение k_s (рис. 3). Возможно, это связано с изменением строения двойного электрического слоя или с увеличением вязкости солевого расплава, что приводит к уменьшению коэффициентов диффузии.

На рис. 4 представлены зависимости значений стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) от скорости поляризации при различных температурах в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)—K₂TiF₆—BaF₂. Как видно из рисунка, k_s не зависят от скорости поляризации. Увеличение значений констант с ростом температуры обусловлено увеличением тепловой энергии системы и, следовательно, возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [19]. Аналогичные зависимости были получены и в расплавах с добавками других сильнополяризующих катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}).

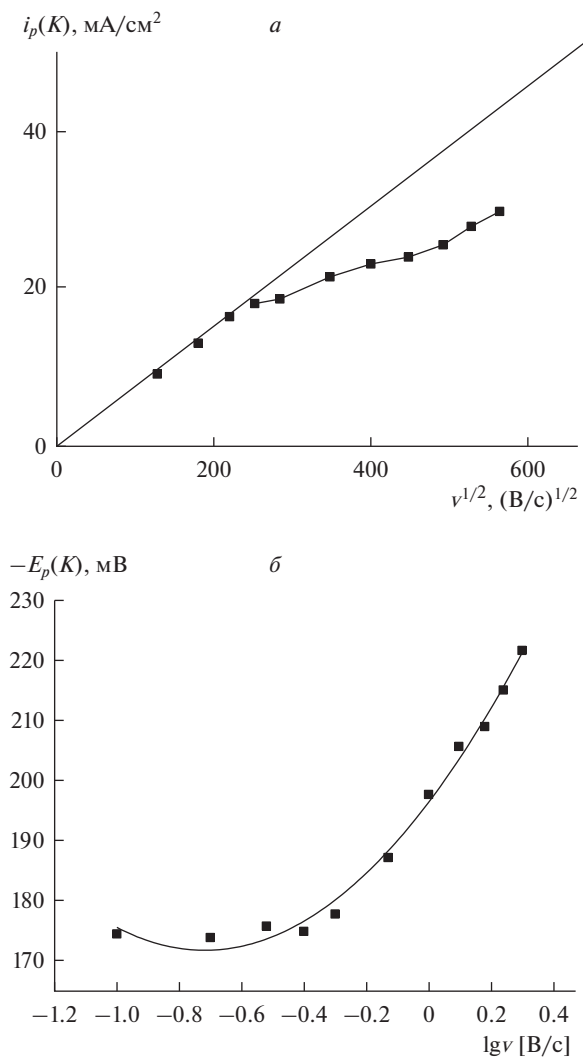


Рис. 2. Зависимость тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в расплаве $\text{CsCl}-\text{CsF}$ (10 мас. %)– K_2TiF_6 – BaF_2 ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1.72 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3), $T = 1023$ К.

На рис. 5 показана зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов, имеющая прямолинейный характер (коэффициент корреляции $R^2 = 0.9582$). Из рисунка видно, что константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала катиона добавки, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния, и имеют большие значения для расплава на основе эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$, уменьшаясь при переходе к расплаву $\text{KCl}-\text{KF}$ и $\text{CsCl}-\text{CsF}$.

В логарифмических координатах температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда в расплавах на основе $\text{CsCl}-$

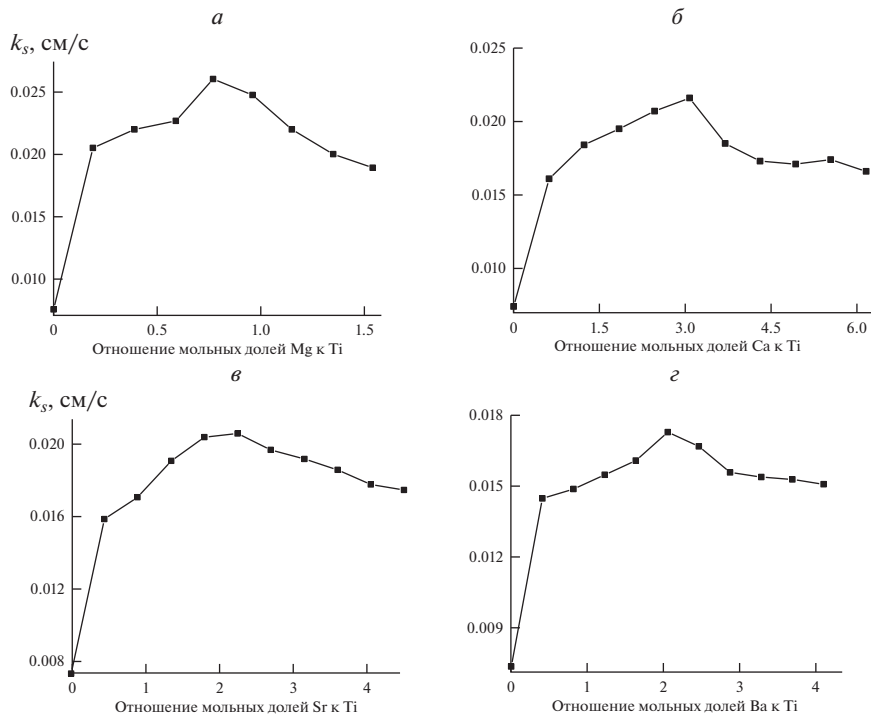


Рис. 3. Зависимость k_s от отношения мольных долей катионов щелочноземельных металлов к Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆: *a* – Mg²⁺; *б* – Ca²⁺; *в* – Sr²⁺; *г* – Ba²⁺. Скорость поляризации 1.5 В/с, $T = 1023$ К.

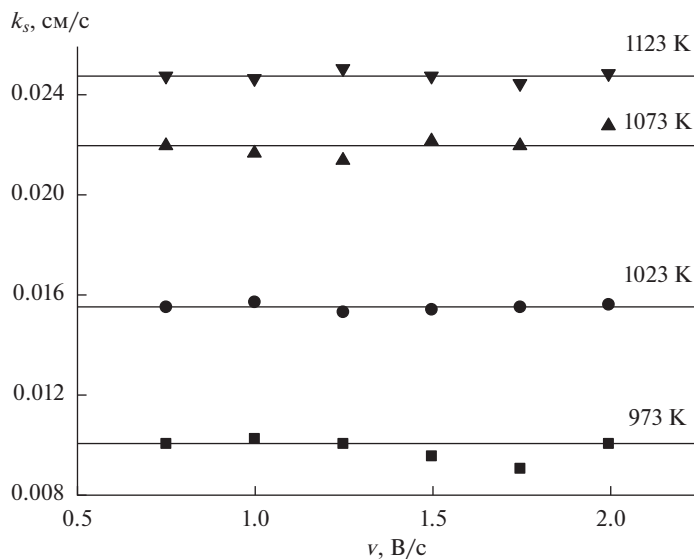


Рис. 4. Зависимость k_s от скорости поляризации при различных температурах в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆–BaF₂ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1.72 \cdot 10^{-4}$ моль/см³).

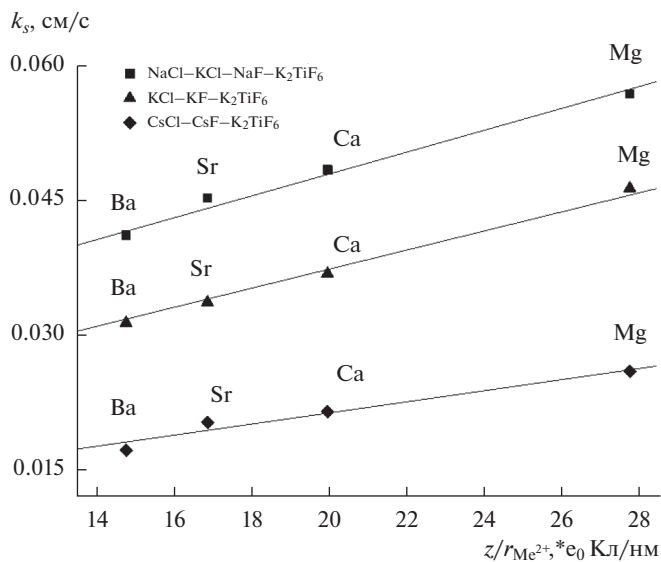


Рис. 5. Зависимость максимального значения стандартных констант скорости переноса заряда от ионного потенциала щелочноземельных металлов в расплавах CsCl–CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆, KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и (NaCl–KCl)_{ЭКВ}–NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆. $T = 1073$ K.

CsF с добавками катионов щелочноземельных металлов описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg k_{s(\text{Mg}^{2+})} = (0.3 \pm 0.07) - (1953 \pm 320)/T, \quad (6)$$

$$\lg k_{s(\text{Ca}^{2+})} = (0.42 \pm 0.09) - (2153 \pm 400)/T, \quad (7)$$

$$\lg k_{s(\text{Sr}^{2+})} = (0.53 \pm 0.12) - (2781 \pm 490)/T, \quad (8)$$

$$\lg k_{s(\text{Ba}^{2+})} = (0.73 \pm 0.17) - (3927 \pm 610)/T. \quad (9)$$

Рассчитанные из уравнений (6)–(9) величины энергий активации процесса переноса заряда представлены в табл. 1. Полученные значения существенно ниже величины энергии активации исходной системы [12] и уменьшаются при переходе от катионов бария, имеющих наименьший ионный потенциал, к катионам магния, имеющих наибольший ионный потенциал.

Из таблицы 1 видно, что значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава (NaCl–KCl)_{ЭКВ}–NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆ к расплавам KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и CsCl–CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ как с добавками катионов щелочноземельных металлов, так и без них. Полученные результаты согласуются с теорией элементарного акта переноса заряда [20], согласно которой для разряда более прочных комплексов требуется большая энергия реорганизации, а процесс переноса заряда протекает с меньшей скоростью.

Таблица 1. Энергия активации переноса заряда при введении в расплав сильнополяризующих катионов в хлоридно-фторидных расплавах различного состава

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено электрохимическое поведение редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)
–K₂TiF₆ с добавками катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺). Установлена область квазиобратимости процесса переноса заряда в указанных расплавах и с использованием метода Николсона рассчитаны стандартные константы скорости переноса заряда.

Изучено влияние катионов щелочноземельных металлов на скорость переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III). Установлено, что значения стандартных констант скорости переноса заряда возрастают по мере увеличения молярного отношения катионов щелочноземельного металла к титану. Однако при определенном отношении Me²⁺/Ti в расплаве значения k_s достигают максимума, а затем уменьшаются при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me²⁺ в расплаве.

Определены энергии активации процесса переноса заряда для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в системе CsCl–CsF с добавками катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺). Показано, что они значительно ниже энергии активации исходного расплава CsCl–CsF(10 мас. %)
–K₂TiF₆.

Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплавов (NaCl–KCl)_{экр}–NaF (10 мас. %)
–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)
–K₂TiF₆ к расплаву CsCl–CsF(10 мас. %)
–K₂TiF₆.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев В.А., Рогожников Д.А. Металлургия титана. Екатеринбург: УрФУ, 2015.
2. Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В., Ускова Н.Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах // Усп. хим. 1999. **68**. № 11. С. 1015–1027.
3. Malyshev V., Gab A., Bruskova D.-M., Astrelin I., Popescu A.-M., Constantin V. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts // Revue Roumaine de Chimie. 2009. **54**. № 1. P. 5–25.
4. Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts // J. Appl. Electrochem. 1993. **23**. P. 217–224.
5. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of Ti(III) ions in KCl–KF eutectic melt // The Electrochem. Soc. of Japan. 2018. **86**. № 2. P. 99–103.
6. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride–fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. **31**. P. 159–161.
7. Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // Alloys and Compd. 2003. **359**. P. 244–255.
8. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // J. Electroanal. Chem. 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.

9. Ветрова Д.А., Казакова О.С., Кузнецов С.А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве NaCl–KCl–K₂TiF₆ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // ЖПХ. 2014. **87**. № 4. С. 446–450.
10. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидном расплаве // Расплавы. 2016. № 6. С. 525–535.
11. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Электрохимическое поведение редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF–K₂TiF₆ в присутствии катионов щелочноземельных металлов // Расплавы. 2020. № 2. С. 208–220.
12. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Кинетика переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидных расплавах // Расплавы. 2021. № 6. С. 1–9.
13. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl–KF melt with additions of alkaline earth metal cations // J. Electrochem. Soc. 2021. **168**. № 3. 036517.
14. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes // Electrochem. Commun. 2005. **7**. № 6. P. 637–641.
15. Steinberg M.A., Carlton S.S., Sibert M.E., Wainer E. Preparation of titanium by fluoride electrolysis // J. Electrochem. Soc. 1955. **102**. № 6. P. 332–341.
16. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
17. Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Стангрит П.Т. Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Электрохимия. 1990. **26**. С. 63–68.
18. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
20. Кришталек Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.

CHARGE TRANSFER KINETICS OF THE Ti (IV)/Ti(III) REDOX COUPLE IN THE CsCl–CsF MELT IN PRESENCE OF ALKALINE EARTH METAL CATIONS

D. A. Vetrova¹, S. A. Kuznetsov¹

¹*Institute of Chemistry, Kola science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

The redox reaction $\text{Ti(IV)} + e^- \leftrightarrow \text{Ti(III)}$ in CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆-based melts with additions of alkaline earth metal cations (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺) was studied by cyclic voltammetry method. The quasi-reversibility region of titanium complexes for recharge process has been determined and the standard rate constants of charge transfer for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆-based melts with additives of alkaline earth metal cations were calculated. The standard rate constants of charge transfer do not depend on the polarization rate and increase with temperature increasing. It is shown that the standard rate constants of charge transfer increase with increasing mole ratio of alkaline earth metal cations to titanium up to a certain $\text{Me}^{2+}/\text{Ti(IV)}$ ratio and then decrease with further increasing of Me^{2+} cations concentration in the melt. It was found that the rate constants of charge transfer increase with increasing ionic potential of the addition, reaching a maximum value for complexes with outer-sphere cations of magnesium, and this dependence is rectilinear. The activation energies of the charge transfer process in melts with additions of alkaline earth metal cations were calculated. The values obtained are significantly lower than the activation energies of the initial system CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆. It is shown that the standard rate constants of charge transfer decrease and the activation energy values increase in transition from (NaCl–KCl)_{equimol} based melt to KCl–KF and CsCl–CsF melts both without addition and with addition of alkaline earth metal cations.

Keywords: melt, cyclic voltammetry, titanium complexes, redox couple, quasi-reversible process, standard rate constants of charge transfer

REFERENCES

1. Lebedev V.A., Rogozhnikov D.A. Metallurgiya titana. [Titanium metallurgy]. Yekaterinburg: UrFU Publ., 2018. [In Russian].
2. Shapoval V.I., Zarutskiy I.V., Malyshev V.V., Uskova N.N. Sovremennye problemy elektrokhimii titana i bora, sinteza diborida titana i ego intermetallidov v ionnykh rasplavakh [Modern problems of titanium and boron electrochemistry, synthesis of titanium diboride and its intermetallides in ionic melts] // *Usp. Khim.* 1999. **68**. № 11. P. 1015–1027.
3. Malyshev V., Gab A., Bruskova D.-M., Astrelin I., Popescu A.-M., Constantin V. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts // *Revue Roumaine de Chimie*. 2009. **54**. № 1. P. 5–25.
4. Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1993. **23**. P. 217–224.
5. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of Ti(III) ions in KCl–KF eutectic melt // *The Electrochem. Soc. of Japan*. 2018. **86**. № 2. P. 99–103.
6. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 1986. **31**. P. 159–161.
7. Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // *Alloys and Compd.* 2003. **359**. P. 244–255.
8. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.
9. Vetrova D.A., Kazakova O.S., Kuznetsov S.A. Izuchenie elektrokhimicheskogo povedeniya redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave NaCl–KCl–K₂TiF₆ dlya optimizatsii elektrorafinirovaniya titana i sinteza spлавov na ego osnove [A study of the electrochemical behaviour of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the NaCl–KCl–K₂TiF₆ melt in order to titanium electrorefining optimize and synthesis of titanium alloys] // *Jurnal Prikladnoi Himii*. 2014. **87**. № 4. P. 446–450. [In Russian].
10. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Vliyanie kationov shchelochnozemelnykh metallov na kinetiku perenosa zaryada redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v khloridno-floridnom rasplave [Influence of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple] // *Rasplavy*. 2016. № 6. P. 525–535. [In Russian].
11. Vetrova D. A., Kuznetsov S.A. Elektrokhimicheskoe povedenie redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave KCl–KF–K₂TiF₆ v prisutstvi kationov shchelochnozemelnykh metallov [Electrochemical behavior of Ti(IV)/Ti(III) redox couple in KCl–KF–K₂TiF₆ melt in the alkali earth metal cations presence] // *Rasplavy*. 2020. № 2. P. 208–220. [In Russian].
12. Vetrova D. A., Kuznetsov S.A. Kinetika perenosa zaryada redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v khloridno-floridnykh rasplavakh [Charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in chloride-fluoride melts] // *Rasplavy*. 2021. № 6. P. 1–9. [In Russian].
13. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl–KF melt with additions of alkaline earth metal cations // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. № 3. 036517.
14. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes // *Electrochem. Commun.* 2005. **7**. № 6. P. 637–641.
15. Steinberg M.A., Carlton S.S., Sibert M.E., Wainer E. Preparation of titanium by fluoride electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* 1955. **102**. № 6. P. 332–341.
16. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
17. Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Stangrit P.T. Katodnoe vosstanovlenie tetrahlorida hafniya v rasplave ekvimol'noy smesi hloridov natriya i kaliya [Cathodic reduction of hafnium tetrachloride in a melt of an equimolar sodium chloride–potassium chloride mixture] // *Elektrokimiya*. 1990. **26**. P. 63–68. [In Russian].
18. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
19. Damaskin B.B., Petriy O.A. Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku. [Introduction of electrochemical kinetics]. M.: Vysshaya Shkola Publ., 1975. [In Russian].
20. Krishtalik L.I. Elektrodneye reaksii. Mekhanizm elementarnogo akta. [Electrode reactions. Mechanism of elementary act]. M.: Nauka, 1982. [In Russian].

УДК 544.6.018

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА КАДМИЯ
С РАСПЛАВОМ LiCl–KCl МЕТОДОМ ЭДС© 2022 г. В. Г. Колясников^а, А. М. Потапов^{а, *}, В. Ю. Шишкин^а,
А. Е. Дедюхин^а, Ю. П. Зайков^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.potapov_50@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 21.07.2022 г.

Расплавленная эвтектическая смесь LiCl–KCl является перспективной средой для проведения многих высокотемпературных электрохимических процессов рафинирования, разделения, электрокристаллизации и др. Она обладает низкой температурой плавления, невысокой коррозионной активностью и достаточно широким электрохимическим окном. Последовательность растворения и выделения металлов в электролитах определяется их электрохимическими потенциалами. Объектом исследования являются растворы CdCl_2 в расплавленной эвтектике LiCl–KCl. Хлорид кадмия рассматривается как перспективный агент для хлорирования в расплаве. Цель работы – оценить термодинамические параметры взаимодействия хлорида кадмия с расплавом LiCl–KCl: экспериментально измерить равновесные электродные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl при содержании хлорида кадмия от 0.25 до 20 мол. % в температурном интервале от 450 до 550°C, используя метод э. д. с., рассчитать значения условных стандартных электродных потенциалов кадмия в вышеупомянутой среде и определить температурную зависимость изобарно-изотермического потенциала. Показано, что с увеличением концентрации CdCl_2 и повышением температуры равновесные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl сдвигаются в более положительную область. Получены эмпирические уравнения изотерм электродных потенциалов. По наклону изотерм установлено, что валентность катионов кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl равна двум. Результаты расчета показали, что в интервале температур 450–550°C значения энтальпии и энтропии реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl равны: $\Delta H = -382.63$ кДж/моль; $\Delta S = -119.66$ Дж/моль · К. Энергия Гиббса реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl возрастает с ростом температуры.

Ключевые слова: равновесные потенциалы, условный стандартный потенциал, метод эдс, хлорид кадмия

DOI: 10.31857/S023501062206007X

ВВЕДЕНИЕ

Равновесные потенциалы металлов являются важной характеристикой электрохимической системы. Во многих случаях электродные реакции протекают при потенциалах близких к равновесным. В таком случае величины равновесных потенциалов позволяют установить последовательность электроосаждения металлов в катодных процессах, характеристики сплавообразования, в целом контролировать и управлять электрохимическими процессами в высокотемпературных технологиях. Кроме того,

возможно оценить валентное состояние ионов и термодинамические характеристики хлоридов металлов в исследуемой солевой системе.

В настоящее время расплав $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + \text{CdCl}_2$ может рассматриваться как среда пирохимического или пироэлектрохимического способа переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Нитридное ОЯТ можно растворить в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$, например, анодным растворением [1–3]. В качестве катода предполагается использовать жидкий кадмий. В этом случае для начала катодного процесса в расплав необходимо добавить хлорид какого-либо достаточно электроположительного металла. Хлорид кадмия идеально подходит для этой технологической операции, так как выделившийся кадмий присоединится к катодному металлу, и в расплав, таким образом, не вносятся дополнительные ионы.

Другой способ растворения нитридного ОЯТ называют “мягким” хлорированием (т.е. без использования газообразного Cl_2), он не связан с применением электричества [4–10]. В расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$ компоненты нитридного ОЯТ непосредственно взаимодействуют с растворенным CdCl_2 .

В обоих случаях для моделирования процессов для разработки технологий необходимо знать равновесный потенциал кадмия в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$. Имеющиеся литературные данные ограничены одной работой 1959-го года [11], в которой потенциал измерен при температурах 500–550°C и при концентрациях CdCl_2 от 0.67 до 13.53 мол. %.

Кроме того, в 2012 г. Волкович [12] опубликовал результаты измерений электродных потенциалов Cd^{2+}/Cd в LiCl , RbCl и CsCl в диапазоне температур от 680 до 760°C.

Экстраполируя эти данные на расплав $\text{LiCl}-\text{KCl}$ и на температуру 500°C, можно получить оценки искомых потенциалов. Они отличаются от данных работы [11] на 46–52 мВ.

Имеющиеся в литературных источниках значения электродных потенциалов кадмия в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$ лежат в достаточно узких интервалах температур и концентраций.

Целью работы является оценить термодинамические параметры взаимодействия хлорида кадмия с расплавом $\text{LiCl}-\text{KCl}$: экспериментально измерить равновесные электродные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$ при содержании хлорида кадмия от 0.25 до 20 мол. % в температурном интервале от 450 до 550°C, используя метод э. д. с., рассчитать значения условных стандартных электродных потенциалов кадмия в вышеупомянутой среде и определить температурную зависимость изобарно-изотермического потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для проведения экспериментов использовали эвтектическую смесь 58.8LiCl–41.2KCl (мол. %), приготовленную из порошков хлоридов лития и калия марки “ч. д. а.” в необходимом соотношении. Взвешивание проводили на весах фирмы “СартоГосм” модель – MB210-A. Исходные соли очищали методом зонной плавки [13–15], после чего готовили навеску солей массой 40 г и помещали ее в стеглоуглеродный тигель.

Тигель опускали в реактор, представляющий из себя герметичную колбу из кварцевого стекла. Далее проводили вакуумирование внутреннего пространства реактора до остаточного давления $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., постепенно увеличивали температуру до 300°C, контролируя давление в реакторе; объем заполняли очищенным аргоном до атмосферного давления, плавно увеличивая температуру до 700°C (3 ч); для гомогенизации расплав выдерживали при этой температуре около 1 ч. Управление печью выполнялось с помощью терморегулятора “ОВЕН”.

Металлический кадмий очищали методом дистилляции. Ячейка для дистилляции выполнялась из кварцевого стекла и имела патрубок для создания вакуума. Одна часть ячейки, в которой испарялся и возгонялся металлический кадмий, помещалась в горизонтальную печь, а другая часть, в которой кадмий конденсируется, охлаждалась вентилятором. Горячая и холодная зоны ячейки были разделены перегородкой, чтобы избежать перетекания чистого расплавленного кадмия обратно к неочищенному. Кадмий погружался в ячейку, после чего под вакуумом прогревался при температуре 200°C, при этом удалялась лишняя влага и оксиды с поверхности кадмия, металл приобретал желтый оттенок. Далее при постепенном повышении температуры до 700°C металл начинал испаряться, а возгоны кадмия конденсировались на стенках ячейки. Извлечение очищенного слитка металлического кадмия осуществляли посредством разрушения ячейки после охлаждения.

Измерение

Условные стандартные электродные потенциалы для небольших концентраций ионов металлов в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов могут быть определены на основе прямых измерений. С этой целью нужно при заданной температуре измерить равновесные потенциалы исследуемого электрода по отношению к хлорному электроду сравнения для нескольких концентраций его ионов в электролите. Принимая концентрацию ионов в расплаве равной аналитически определяемой, величина условного стандартного потенциала вычисляется из равенств:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^* = E_1 - \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]_1 = E_2 - \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]_2 = \dots, \quad (1)$$

где $E_1, E_2, \dots$ — равновесные потенциалы металла в расплавах с концентрацией его ионов, $[\text{Me}^{n+}]_1, [\text{Me}^{n+}]_2 \dots$ В разбавленных растворах с мольнодолевой концентрацией $[\text{Me}] \leq 2\text{--}3\%$, где $f_{\text{Me}^{n+}}^* = \text{const}$, на основании изотерм электродных потенциалов, которые прямолинейны, можно оценить в пределах ошибки измерений валентности преобладающих ионов, находящихся в равновесии с металлом [16].

В нашем случае измерение равновесных потенциалов кадмия сводилось к определению э. д. с. гальванического элемента: $\text{Mo}|\text{Cd}_{(\text{ж})}||\text{LiCl-KCl-CdCl}_2||\text{LiCl-KCl}|\text{Cl}_2, \text{C}$.

Хлорный электрод сравнения использовали в экспериментах, как наиболее точный и термодинамически обоснованный при работе с хлоридами [19]. Эксперимент проводили в кварцевой ячейке (рис. 1), в которую устанавливали основной стеклоуглеродный тигель объемом 100 мл, с находящейся в нем эвтектикой LiCl–KCl. В тигель после плавления соли погружали алундовый тигель меньшего диаметра, содержащий либо эвтектику LiCl–KCl, либо смесь $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + \text{CdCl}_2$ известного состава и металлический кадмий. Ячейку герметично закрывали крышкой, вакуумировали, а затем заполняли аргоном. Аргон очищали пропусканием через разогретую до 700°C циркониевую стружку. Хлорид кадмия вводили в расплав двумя способами: для малых концентраций — анодным растворением металла при силе тока $I = 10\text{--}12$ мА, катодом при этом служил хлорный электрод сравнения, находящийся за диафрагмой; для получения расплавов, содержащих 1 мол. % CdCl_2 и более, в расплав сразу добавляли на весу CdCl_2 [17, 18].

Эксперименты выполняли при помощи потенциостата BioLogic (Франция). За установившиеся принимали значения, которые в течении часа изменялись не более чем на ± 1 мВ. При вводе в расплав ионов Cd^{2+} анодным растворением, равновесие наступало спустя 1–1.5 ч после снятия токовой нагрузки. При задании концентрации хлорида кадмия в расплаве весовым методом, равновесие устанавливалось в течение 4–5 ч. Для стабилизации температуры ячейку с расплавом помещали в массивный металлический блок, который нагревали печью сопротивления. Температуру распла-

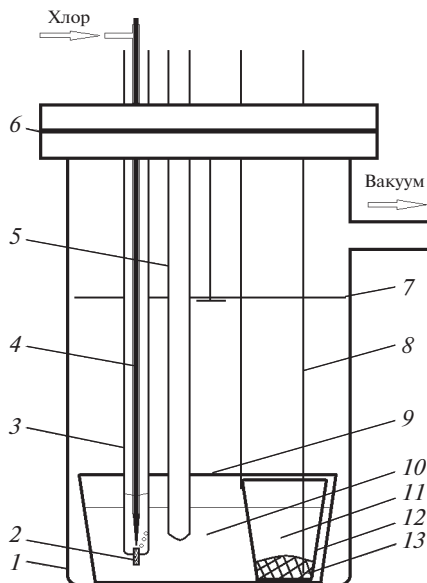


Рис. 1. Ячейка для измерения равновесных потенциалов. 1 – Кварцевая ячейка; 2 – асбестовая диафрагма; 3 – кварцевый чехол для электрода сравнения; 4 – хлорный электрод сравнения; 5 – кварцевый чехол термопары; 6 – крышка ячейки; 7 – никелевый теплозащитный экран; 8 – молибденовый токоподвод; 9 – стеклогуглеродный тигель; 10 – расплавленная эвтектика LiCl–KCl; 11 – расплав LiCl–KCl + CdCl₂; 12 – алундовый тигель; 13 – расплавленный металлический кадмий.

ва контролировали хромель-алюмелевой термопарой, соединенной с высокоомным вольтметром. В измеренные значения равновесных потенциалов вносили поправку на величину возникающей термо-эдс между токоподводом из молибдена и металлическим электродом, и спектрально чистым углеродом и хлорным электродом. Согласно данным Смирнова [16] при температуре 500°C термо-эдс составляет –6 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения равновесных электродных потенциалов металлического кадмия ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^p$) проводили при температурах 450, 500 и 550°C в расплавленной эвтектике LiCl–KCl, содержащей от 0.25 до 3.5 мол. % CdCl₂. Результаты представлены на рис. 2.

Были получены температурные зависимости потенциалов кадмия при большем содержании хлорида кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl, а именно 10–20 мол. %. Результаты представлены на рис. 3.

Из зависимостей, изображенных на рис. 2 и 3 можно заключить, что с увеличением концентрации CdCl₂ и повышением температуры потенциалы сдвигаются в более положительную область.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные зависимости измеренных равновесных электродных потенциалов от натурального логарифма концентрации хлорида кадмия (рис. 4) в расплаве описываются ур. (2):

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^p = a + b \cdot \ln [\text{CdCl}_2]. \quad (2)$$

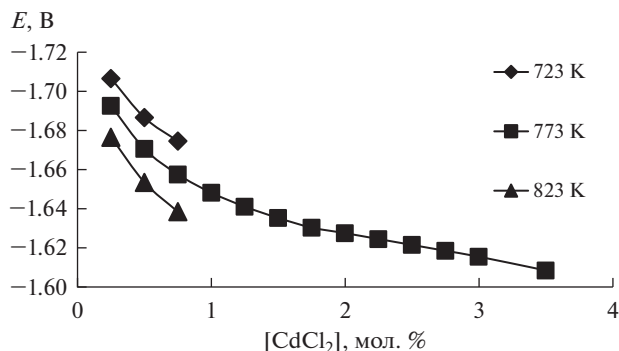


Рис. 2. Зависимость равновесных электродных потенциалов кадмия от концентрации хлорида кадмия в расплаве.

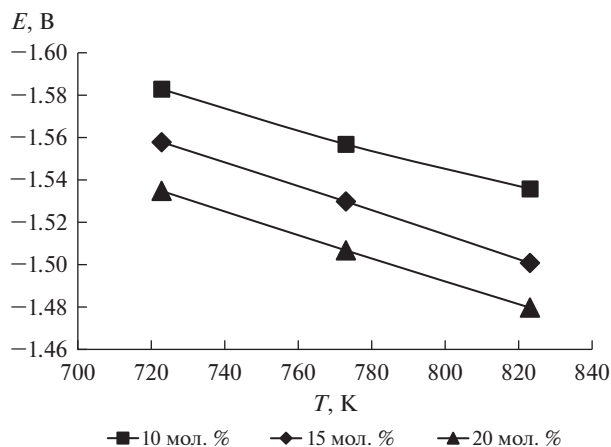


Рис. 3. Зависимость равновесных электродных потенциалов кадмия от температуры при разном содержании хлорида кадмия в расплаве.

На основе уравнений (1) и (2) были рассчитаны: a — условный стандартный потенциал кадмия $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$; b — предлогарифмический коэффициент, который должен быть близок по величине к значениям $\frac{RT}{nF}$ в уравнении Нернста.

Откуда n рассчитывается как:

$$n = \frac{RT}{bF}, \quad (3)$$

где n — количество электронов, участвующих в реакции; R — газовая постоянная, 8.31 Дж/моль · К; T — температура, К; F — постоянная Фарадея, 96496 Кл/моль.

Полученные значения коэффициентов уравнения представлены в табл. 1.

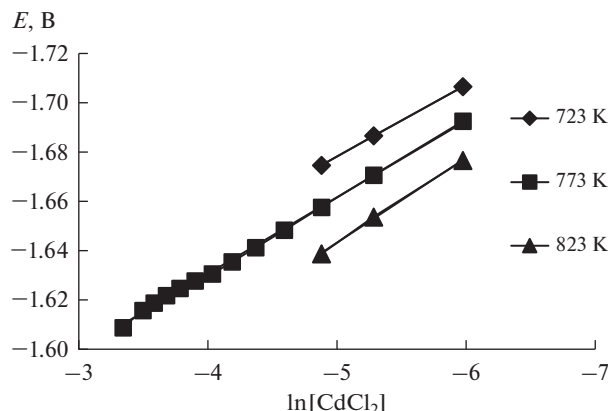


Рис. 4. Зависимость равновесных потенциалов кадмия от логарифма концентрации хлорида кадмия.

Рассчитанные значения n приблизительно равны двум. Это является экспериментальным доказательством того, что при равновесии с металлом в хлоридном расплаве подавляющая часть кадмия находится в двухвалентном состоянии.

Для сравнения мы оценили условные стандартные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl по данным работы [12]. В ней измерены равновесные потенциалы кадмия в расплавленных LiCl, RbCl и CsCl. Температурный диапазон в работе [12] не совпадает с нашим. Была выполнена экстраполяция на температуры 450, 500 и 550°C. Установлено [16], что наблюдается линейное изменение величин $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^*$ от обратного эффективного радиуса катиона соли-растворителя ($r_{\text{эф}}^{-1}$). На основе данных работы [12], мы получили оценку условных стандартных потенциалов кадмия в расплаве LiCl–KCl в необходимом температурном интервале.

На рис. 5 показаны условные стандартные потенциалы кадмия при разных температурах в расплавленных LiCl, RbCl, CsCl по данным работы [12].

Данные работы [12] были также аппроксимированы уравнением (4). Коэффициенты этого уравнения представлены в табл. 2.

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* = d + c \cdot T. \quad (4)$$

Используя данные табл. 2, мы рассчитали условные стандартные потенциалы кадмия в данных солях-растворителях при наших температурах. Полученные значения представлены в табл. 3.

Кристаллографические радиусы катионов взяты по Shannon [20]. Используя линейную зависимость условных стандартных потенциалов кадмия от обратного радиуса

Таблица 1. Эмпирические коэффициенты

T, K	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$	b	n
723	–1.533	0.0291	2.14
773	–1.502	0.0310	2.15
823	–1.471	0.0344	2.06

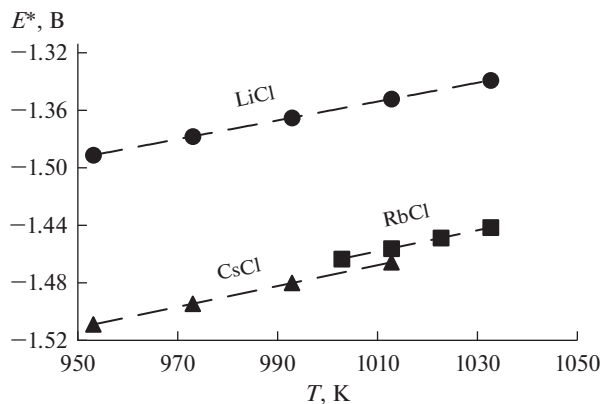


Рис. 5. Зависимости условных стандартных потенциалов кадмия в разных солях-растворителях от температуры по данным работы [12].

катиона соли-растворителя, мы рассчитали $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ в расплавленной эвтектике LiCl–KCl. Результаты представлены на рис. 6.

Обратный эффективный радиус катиона эвтектики LiCl–KCl рассчитывался по формуле (5):

$$r_{\text{эф}}^{-1}(\text{Li}^+ - \text{K}^+) = 0.588 \cdot r^{-1}(\text{Li}^+) + 0.412r^{-1}(\text{K}^+). \quad (5)$$

Аппроксимируя значения, показанные на рис. 5, мы рассчитали условные стандартные потенциалы кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl. Они сопоставлены с нашими данными в табл. 6.

Таблица 2. Коэффициенты в уравнении (4) для условных стандартных потенциалов кадмия, полученных в работе [12]

Соль-растворитель	$c \cdot 10^4$	d
LiCl	6.527	–2.013
RbCl	7.285	–2.194
CsCl	7.229	–2.198

Таблица 3. Значения условного стандартного потенциала кадмия $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ в зависимости от температуры [12]

Т, К	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$		
	LiCl	RbCl	CsCl
723	–1.541	–1.667	–1.675
773	–1.508	–1.631	–1.639
823	–1.476	–1.594	–1.603

Таблица 4. Условные стандартные потенциалы $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$. Экспериментальные данные и оцененные по данным работы [12]

T, K	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*, \text{В}$		Разница, В
	рассчитанные по данным [10]	наши данные	
723	–1.587	–1.533	0.054
773	–1.553	–1.506	0.047
823	–1.519	–1.471	0.048

Условные потенциалы, рассчитанные по данным работы [12], отличаются от наших на 47–54 мВ. Это может быть связано с тем, что наши измерения и измерения в работе [12] проводились при значительно отличающихся температурах (различие в 200°C).

В работе [11] условные стандартные потенциалы кадмия измерены в расплавленной эвтектике LiCl–KCl и при температурах близких к температурам наших экспериментов.

На рис. 7 полученные нами данные по условным стандартным потенциалам кадмия сопоставлены с данными работ [11] и [12].

Полученные нами условные стандартные потенциалы кадмия практически совпадают с потенциалами, полученными в работе [11].

Зная условные стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$, измеренные по отношению к хлорному электроду сравнения, можно рассчитать условные стандартные величины изменения энергии Гиббса $\Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{распл})}}^*$ при реакции:



Условные стандартные величины изменения энергии Гиббса рассчитываются из уравнения (7) [16]:

$$\Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{распл})}}^* = -n \cdot F \cdot E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*, \quad (7)$$

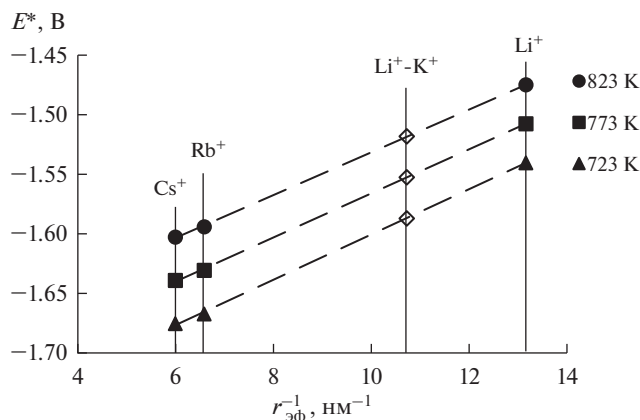


Рис. 6. Зависимости условного стандартного потенциала кадмия $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ от обратного радиуса катиона соли-растворителя $r_{\text{эф}}^{-1}$ на основании расчетов по данным работы [12].

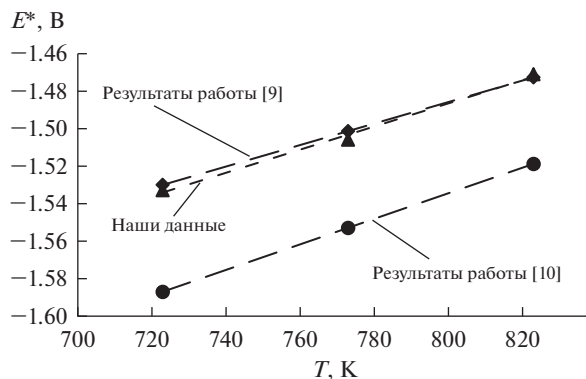


Рис. 7. График зависимости условного стандартного электродного потенциал кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl от температуры.

Если известна стандартная величина $\Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{ж})}}^0$ изменения энергии Гиббса при образовании чистого жидкого хлорида CdCl_2 , то возможно также найти изменение энергии Гиббса при растворении CdCl_2 в соли-растворителе (8) [16]:

$$\Delta G_{\text{смеш}}^* = \Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{распл})}}^* - \Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{ж})}}^0. \quad (8)$$

Величины $\Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{ж})}}^0$ при температурах эксперимента взяты из базы данных пакета программ HSC Chemistry, версия 7.1 [21]. Результаты расчета изменения энергии Гиббса представлены в табл. 5.

С ростом температуры значение $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ сдвигается в положительную область.

Наблюдается линейная зависимость (10):

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* = a - b \cdot T. \quad (9)$$

Энтальпия и энтропия реакции образования CdCl_2 рассчитываются по уравнениям (11) и (12) соответственно:

$$\Delta H = n \cdot F \cdot a, \quad (10)$$

$$\Delta S = n \cdot F \cdot b. \quad (11)$$

В соответствии с нашими данными коэффициенты уравнения 4.7 равны: $a = -1.98$; $b = 6.2 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 5. Рассчитанные по нашим результатам значения изменения энергии Гиббса при растворении CdCl_2 в эвтектике LiCl–KCl

$T, \text{ K}$	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*, \text{ В}$	$\Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{распл})}}^*, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{CdCl}_{2(\text{ж})}}^0, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{\text{смеш}}^*, \text{ кДж/моль}$
723	–1.533	–295.86	–272.20	–23.66
773	–1.502	–289.87	–267.00	–22.87
823	–1.471	–283.89	–261.80	–22.09

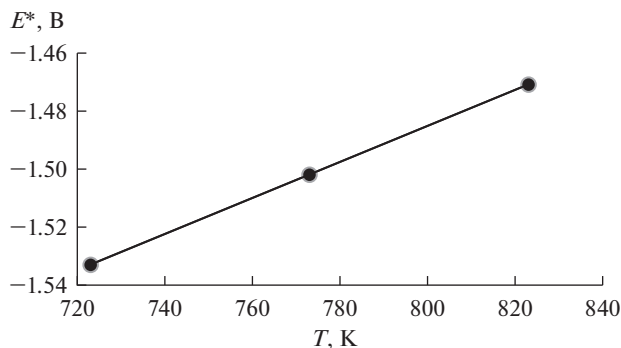


Рис. 8. Зависимость условного стандартного электродного потенциала $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$ в расплавленной эвтектике LiCl–KCl от температуры, полученная экспериментально.

Следовательно:

$$\Delta H = 2 \cdot 96496 \cdot (-1.981) = -382.63 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S = 2 \cdot 96496 \cdot (-6.2 \cdot 10^{-4}) = -119.66 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Найдено, что величина энтальпии образования CdCl_2 в расплаве LiCl–KCl равна -382.63 кДж/моль, а энтропия образования равна -119.66 Дж/моль $\cdot$ К.

ВЫВОДЫ

Измерены равновесные потенциалы в расплавах на основе эвтектической системы 0.588LiCl–0.412KCl, содержащей дихлорид кадмия. Измерения выполнены в диапазоне температур 450–550°C и в интервале концентраций 0.25–20 мол. % CdCl_2 . С увеличением концентрации CdCl_2 и повышением температуры потенциалы сдвигаются в более положительную область.

Получены на основании экспериментальных данных эмпирические уравнения изотерм электродных потенциалов. По наклону изотерм установлено, что валентность катионов кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl равна двум.

Рассчитаны методом эдс условные стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^*$, определена их температурная зависимость:

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^* = -1.981 + 6.2 \cdot 10^{-4} \cdot T. \quad (12)$$

Рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl. В интервале температур 450–550°C значения энтальпии и энтропии реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl равны: $\Delta H = -382.63$ кДж/моль; $\Delta S = -119.66$ Дж/моль $\cdot$ К.

Энергия Гиббса реакции образования хлорида кадмия в расплаве LiCl–KCl уменьшается по модулю с ростом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayashi H., Sato T., Shibata H. Pyrochemical treatment of spent nitride fuels for MA transmutation // Sci. China Chem. 2014. **11**. P. 1427–1431.

2. Hayashi H., Shibata H., Akabori M. [and other]. Electrolysis of AmN in LiCl–KCl eutectic melts and renitridation of Am recovered in liquid Cd cathode // *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. 2009. **8**. P. 673–676.
3. Shirai O., Kato T., Iwai T. [and other]. Electrochemical behaviors of PuN and (U, Pu)N in LiCl–KCl eutectic melts // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **2–4**. P. 456–460.
4. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A. [and other]. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle // *Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development*. Yekaterinburg, RF Book of Abstracts (CD) IAEA-CN245. Rep. 259.
5. Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V. [and other] The peculiarities of pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel // *Int. nuclear fuel cycle conf. Nuclear energy innovation to the carbon-free world*. 2017, Seoul (Korea). Proceedings. Paper EA-104-PD3.
6. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl₂ in molten LiCl–KCl eutectic. I. Experiment at 773 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2020. **52**. P. 123–134.
7. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Kholkina A., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl₂ in molten LiCl–KCl eutectic. II. Experiment at 1023 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2022. **54**. P. 653–660.
8. Hayashi H., Kobayashi F., Ogawa T., Minato K.J. Dissolution of uranium nitrides in LiCl–KCl eutectic melt // *Nucl. Science and Technology*. 2002. № 3. P. 624–627.
9. Song K.-C., Lee H., Hur J.-M. [and other] Status of pyroprocessing technology development in Korea // *Nucl. Eng. Techn.* 2010. **2**. P. 131–144.
10. Nakazono Y., Iwai T., Arai Y. Pyroprocessing of nitride fuel // *Proc. Symp. on Nitride Fuel Cycle Technology*. 2004. JAERI, Tokai, Japan. JAERI-Conf 2004-015. P. 91–96.
11. Yang L., Hudson R. G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl–KCl eutectic melt // *Transactions of the metallurgical society of aime*. 1959. P. 589–601.
12. Волкович А. В. Равновесные потенциалы кадмия в хлоридных расплавах лития, рубидия и цезия // *Расплавы*. 2012. № 1. С. 20–28.
13. Бочегов В.И., Сигаилов М.В., Солодкова М.В. Аналитический и численный расчет очистки простых кристаллических веществ методом зонной плавки с конечным размером слитка // *Расплавы*. 2014. № 4. С. 87–96.
14. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970.
15. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1982. № 11. С. 1917–1918.
16. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
17. Подзыхов В.П., Машовец В.П. О природе растворов кадмия в расплавах его галогенидов. *Физическая химия расплавленных солей* // *Тр. 2-го Всес. совещ. по физ. химии расплавленных солей*. 1965. С. 236–243.
18. Волкович А.В., Потапенко О.Г., Новиков Е.А., Ничков И.Ф., Лязгин Б.И. Равновесие между кадмием и кадмийсодержащими хлоридными и хлоридно-фторидными расплавами калия и натрия. *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов* // *Тезисы докладов V Всес. совещ. по физической химии и электрохимии расплавленных солей, оксидных расплавов и твердых электролитов*. Том I. Структура и свойства электролитов. 1973. С. 79–81.
19. Алабышев А.Ф., Лантратов М., Морачевский А. Электроды сравнения для расплавленных солей. М.: Металлургия, 1965.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Компьютерная программа HSC Chemistry. Версия 7.1. Лицензия N 71 175 от 25 февраля 2014 г.

THERMODYNAMICS OF CdCl₂ INTERACTION WITH LiCl–KCl MELT BY EMF METHOD

V. G. Kolyasnikov¹, A. M. Potapov¹, V. Yu. Shishkin¹, A. E. Dedyukhin¹, Yu. P. Zaikov¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The molten eutectic mixture LiCl–KCl is a promising medium for different high-temperature electrochemical processes of refining, separation, electrocrystallization, etc. It has a low melting point, low corrosion activity and a wide electrochemical window. The sequence of oxidation and electrodeposition of metals in electrolytes is determined by their electrochemical potentials. The object of research is CdCl₂ solutions in the molten LiCl–KCl eutectic.

Cadmium chloride is studied as a promising agent for chlorination in molten salts. The purpose of the present work is to evaluate the thermodynamic parameters of the CdCl_2 interaction with the LiCl-KCl melt. The equilibrium electrode potentials of cadmium in the molten LiCl-KCl eutectic were experimentally measured with a cadmium chloride content of 0.25 to 20 mol % in the temperature range from 450 to 550°C, using EMF method. The values of conventional standard electrode potentials of cadmium were calculated and the temperature dependence of the isobaric-isothermal potential was determined. The increase in CdCl_2 concentration and temperature rise leads to the shift of potentials to a more positive region. Empirical equations of electrode potentials isotherms were obtained. The valency of cadmium cations calculated from the isotherms slope was found equal to two. The conditional standard electrode potentials of cadmium in the LiCl-KCl melt were calculated, temperature dependence was determined. The values of the enthalpy and entropy of the CdCl_2 formation reaction in the LiCl-KCl melt in the temperature range of 450–550°C are calculated: $\Delta H = -382.63 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S = -119.66 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. The Gibbs energy of the CdCl_2 formation reaction in the LiCl-KCl melt increases with temperature rise.

Keywords: equilibrium potentials, conditional standard potential, EMF method, cadmium chloride

REFERENCES

1. Hayashi H., Sato T., Shibata H. Pyrochemical treatment of spent nitride fuels for MA transmutation // *Sci. China Chem.* 2014. **11**. P. 1427–1431.
2. Hayashi H., Shibata H., Akabori M. [and other]. Electrolysis of AmN in LiCl-KCl eutectic melts and renitridation of Am recovered in liquid Cd cathode // *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. 2009. **8**. P. 673–676.
3. Shirai O., Kato T., Iwai T. [and other]. Electrochemical behaviors of PuN and (U, Pu)N in LiCl-KCl eutectic melts // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **2–4**. P. 456–460.
4. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A. [and other]. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle // *Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development*. Yekaterinburg, RF Book of Abstracts (CD) IAEA-CN245. Rep. 259.
5. Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V. [and other]. The peculiarities of pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel // *Int. nuclear fuel cycle conf. Nuclear energy innovation to the carbon-free world*. 2017, Seoul (Korea). Proceedings. Paper EA-104-PD3.
6. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl_2 in molten LiCl-KCl eutectic. I. Experiment at 773 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2020. **52**. P. 123–134.
7. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Kholkina A., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. Interaction between UN and CdCl_2 in molten LiCl-KCl eutectic. II. Experiment at 1023 K // *Nucl. Eng. Techn.* 2022. **54**. P. 653–660.
8. Hayashi H., Kobayashi F., Ogawa T., Minato K.J. Dissolution of uranium nitrides in LiCl-KCl eutectic melt // *Nucl. Science and Technology*. 2002. № 3. P. 624–627.
9. Song K.-C., Lee H., Hur J.-M. [and other]. Status of pyroprocessing technology development in Korea // *Nucl. Eng. Techn.* 2010. **2**. P. 131–144.
10. Nakazono Y., Iwai T., Arai Y. Pyroprocessing of nitride fuel // *Proc. Symp. on Nitride Fuel Cycle Technology*. 2004. JAERI, Tokai, Japan. JAERI-Conf 2004-015. P. 91–96.
11. Yang L., Hudson R.G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl-KCl eutectic melt // *Transactions of the metallurgical society of aime*. 1959. P. 589–601.
12. Volkovich A.V. Ravnovesnyye potentsialy kadmiya v khloridnykh rasplavakh li-tiya, rubidiya i tseziya [Equilibrium potentials of cadmium in chloride melts of lithium, rubidium, and cesium] // *Rasplavy*. 2012. № 1. P. 20–28. [In Russian].
13. Bochehov V.I., Sigalov M.V., Solodkova M.V. Analiticheskiy i chislennyi raschet ochistki prostykh kristallicheskiy veshchestv metodom zonnay plavki s konechnym razmerom slitka [Analytical and numerical calculation of the purification of simple crystalline substances by zone melting with a finite ingot size] // *Rasplavy*. 2014. № 4. P. 87–96. [In Russian].
14. Pfann V. Zonnaya plavka [Zone melting]. M.: Mir, 1970. [In Russian].
15. Shishkin V.Yu., Mityaev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnay plavki [Purification of alkali metal halides by the zone melting method] // *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye materialy*. 1982. № 11. P. 1917–1918. [In Russian].

16. Smirnov M.V. Elektrodneye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in melted chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
17. Poddymov V.P., Mashovets V.P. O prirode rastvorov kadmiya v rasplavakh yego galogenidov. Fizicheskaya khimiya rasplavlennykh soley [On the nature of cadmium solutions in the melts of its halides. Physical chemistry of molten salts] // Tr. 2-go Vses. soveshch. po fiz. khimii rasplavlennykh soley. 1965. P. 236–243. [In Russian].
18. Volkovich A.V., Potapenko O.G., Novikov E.A., Nichkov I.F., Lyazgin B.I. Ravnovesiye mezhdu kadmiyem i kadmiysoderzhashchimi khlordnymi i khlordno-floridnymi rasplavami kaliya i natriya. Fizicheskaya khimiya i elektrokhiimiya rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov [Equilibrium between cadmium and cadmium-containing chloride and chloride-fluoride melts of potassium and sodium. Physical chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes] // Tezisy dokladov V Vses. soveshch. po fizicheskoy khimii i elektrokhiimii rasplavlennykh soley, oksidnykh rasplavov i tverdykh elektrolitov. Tom I. Struktura i svoystva elektrolitov. 1973. P. 79–81. [In Russian].
19. Alabyshev A.F., Lantratov M., Morachevsky A. Elektrody sravneniya dlya rasplavlennykh soley [Reference electrodes for melted salts]. M: Metallurgy, 1965. [In Russian].
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Computer program HSC Chemistry. Version 7.1. License N 71175 dated February 25, 2014.

УДК 544.35

**ОТДЕЛЕНИЕ ПЛЕНОК SiO_2 ОТ ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНИЕВЫХ НАНОВОЛОКОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМНОЙ УСТАНОВКИ**

© 2022 г. А. В. Исаков^a, М. В. Лаптев^a, *, А. О. Худорожкова^a,
А. С. Шмыгалев^a, А. П. Аписаров^a

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: m.laptev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Перспективной задачей в энергетической сфере является разработка высокеемких литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Использование кремниевых волокон в качестве анода позволит еще больше увеличить емкость используемых батарей. Однако при этом возникает необходимость получения кремния, свободного от образующегося на поверхности оксида, поскольку наличие кислорода сильно снижает емкость анодного материала ЛИА. В данной работе предложен метод очистки кремниевых нановолокон, полученных электролизом расплавленных солей, от оксидной пленки в реакции с фторидом аммония. Очистку осуществляли с использованием вакуумной установки, созданной авторами. Разработана методика подготовки шихты к очистке и дальнейшему анализу. Кремниевые нановолокна получены электролизом расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$. Химический состав исследован с помощью микро-рентгеноспектрального анализа, сопряженного с электронной микроскопией, и методом масс-спектропии. Структура и морфология осадков кремния исследована методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Показана принципиальная возможность удаления оксидной пленки с поверхности кремниевых нановолокон. Для очистки были использованы шихты $\text{Si-NH}_4\text{F}$ с мольными соотношениями 1/1, 1/0.123 и 1/0.49. Определены состав смеси $\text{Si-NH}_4\text{F}$ и температура, при которых процесс очистки происходит наиболее полно. Рассмотрены термодинамические вероятности протекания химических реакций кремния с фторидом аммония. В ходе исследования установлен механизм взаимодействия фторида аммония с поверхностным оксидным слоем кремниевых нановолокон. Взаимодействие оксидной пленки кремния с фторидом аммония в условиях эксперимента протекает с образованием фазы гексафторсиликата аммония и легколетучих компонентов — аммиака и водяного пара. Определены массовые соотношения кремния и кислорода в очищенных волокнах. Установлено, что увеличение этого соотношения является показателем улучшения очистки поверхности кремния от кислорода. Обработка катодного осадка кремния предложенным способом с использованием высокотемпературной вакуумной отгонки является эффективным методом очистки поверхности кремния от оксидсодержащих соединений, образующихся на его поверхности.

Ключевые слова: расплавы солей, гексафторсиликат калия, кремниевые нановолокна, электролиз, высокотемпературное вакуумирование

DOI: 10.31857/S0235010622060056

ВВЕДЕНИЕ

Создание аккумуляторов нового поколения невозможно без поиска новых, более емких электродных материалов [1–3]. Наиболее перспективным материалом анода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является кремний, т.к. он обладает большой емкостью при внедрении лития ($4200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), что значительно превышает теоретическую емкость графита ($372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) [4–6]. Однако существует проблема значительного расширения объема электрода ($>300\%$), возникающего в ходе зарядно/разрядных процессов, что вызывает механические напряжения в кристаллическом кремнии и разрушение электрода при циклировании [7, 8]. Эта проблема может быть устранена при использовании наноструктурного и аморфного кремния [5–7, 9–11].

Перспективным способом получения нановолокон и тонких пленок кремния на различных подложках является электроосаждение из расплавленных солей [12–19], позволяющее управлять структурой и морфологией осадков, добиваться значительных скоростей роста новой фазы. Однако на поверхности полученных осадков остается оксидная пленка [20], возникающая в процессе окисления кремния на воздухе, которая препятствует работе нановолокон кремния в качестве анода ЛИА.

Пленка SiO_2 выступает в качестве технологической примеси продуктов электрохимического синтеза нановолокон кремния. При извлечении катодного осадка из электролитической ячейки и отмывке от солевого расплава поверхность кремниевых нанонитей покрывается слоем оксида кремния SiO_2 . Предполагается, что успешное отделение оксидной пленки можно осуществить через взаимодействие окисленных кремниевых нанонитей и фторида аммония при высокой температуре. Целью данной работы является исследование возможности отвода продуктов реакции взаимодействия SiO_2 и NH_4F путем создания разряжения (вакуумирования) в зоне реакции в высокотемпературной вакуумной установке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кремниевые нановолокна получали электролизом расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол. %)– SiO_2 (2–3 мол. %) с мольным отношением $\text{KF/KCl} = 2$ ($\text{KF/KCl} - 2/1$) на графитовом электроде по методике, описанной в работах [21–24]. Полученный электролитический осадок отделяли от электролита водным раствором соляной кислоты при 353 К. Для исследования взаимодействия фторида аммония с оксидом кремния, образующегося на поверхности нановолокон, готовили шихту в расчете на монослой оксидной пленки и загружали в печь.

На рис. 1 представлена схема ячейки в высокотемпературной вакуумной установке, в которой осуществляли взаимодействие оксидной пленки на поверхности кремния с фторидом аммония.

Реактор 3 закрывали пробкой из вакуумной резины 5, в которую был вмонтирован кварцевый штуцер 6 для создания вакуума. Инертную атмосферу в реакторе создавали посредством штуцера 7. Приготовленную в агатовой ступке шихту насыпали в реакционный стакан 8, который размещали в кварцевом реакторе 3. В закрытом реакторе 3 создавали разряжение и проводили нагрев до требуемой температуры. После чего выдерживали шихту в течение 30 мин при температуре эксперимента. Затем отключали форвакуумный насос, заполняли ячейку аргоном и выключали печь. Остывшую до комнатной температуры ячейку вынимали из печи, шихту в реакционном стакане извлекали из ячейки и подвергали анализу.

Исследование химического состава полученных электролитических волокон проводили методом микрорентгеноспектрального анализа, сопряженного с электронной микроскопией, и методом масс-спектропии. Структуру и морфологию осадков кремния исследовали методом электронной микроскопии с помощью растрового

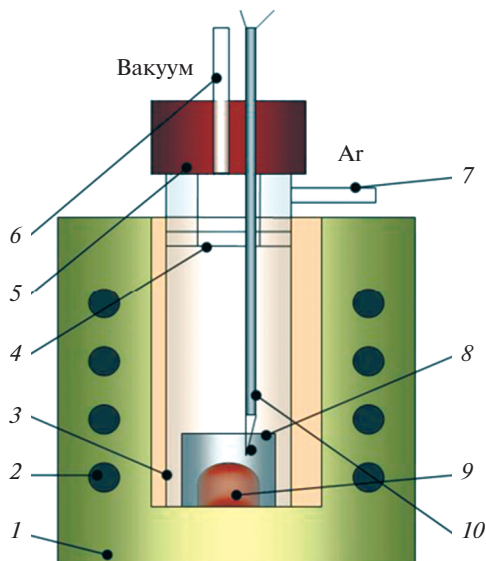


Рис. 1. Схема ячейки высокотемпературной вакуумной установки: 1 – печь сопротивления; 2 – нагреватели; 3 – кварцевый реактор; 4 – никелевые экраны; 5 – пробка из вакуумной резины; 6 – штуцер для создания разряжения; 7 – штуцер для подачи инертного газа; 8 – реакцияный сосуд из стеклоглуглерода; 9 – шихта $\text{Si/SiO}_2\text{--NH}_4\text{F}$; 10 – термопара.

электронного микроскопа JMS-5900LV (Jeol, Япония), обладающего высоким (до 0.4 нм) разрешением. Фазовый и структурный анализ продукта, полученного при синтезе, выполняли методом рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра D/MAX-2200 (Rigaku, Япония) в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Полученные в процессе измерений результаты обрабатывали с использованием базы данных Powder Diffraction Files v.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах по удалению оксидной пленки с поверхности нановолокон кремния использовали электролитический осадок кремния, полученный электролизом KF--KCl (2/1 мол. %)– K_2SiF_6 (10 мол. %)– SiO_2 (2–3 мол. %) при $i_k = 0.02 \text{ A/cm}^2$ и $T = 973 \text{ K}$. Общий вид полученного осадка представлен на рис. 2.



Рис. 2. Общий вид кремниевого осадка, полученного электролизом расплава $\text{KCl--K}_2\text{SiF}_6\text{--SiO}_2$ при $i_k = 0.02 \text{ A/cm}^2$ и $T = 973 \text{ K}$.

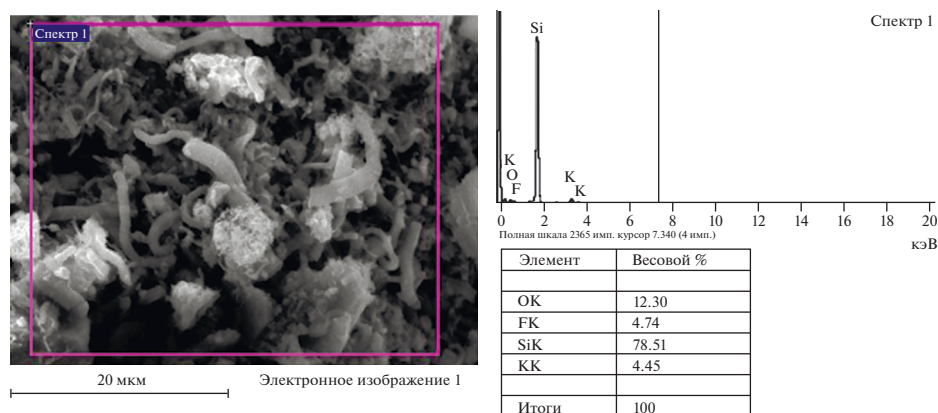
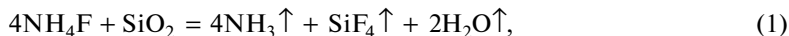


Рис. 3. Данные SEM и МРСА нановолокон кремния, полученных электролизом расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ при $i_k = 0.02 \text{ A/cm}^2$ и $T = 973 \text{ K}$.

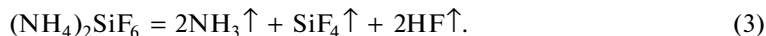
Исследование проводили с образцами шихты следующего мольного соотношения $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F}$: 1/0.123; 1/0.49; 1/1. На рис. 3 приведены данные электронной микроскопии (SEM) и МРСА исходного осадка кремния, отмытого от электролита.

Полученный осадок представляет собой волокна кремния, толщиной примерно от 2 до 5 мкм. Наличие калия и фтора в осадке объясняется остатками электролита на поверхности нановолокон. Наличие кислорода по результатам МРСА указывает на образование оксидной пленки на поверхности катодного осадка.

Представленный на рис. 2 образец использовался для подготовки шихты. В составе примесей данного образца выявлено наличие оксидной пленки на поверхности кремния. Так же в составе осадка присутствуют примеси фтора и калия – компонентов электролита. Общее содержание примесей меньше предела определения рентгенофазового анализа. Согласно термодинамическим расчетам механизма очистки кремния от окисной пленки, оптимальными температурами начала процесса очистки могут выступать температуры 473 ± 20 и $613 \pm 20 \text{ K}$ [25]. При этих температурах начинают интенсивно протекать процессы (1) и (2), однако при температуре $473 \pm 20 \text{ K}$ не происходит термического разложения гексафторсилката аммония:



Это означает, что если существенная очистка от примесей произойдет при $473 \pm 20 \text{ K}$, следовательно, процесс протекает по механизму (1). Если же существенное изменение количества оксидной пленки произойдет при $613 \pm 20 \text{ K}$, то кинетика механизма (1) затруднена, и процесс преимущественно протекает за счет реакции (2) с последующим разложением гексафторсилката аммония по реакции (3), как и следует из очередности достижения отрицательных значений изменения изобарно-изотермического потенциала основных реакций [25].



На рис. 4 представлены результаты электронной микроскопии (SEM) и МРСА шихты с мольным соотношением $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F} = 1/0.123$ после проведения реакции при 473 K . Исследование поверхности образца, представленного на рис. 5, показывает, что процесс очистки не произвел должного эффекта. Содержание фтора на поверхности

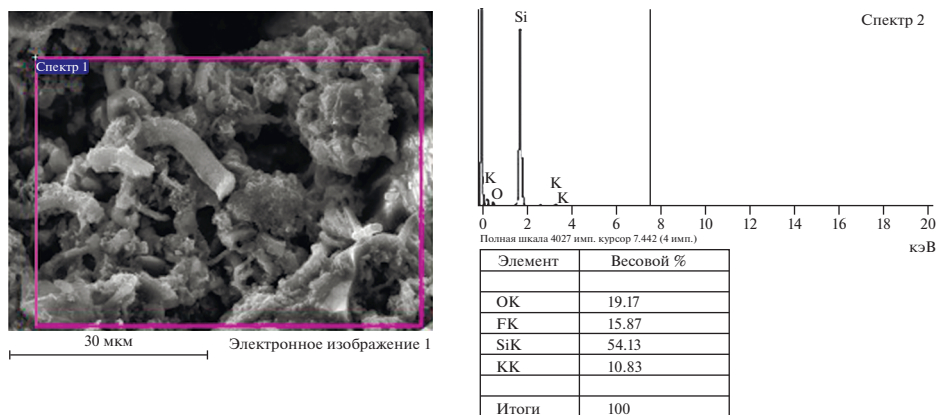


Рис. 4. Данные SEM и MPCA осадка, очищенного вакуумированием шихты с мольным соотношением $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F} = 1/0.123$ (473 K).

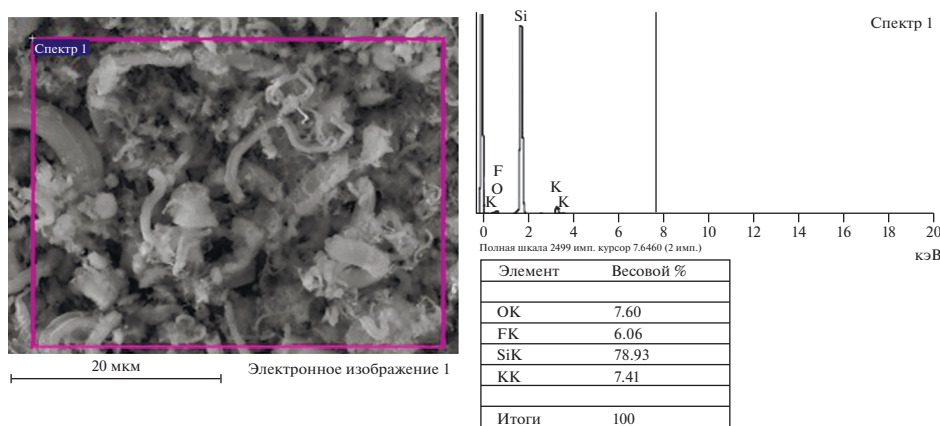


Рис. 5. Данные SEM и MPCA осадка, очищенного вакуумированием шихты с мольным соотношением $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F} = 1/0.49$ (613 K).

возросло, что говорит о том, что внесенный в шихту фтористый аммоний прореагировал с поверхностью, однако сам с поверхности не удался.

На рис. 5 представлены результаты электронной микроскопии (SEM) и MPCA шихты с мольным соотношением $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F} = 1/0.49$ после проведения реакции при 613 K.

Согласно данным MPCA (рис. 5) содержание кислорода в целом по поверхности исследуемого образца снизилось. По молекулярному соотношению не достигается предела, к которому можно было бы отнести SiO₂. Наличие данного количества кислорода в образце обуславливается толщиной стабилизирующего слоя, образующегося на поверхности кремния при контакте с атмосферой, который необходим для проведения анализа. Непосредственно на поверхности кремниевой нити уровень кислорода находится на уровне меньше предела определения микрорентгеноспектрального анализа.

На основании результатов проведенных экспериментов можно проследить изменение массового соотношения содержащихся в обработанном осадке кремния и кислорода (табл. 1).

Таблица 1. Весовое соотношение Si/O в зависимости от условий обработки

№	мас. % O относительно Si	Мольное соотношение $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F}$	Температура обработки, К	Соотношение содержания Si/O после очистки
1	13.54	1	—	6.38
2	26.15	1/0.123	473	2.82
3	8.76	1/0.49	613	10.38

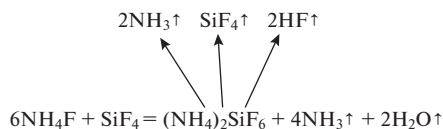
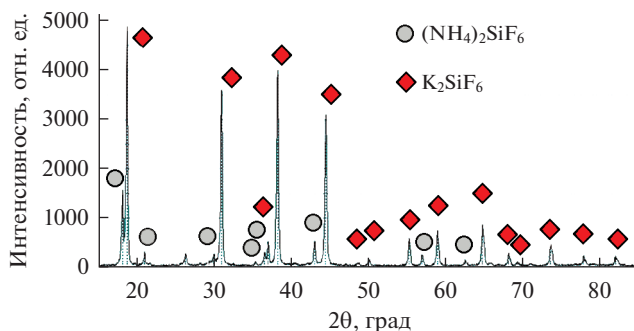
Увеличение соотношения содержания кремния к кислороду в обработанном осадке говорит об эффективности процесса очистки кремниевых волокон от оксидной пленки. На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что процесс очистки протекает успешно при температуре обработки 613 К. На основании этого можно предложить механизм процесса очистки, где основу будут составлять химические превращения, представленные на рис. 6 [25].

Для подтверждения данного вывода проведено исследование взаимодействия шихты с фторидом аммония с мольным соотношением $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F} = 1$ при 613 К. После обработки шихта нацело перешла в вещество белого цвета. Данные рентгенофазового анализа обработанной шихты представлены на рис. 7.

Таким образом, взаимодействие оксидной пленки кремния с фторидом аммония в этих условиях действительно протекает с образованием фазы гексафторсиликата аммония.

ВЫВОДЫ

По результатам работы получены кремниевые нановолокна электролизом расплава KF-KCl (2/1 мол. %)– K_2SiF_6 (10 мол. %)– SiO_2 (2–3 мол. %) при $i_k = 0.02 \text{ А/см}^2$ и $T = 973 \text{ К}$. Методами сканирующей электронной микроскопии и МРСА установлено, что основной примесью на поверхности кремниевых волокон является кислород в составе оксидной пленки (12.3 мас. %). В ходе исследования установлен механизм взаи-

**Рис. 6.** Превращения при взаимодействии оксида кремния с фтористым аммонием.**Рис. 7.** Данные рентгенофазового анализа шихты с мольным соотношением $\text{Si}_{\text{кат}}/\text{NH}_4\text{F} = 1$ (613 К).

модействия фторида аммония с поверхностным оксидным слоем кремниевых нановолокон. Взаимодействие оксидной пленки кремния со фторидом аммония в условиях эксперимента протекает с образованием фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_3 и водяного пара. Проведены исследования при температурах 473 и 613 К. Установлено, что наилучшее удаление оксидной пленки с поверхности кремниевых нановолокон происходит при 613 К, что подтверждается данными РФА и МРСА. Показано, что обработка с использованием высокотемпературной вакуумной установки является эффективным способом для очистки поверхности кремния от такой технологически примеси как оксидная пленка, образующаяся на поверхности кремниевых нановолокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ackermann T., Andersson G., Söder L. Distributed generation: a definition // *Electric Power Systems Res.* 2001. **57**. P. 195–204.
2. Singh B., Sharma J. A review on distributed generation planning. *Renew. Sustain. // Energy Rev.* 2017. **76**. P. 529–544.
3. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *J. Power Sources.* 2010. **195**. P. 2419–2430.
4. Wen C.J., Huggins R.A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system // *J. Solid State Chem.* 1981. **37**. P. 271–278.
5. Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nature Nanotechnology.* 2008. **3**. P. 31–35.
6. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., van Schalkwijk W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nature Materials.* 2005. **4**. P. 366–377.
7. Liang B., Liu Y., Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. **267**. P. 469–490.
8. Lee S.-J., Lee J.-K., Chung S.-H., Lee H.-Y., Lee S.-M., Baik H.-K. Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode // *J. Power Sources.* 2001. **97–98**. P. 191–193.
9. Liu H.K., Guo Z.P., Wang J.Z., Konstantinov K. Si-based anode materials for lithium rechargeable batteries // *J. Mater. Chem.* 2010. **20**. P. 10055–10057.
10. Li W., Guo X., Lu Y., Wang L., Fan A., Sui M., Yu H. Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries // *Energy Storage Materials.* 2017. **7**. P. 203–208.
11. Epur R., Ramanathan M., Beck F.R., Manivannan A., Kumta P.N. Electrodeposition of amorphous silicon anode for lithium ion batteries // *Mat. Sci. Eng. B.* 2012. **177**. P. 1157–1162.
12. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2013. **13**. № 4. С. 201–204.
13. Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Батухтин В.П., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Способ получения кремния нано- или микроволокнистой структуры. Патент РФ 2399698. Оpubл.: 20.09.2010. Бюл. № 26.
14. Stern K.H., McCollum M.E. Electrodeposition of silicon from molten salts // *Thin Solid Films.* 1985. **124**. P. 129–134.
15. Osen K.S., Martinez A.M., Rolseth S., Gudbrandsen H., Juel M., Haarberg G.M. Electrodeposition of crystalline silicon films from alkali fluoride mixtures // *ECS Trans.* 2010. **33**. P. 429–438.
16. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95–D99.
17. Yasuda K., Saeki K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Electrodeposition of Si film from water-soluble KF-KCl molten salt and feasibility of SiCl_4 as a Si source // *ECS Trans.* 2016. **75**. P. 593–601.
18. Sakanaka Y., Goto T. Electrodeposition of Si film on Ag substrate in molten LiF-NaF-KF directly dissolving SiO_2 // *Electrochim. Acta.* 2015. **164**. P. 139–142.
19. Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO_2 in molten $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ // *J. Alloys Comp.* 2017. **695**. P. 2131–2135.
20. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
21. Chemezov O.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Structure silicon deposits obtained by electrolysis SiO_2 in the chloride-fluoride melts // Symposium 139 “Silicon Production”, Purification & Recycling for Photovoltaic Cells, TMS 2012 in USA Orlando FL, 2012.

22. Чемезов О.В., Батухтин В.П., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Способ получения нано- и микроволокон кремния электролизом диоксида кремния из расплавов солей. Патент РФ № 2427526. Оpubл. 27.08.2011.
23. Чемезов О.В., Поволоцкий И.М., Виноградов-Жабров О.Н., Зайков Ю.П. Способ получения нано- и микроструктурных порошков и/или волокон кристаллического и рентгеноаморфного кремния. Патент РФ № 2486290 от 27.06.2013.
24. Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Zaikov Y.P. Silicon electro-deposition from chloride–fluoride melts containing K_2SiF_6 and SiO_2 // J. Serb. Chem. Soc. 2017. **82**. № 1. P. 51–62.
25. Мельниченко, Е.И. Оксифториды и фторметаллаты аммония в химии и технологии редких металлов. Дис. ... на соиск. уч. степ. доктора хим. наук. Владивосток. 1999. 317 с.

SEPARATION OF SiO_2 FILMS FROM THE SURFACE OF SILICON NANOVILES WITH THE USE OF A HIGH-TEMPERATURE VACUUM INSTALLATION

A. V. Isakov¹, M. V. Laptev¹, A. O. Khudorozhkova¹, A. S. Shmygalev¹, A. P. Apisarov¹

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

A promising task in the energy sector is the development of high-capacity lithium-ion batteries. The use of silicon fibers as an anode will further increase the capacity of LIB. However it becomes necessary to obtain silicon without silicon dioxide on the surface because of since the greatly reduce the capacity of the LIB anode material. In this paper, we propose a method for purifying silicon nanofibers obtained by electrolysis of molten salts from an oxide film in a reaction with ammonium fluoride using a vacuum setup developed by the authors. A technique has been developed for preparing the charge for purification and further analysis. Silicon nanofibers are obtained by electrolysis of a $KF-KCl-K_2SiF_6-SiO_2$ melt. The chemical composition was studied using X-ray microanalysis combined with electron microscopy and mass spectroscopy. The structure and morphology of silicon deposits was studied by electron microscopy and X-ray diffraction. The fundamental possibility of removing the oxide film from the surface of silicon nanofibers is shown. $Si-NH_4F$ mixtures with molar ratios of 1/1, 1/0.123 and 1/0.49 were used for purification. The composition of the $Si-NH_4F$ mixture and the temperature at which the purification process is most complete are determined. The thermodynamic probabilities of the occurrence of chemical reactions in the interaction of silicon with ammonium fluoride are discussed. In the course of the study, the mechanism of interaction of ammonium fluoride with the surface oxide layer of silicon nanofibers was established. The interaction of the silicon oxide film with ammonium fluoride under experimental conditions proceeds with the formation of an ammonium hexafluorosilicate phase and easily volatile components, ammonia and water vapor. Mass ratios of silicon and oxygen in purified fibers are determined. It has been established that an increase in this ratio is an indicator of the improvement in the purification of the silicon surface from oxygen. It has been established that the treatment of the cathode silicon deposit by the proposed method using high-temperature vacuum distillation is an effective method for cleaning the silicon surface from oxide-containing compounds formed on its surface.

Keywords: molten salts, potassium hexafluorosilicate, silicon nanofibers, electrolysis, high-temperature evacuation

REFERENCES

1. Ackermann T., Andersson G., Söder L. Distributed generation: a definition // Electric Power Systems Res. 2001. **57**. P. 195–204.
2. Singh B., Sharma J. A review on distributed generation planning. Renew. Sustain. // Energy Rev. 2017. **76**. P. 529–544.
3. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // J. Power Sources. 2010. **195**. P. 2419–2430.
4. Wen C.J., Huggins R.A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system // J. Solid State Chem. 1981. **37**. P. 271–278.

5. Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nature Nanotechnology*. 2008. **3**. P. 31–35.
6. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., van Schalkwijk W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nature Materials*. 2005. **4**. P. 366–377.
7. Liang B., Liu Y., Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. **267**. P. 469–490.
8. Lee S.-J., Lee J.-K., Chung S.-H., Lee H.-Y., Lee S.-M., Baik H.-K. Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode // *J. Power Sources*. 2001. **97–98**. P. 191–193.
9. Liu H.K., Guo Z.P., Wang J.Z., Konstantinov K. Si-based anode materials for lithium rechargeable batteries // *J. Mater. Chem*. 2010. **20**. P. 10055–10057.
10. Li W., Guo X., Lu Y., Wang L., Fan A., Sui M., Yu H. Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries // *Energy Storage Materials*. 2017. **7**. P. 203–208.
11. Epur R., Ramanathan M., Beck F.R., Manivannan A., Kumta P.N. Electrodeposition of amorphous silicon anode for lithium ion batteries // *Mat. Sci. Eng. B*. 2012. **177**. P. 1157–1162.
12. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhestovskii M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaikov Yu.P., Shashkin A.P. Elektroliticheskoye polucheniye nanovolokon kremniya iz rasplava $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ dlya kompozitsionnykh anodov litiy-ionnykh akkumulyatorov [Electrolytic production of silicon nanofibers from $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ melt for composite anodes of lithium-ion batteries] // *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2013. **13**. № 4. P. 201–204. [In Russian].
13. Chemezov O.V., Vinogradov-Zhabrov O.N. Batukhtin V.P., Apisarov A.P., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Sposob polucheniya kremniya nano- ili mikrovolonkistoy struktury [The method of obtaining silicon nano- or microfiber structure]. Patent RF 2399698. Published: 20.09.2010. Bull. № 26. [In Russian].
14. Stern K.H., McCollum M.E. Electrodeposition of silicon from molten salts // *Thin Solid Films*. 1985. **124**. P. 129–134.
15. Osen K.S., Martinez A.M., Rolseth S., Gudbrandsen H., Juel M., Haarberg G.M. Electrodeposition of crystalline silicon films from alkali fluoride mixtures // *ECS Trans*. 2010. **33**. P. 429–438.
16. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc*. 2016. **163**. P. D95–D99.
17. Yasuda K., Saeki K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Electrodeposition of Si film from water-soluble KF-KCl molten salt and feasibility of SiCl_4 as a Si source // *ECS Trans*. 2016. **75**. P. 593–601.
18. Sakanaka Y., Goto T. Electrodeposition of Si film on Ag substrate in molten LiF-NaF-KF directly dissolving SiO_2 // *Electrochim. Acta*. 2015. **164**. P. 139–142.
19. Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO_2 in molten $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ // *J. Alloys Comp*. 2017. **695**. P. 2131–2135.
20. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc*. 2020. **167**. 042506.
21. Chemezov O.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Structure silicon deposits obtained by electrolysis SiO_2 in the chloride-fluoride melts // Symposium 139 “Silicon Production”, Purification & Recycling for Photovoltaic Cells, TMS 2012 in USA Orlando FL, 2012.
22. Chemezov O.V., Batukhtin V.P., Apisarov A.P., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Sposob polucheniya nano- i mikrovolonk kremniya elektrolizom dioksida kremniya iz rasplavov soley [Method for obtaining nano- and microfibers of silicon by electrolysis of silicon dioxide from molten salts]. Patent RF № 2427526. Publ. 08/27/2011. [In Russian].
23. Chemezov O.V., Povolotsky I.M., Vinogradov-Zhabrov O.N., Zaikov Yu.P. Sposob polucheniya nano- i mikrostrukturnykh poroshkov i/ili volokon kristallicheskogo i rentgenoamornogo kremniya [Method for obtaining nano- and microstructured powders and/or fibers of crystalline and X-ray amorphous silicon]. Patent RF № 2486290 dated 06/27/2013. [In Russian].
24. Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Zaikov Y.P. Silicon electrodeposition from chloride-fluoride melts containing K_2SiF_6 and SiO_2 // *J. Serb. Chem. Soc*. 2017. **82**. № 1. P. 51–62.
25. Melnichenko, E.I. Oksifloridy i formetallaty ammoniya v khimii i tekhnologii redkikh metallov [Ammonium oxyfluorides and fluorometallates in chemistry and technology of rare metals]. Dis. ... for the degree of Doctor of Chemistry Sciences. Vladivostok. 1999. 317 p. [In Russian].

УДК 544.183.2

ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА БАЗИСНОГО НАБОРА ДЛЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ САМАРИЙСОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

© 2022 г. Ю. В. Стулов*

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева –
обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр
Российской академии наук”, Апатиты, Россия*

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

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

В работе рассмотрены основные проблемы, возникающие при квантово-химическом моделировании комплексных ионов лантаноидов (Ln). Основную сложность представляет наличие у ионов Ln открытой 4f-оболочки, что приводит к большому количеству квазивыврожденных электронных состояний, которые не могут быть корректно описаны одноконфигурационными методами. Проанализированы различные подходы к квантовохимическому моделированию систем, содержащих комплексы Ln. Рассмотрены базисные наборы, в которых 4f-электроны учитываются в явном виде (*4f-in-valence*) и базисы, в которых 4f-электроны учтены в эффективном остовом (под остовом понимается некоторое количество электронов, находящихся вблизи ядра и не участвующих в образовании химических связей) потенциале (*4f-in-core*). Показано, что квантово-химический расчет методами Хартри–Фока и теории функционала плотности может приводить как к некорректному распределению электронной плотности комплекса, что характерно для базисов *4f-in-valence*, так и к неверному описанию координационного числа комплексного иона при использовании базисных наборов *4f-in-core*. Некорректное воспроизведение структуры комплексов, по-видимому, связано с невозможностью учесть при расчете взаимодействие 4f-орбиталей с полем лигандов. Тем не менее предложен подход, который заключается в использовании базиса *4f-in-core* для атома самария совместно с фиксацией структуры комплекса. Это позволяет получить корректное воспроизведение состава первой координационной сферы комплексов и неискаженное электронное строение комплексной частицы. При этом наблюдается хорошее согласие результатов квантово-химического моделирования с экспериментальными данными. В работе показано, что использование базисов *4f-in-core* также приводит к существенному уменьшению затрат машинного времени, что позволяет использовать эти базисы при массовых расчетах. Данный подход может быть расширен и для других Ln-содержащих модельных систем.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, метод Хартри–Фока, теория функционала плотности, комплексы лантаноидов, самарий, *4f-in-core*

DOI: 10.31857/S0235010622060123

ВВЕДЕНИЕ

Соединения трехвалентных лантаноидов и различные неорганические материалы, легированные катионами Ln^{3+} , широко используются в современной технике в каче-

стве катализаторов [1–3], магнитных, оптических и лазерных материалов [4–8], в органической электронике [9, 10], в преобразователях солнечной энергии [11–14].

Квантово-химические расчеты могут быть использованы для предсказания различных свойств соединений лантаноидов без проведения непосредственных измерений на дорогостоящей аппаратуре. С другой стороны, использование квантово-химических методов для исследования процессов синтеза этих соединений представляет большой интерес для оценки термодинамических и кинетических характеристик протекающих химических реакций. Методы квантовой химии могут быть полезны и при исследовании процессов переноса заряда, что дает средства для верификации различных гипотез о механизмах переноса электрона, в том числе и в расплавленных солях.

Методы точного описания свойств как основного, так и возбужденного состояний для *d*- и *f*-элементов должны обеспечивать корректное и сбалансированное описание статической и динамической электронной корреляции, а также релятивистских эффектов [15, 16]. Для корректного проведения квантово-химических исследований методами Хартри–Фока (ХФ) и теории функционала плотности (ТФП) следует уделять особое внимание выбору базисов и функционалов. Наш опыт показывает [15–17], что на качественном уровне гибридный функционал B3LYP совместно с базисами семейства Stuttgart 1997 ECP хорошо описывает модельные системы, состоящие из комплексной частицы переходного металла (Nb, Cr, Ti), окруженной молекулами электролита MX (где M – щелочной металл, а X – F или Cl). Использование псевдопотенциалов (Effective core potential, ECP) для описания электронов, находящихся вблизи атомного ядра, имеет несколько преимуществ: во-первых, снижаются затраты компьютерного времени для квантово-химических расчетов, во-вторых, обеспечивается высокая точность и достоверность результатов расчета, и, в-третьих, остоновый псевдопотенциал учитывает релятивистские эффекты для движения электронов вблизи атомного ядра [18].

При исследовании процессов переноса электрона в модельных системах, содержащих катионы лантаноидов, дополнительным осложнением является тот факт, что имеются открытые *4f*-, *5d*- и *6s*-оболочки. Это создает сложности при квантовохимическом моделировании таких модельных систем методами Хартри–Фока и теории функционала плотности. Так, например, катион с электронным строением $[\text{Xe}]4f^M$, имеет следующее количество различных электронных конфигураций:

$$N_{\text{state}} = \frac{14!}{M!(14 - M)!}. \quad (1)$$

Таким образом, при размещении *M* электронов на семи *4f*-орбиталях каждый катион Ln будет иметь большое число конфигураций, которые неэквивалентны друг другу вследствие кулоновского взаимодействия. Следовательно, открытая *4f*-оболочка будет иметь множество квазивырожденных состояний [19]. И при моделировании самарий-содержащих систем методами ХФ и ТФП с явным описанием *4f*-электронов (*4f-in-valence*) энергия занятых и свободных *4f* молекулярных орбиталей будет существенно искажаться [20, 21].

В то же время желательно, чтобы методология квантово-химических исследований была общеприменимой и эффективно использующей машинное время, что позволило бы проводить *ab initio* расчеты для больших молекул. Хотя общего решения этой проблемы не существует, для соединений трех- и двухвалентных лантаноидов можно использовать подход, в котором открытые *4f*-орбитали включаются в остоновый псевдопотенциал. Это возможно благодаря низкой степени ковалентности при образовании химической связи катион Ln^{3+} -лиганд, отсутствию открытых *5d*-, *6s*- и *6p*-оболочек у катиона Ln^{3+} и слабому взаимодействию *4f*-электронов с другими электронными орбиталями. Таким образом использование базисных наборов, в которых *4f*-электроны исключаются из валентной части базиса и полностью учитываются в псевдопотен-

циале (*4f-in-core* базисные наборы), является перспективным для квантово-химического моделирования молекул и модельных систем, в состав которых входят катионы Ln^{3+} и Ln^{2+} [22, 23].

Цель данной работы – обоснование выбора оптимального базисного набора для корректного квантово-химического описания катиона самария в модельных системах вида $18\text{NaCl} + n\text{Na}^+ + \text{SmF}_{3+n}^{n-}$ для последующего квантово-химического моделирования электрохимических процессов переноса электрона на комплекс самария через границу раздела фаз электрод/расплав.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчеты проведены с помощью пакета квантово-химических программ Firefly [24], частично основанного на исходных кодах программы GAMESS(US) [25], методами Хартри-Фока и теории функционала плотности DFT/B3LYP. Базисные наборы были получены с использованием базы данных “Basis Set Exchange” [26–28]. Для самария использовался полноэлектронный базис WTBS [29, 30], а также квазирелятивистские ECP базисы, Stuttgart RCS 1997 ECP (*4f-in-valence*) [22] и *4f-in-core* ECP51MWB научной группы Stuttgart/Cologne [22, 23, 31]. Для катиона Na^+ использовался базис Crenbl ECP [32], а для катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ – базисы семейства Stuttgart RCS 1997 ECP [33]. Анионы фтора и хлора описывались семейством базисов Stuttgart RLC ECP [34]. Во всех случаях поиск оптимизированной геометрии сопровождался контрольным расчетом колебательных частот и, таким образом, все приведенные данные соответствуют истинным минимумам на поверхности потенциальной энергии (отсутствуют мнимые частоты).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Правильное воспроизведение структуры комплексных частиц – один из важнейших критериев для выбора базиса при квантово-химическом моделировании. При расчете большое влияние на строение комплексного иона оказывает выбор базиса для комплексообразователя. Другой, не менее важный, критерий при выборе базиса – правильность воспроизведения электронного строения модельной системы.

Спектроскопическими исследованиями расплавленных систем типа $\text{MCl}-\text{RCl}_3$ (R – редкоземельный металл (РЗМ), $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) показано, что в расплавах преобладает комплексный анион RCl_6^{3-} [35–38]. Подобные исследования для систем типа $\text{MCl}-\text{RF}_3$ и $\text{MF}-\text{RF}_3$ нам не известны. Тем не менее анион хлора и анион фтора относятся к лигандам слабого поля, следовательно, при замене анионов хлора на анионы фтора в первой координационной сфере (КС) комплексных ионов не будет происходить значительной перестройки электронной конфигурации, и координационное число 6 при переходе от хлоридных к фторидным комплексам самария сохранится [39].

Первичные расчеты энергий изолированных комплексов вида SmF_x^{3-x} показали, что энергия образования комплексной частицы E_{is} , определяемая по уравнению:

$$E_{\text{is}} = E(\text{SmF}_x^{3-x}) - E(\text{Sm}^{3+}) - nE(\text{F}^-) \quad (2)$$

проходит через минимум при $n = 4.5$ (рис. 1). Этот минимум связан с возрастанием кулоновского отталкивания анионов F^- по мере увеличения их числа. Данная зависимость сохраняется при использовании как базиса Stuttgart/Cologne *4f-in-core*, так и при использовании базисов Stuttgart RSC ECP 1997 и полноэлектронного базиса WTBS для атома самария. То есть расчетная структура комплекса самария имеет координационное число (КЧ) равное 4, что не соответствует прямым спектроскопическим ис-

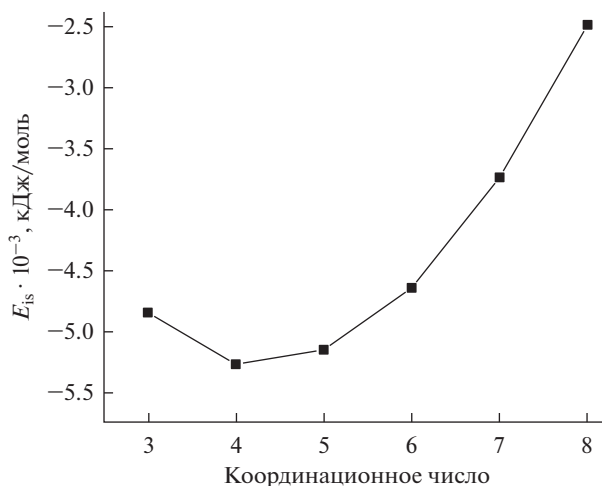


Рис. 1. Зависимость энергии образования комплекса SmF_x^{3-x} от координационного числа.

следованиям расплавов, содержащих самарий [35–38]. Комплексы самария имеют октаэдрическую структуру с КЧ равным 6. Наши предыдущие исследования [40–43] показывают, что для более точного квантово-химического моделирования необходим переход от малых модельных систем ($n\text{Na}^+ + \text{SmF}_{3+n}^{n-}$) к расширенным ($18\text{NaCl} + n\text{Na}^+ + \text{SmF}_{3+n}^{n-}$). Для этого рассмотрим следующие модельные системы: $18\text{NaCl} + \text{NaSmF}_4$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SmF}_5$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SmF}_6$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_4\text{SmF}_7$ и $18\text{NaCl} + \text{Na}_5\text{SmF}_8$.

Во время поиска оптимальной структуры в указанных выше модельных системах в некоторых случаях наблюдалось искажение изначально заданной структуры комплекса самария: в состав первой КС в процессе поиска оптимизированной геометрии входили один или два аниона хлора (рис. 2). Таким образом, наше предположение оказывается верным и окружающие ионы действительно стабилизируют октаэдрическую структуру комплексов самария.

Такое поведение наблюдалось для модельных систем $18\text{NaCl} + \text{NaSmF}_4$, $18\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SmF}_5$, независимо от использованных базисов для атома самария. Однако для модельной системы $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SmF}_6$ базис ECP51MWB приводил к изменению в процессе геометрической оптимизации системы координационного числа самария (рис. 3). В то же время при использовании базиса Stuttgart RSC ECP 1997 для атома самария подобного искажения координации самария не наблюдалось. По всей видимости, это связано со взаимодействием $4f$ -электронов самария с полем лигандов. Включение же $4f$ -электронов в основной потенциал приводило к невозможности учесть это взаимодействие и, как следствие, к искажению структуры первой координационной сферы комплексов. Известно, что ближе к концу ряда лантаноидов вклад $4f$ -орбиталей в образование химической связи уменьшается [44]. Таким образом, для первых семи лантаноидов учет $4f$ -электронов в валентной части базиса является необходимым условием для правильного воспроизведения структуры первой координационной сферы комплексных ионов.

С одной стороны, квантово-химический расчет с использованием $4f$ -in-core базисных наборов дает корректную электронную структуру комплексов лантаноидов, но неверно описывает их КЧ, а с другой стороны, включение $4f$ -электронов в валентную

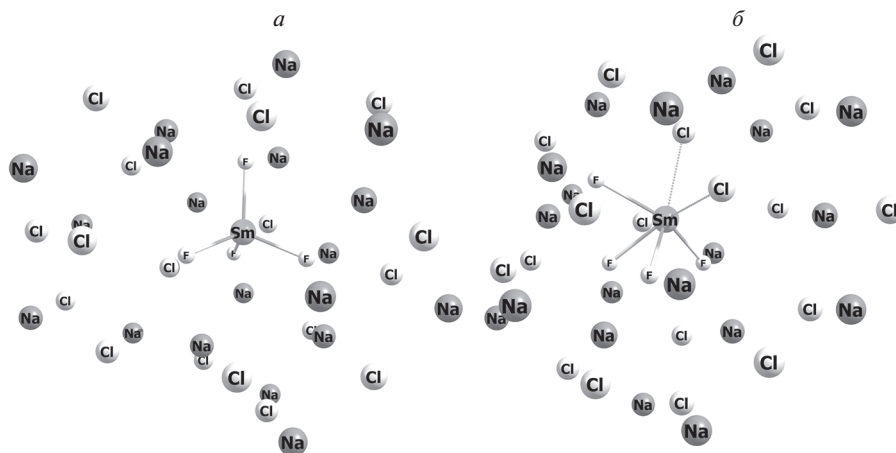


Рис. 2. Модельная система $18\text{NaCl} + \text{NaSmF}_6$ до (а) и после (б) поиска оптимальной геометрии.

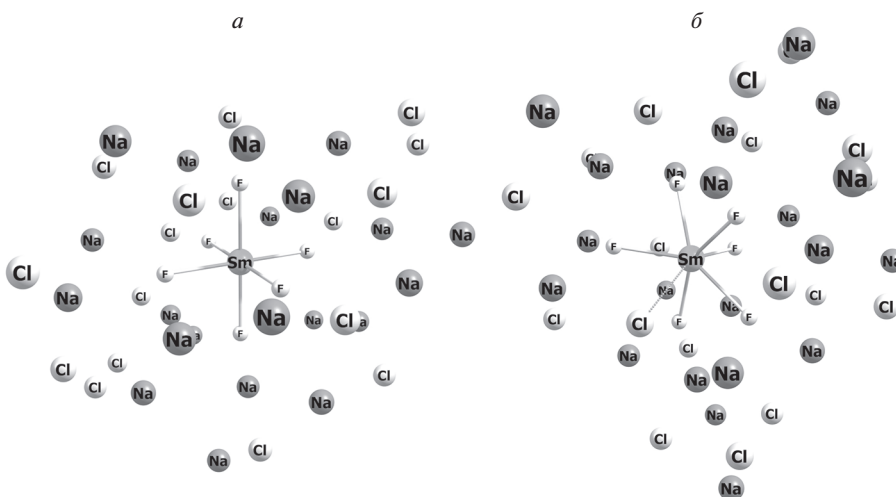


Рис. 3. Модельная система $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SmF}_6$ до (а) и после (б) поиска оптимальной геометрии. Используемый базис для атома самария – ECP51MWB.

часть базиса приводит к правильному КЧ комплексов, но в силу особенности алгоритмов расчета методами ХФ и ТФП (которые являются одноконфигурационными методами) не верно описывает электронную структуру комплексного иона [20, 21].

Эта проблема имеет несколько решений. Можно использовать подход, описанный в работе [23], который заключается в модификации f -части псевдопотенциалов для лантаноидов путем усреднения энергетических состояний $4f$ -электронов с последующим учетом поля лигандов. Расчетные спектроскопические константы для двухатомных соединений церия, европия, гадолиния и иттербия показали хорошее согласие с экспериментально определенными.

Другой метод решения вышеуказанной проблемы — это использование многоконфигурационных квантово-химических методов. Для относительно небольших квантово-химических систем этот метод дает очень хорошее согласие между различными расчетными и экспериментально определенными характеристиками [18, 31]. Один из наиболее часто используемых многоконфигурационных методов — это метод самосогласованного поля в полном активном пространстве [45, 46]. Он позволяет достоверно описывать как строение комплексных частиц, так и их электронную конфигурацию как в основном, так и в возбужденном состояниях. Тем не менее, главный недостаток этого метода — большое количество затрачиваемого машинного времени, так как согласно формуле Вейла число возможных конфигураций функций состояния равно [47, 48]:

$$K_{n,N,S} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1}, \quad (3)$$

где N — число электронов в рассматриваемом активном пространстве, n — количество активных орбиталей, S — спиновое квантовое число. В нашем случае активное пространство включает в себя $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -орбитали ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} с соответствующим количеством электронов. А в случае рассмотрения процессов переноса электрона в подобных системах в активное пространство необходимо включить соответствующие s -орбитали внешнесферных катионов. В итоге количество рассматриваемых конфигураций будет приблизительно составлять 10^6 . В следствие этого многоконфигурационные методы не подходят для поиска структуры переходного состояния при квантово-химическом моделировании процессов переноса электрона.

В свою очередь, мы предлагаем подход, который позволяет с небольшими затратами машинного времени проводить квантово-химические расчеты в самарийсодержащих модельных системах. Для этого необходимо использовать базис *4f-in-core* и зафиксировать валентные углы между центральным ионом комплекса (в нашем случае — самария) и лигандом (фтором) в процессе поиска оптимальной геометрии системы. Таким образом координационное число самария не претерпевает изменений, но при этом останется возможность релаксации длин связей Sm-F и окружения во время геометрической оптимизации модельной системы. А использование базиса *4f-in-core* позволяет получить корректное электронное строение комплексной частицы SmF_6^{3-} . Прямое сравнение времени оптимизации модельной системы с использованием *4f-in-core* и *4f-in-valence* базисов для самария зачастую лишено смысла. Дело в том, что алгоритмы самосогласования поля электронов, используемые в большинстве квантово-химических пакетов, не оптимизированы для высокоспиновых состояний. В результате при квантово-химическом расчете не достигается сходимость самосогласованного поля и машинное время затрачивается впустую.

Контрольные расчеты показали, что использование базиса ECP51MWB совместно с фиксацией валентных углов приводило к увеличению полной энергии модельной системы (нормированной на количество частиц, участвующих в расчете) на 1.0–1.5% по сравнению с расчетами с использованием базиса Stuttgart RSC ECP 1997. Таким образом, использование базиса *4f-in-core* совместно с фиксацией структуры комплекса самария позволяет с достаточной достоверностью описывать модельные системы вида $18\text{MCl} + \text{M}_n\text{SmF}_3 + n$ с относительно низкими затратами машинного времени. При этом наблюдается хорошее согласие результатов квантовохимического моделирования с экспериментальными данными [35–38]. Данный подход может быть расширен и для других Ln-содержащих модельных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход, с помощью которого при квантово-химическом моделировании комплексов самария достигается корректное воспроизведение координационного числа комплексов самария и его электронная конфигурация. Использование базиса *4f-in-core* совместно с фиксацией структуры комплекса самария позволяет с достаточной достоверностью описывать модельные системы вида $18\text{MCl} + \text{M}_n\text{SmF}_{3+n}$ с относительно низкими затратами машинного времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feltham H.L.C., Clérac R., Ungur L., Chibotaru L.F., Powell A.K., Brooker S. By design: A macrocyclic *3d–4f* single-molecule magnet with quantifiable zero-field slow relaxation of magnetization // *Inorg. Chem.*, 2013. **52**. № 6. P. 3236–3240.
2. Rosado Piquer L., Sañudo E.C. Heterometallic *3d–4f* single-molecule magnets // *Dalt. Trans.* 2015. **44**. № 19. P. 8771–8780.
3. Dhers S., Feltham H.L.C., Rouzières M., Clérac R., Brooker S. Macrocyclic *{3d–4f}* SMMs as building blocks for 1D-polymers: selective bridging of *4f* ions by use of an O-donor ligand // *Dalt. Trans.* 2016. **45**. № 45. P. 18089–18093.
4. Geusic J.E., Marcos H.M., Van Uitert L.G. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets // *Appl. Phys. Lett.* 2004. **4**. № 10. P. 182.
5. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Singh G., Bradley J.D.B., Moresco M., Watts M.R., Li N., Adam T.N. Resonant pumped erbium-doped waveguide lasers using distributed Bragg reflector cavities // *Opt. Lett.* 2016. **41**. № 6. P. 1189–1192.
6. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Bradley J.D.B., Byrd M., Watts M.R., Li N., Adam T.N., Su Z. Ultra-compact and low-threshold thulium microcavity laser monolithically integrated on silicon // *Opt. Lett.* 2016. **41**. № 24. P. 5708–5711.
7. Werts M.H.V. Making sense of lanthanide luminescence. // *Sci. Prog.* 2005. **88**. № 2. P. 101–131.
8. Wang R., Zhang F. Ch. I. Lanthanide-based near infrared nanomaterials for bioimaging // *RSC Nanosci. Nanotechnol.* 2016. **40**. P. 1–39.
9. Wang G., Peng Q., Li Y. Lanthanide-doped nanocrystals: Synthesis, optical-magnetic properties, and applications // *Acc. Chem. Res.* 2011. **44**. № 5. P. 322–332.
10. Kalinowski J. Organic light-emitting diodes: Principles, characteristics, and processes. N.Y.: Marcel Dekker, 2005.
11. Wang X., Wang T., Tian X., Wang L., Wu W., Luo Y., Zhang Q. Europium complex doped luminescent solar concentrators with extended absorption range from UV to visible region // *Sol. Energy*. 2011. **85**. № 9. P. 2179–2184.
12. Wang T., Zhang J., Ma W., Luo Y., Wang L., Hu Z., Wu W., Wang X., Zou G., Zhang Q. Luminescent solar concentrator employing rare earth complex with zero self-absorption loss // *Sol. Energy*. 2011. **85**. № 11. P. 2571–2579.
13. Chen X.F., Duan C.Y., Zhu X.H., You X.Z., Shanmuga Sundara Raj S., Fun H.K., Wu J. Triboluminescence and crystal structures of europium(III) complexes // *Mater. Chem. Phys.* 2001. **72**. № 1. P. 11–15.
14. Reisfeld R., Kalisky Y. Improved planar solar converter based on uranyl neodymium and holmium glasses // *Nat.* 1980. **283**. № 5744. P. 281–282.
15. Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Квантовохимический анализ механизма переноса электрона в модельной системе $\text{MgNbF}_7 + 12\text{MgCl}_2$ методом граничных орбиталей // *Электрохимия*. 2018. **54**. № 9. С. 779–785.
16. Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Квантовохимическое исследование механизма переноса заряда в системе $\text{MgTiF}_6 + 12\text{MgCl}_2$ // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 453–460.
17. Кременецкий В.Г., Николаев А.И., Кузнецов С.А. Анализ механизмов электрохимического переноса электрона в солевых расплавах методом граничных орбиталей // *Доклады Академии наук*. 2017. **475**. № 2. С. 166–170.
18. Fujiwara T., Mori H., Mochizuki Y., Osanai Y., Miyoshi E. *4f-in-core* model core potentials for trivalent lanthanides // *Chem. Phys. Lett.* 2011. **510**. № 4–6. P. 261–266.
19. Seth M., Dyall K.G., Shepard R., Wagner A. The calculation off-f spectra of lanthanide and actinide ions by the MCDF-CI method // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 2001. **34**. № 12. P. 2383.
20. Peverati R., Truhlar D.G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics // *Philos. Trans.* 2014. **372**. № 2011.
21. Petit L., Borel A., Daul C., Maldivi P., Adamo C. A theoretical characterization of covalency in rare earth complexes through their absorption electronic properties: *f–f* transitions // *Inorg. Chem.* 2006. **45**. № 18. P. 7382–7388.

22. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // *Theor. Chim. Acta*. 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
23. Dolg M., Stoll H., Preuss H. *Theoretica Chimica Acta* A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta*. 1993. **85**. P. 441–450.
24. Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
25. 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. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.
26. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.
27. 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**. № 3. P. 1045–1052.
28. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. 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.
29. Huzinaga S., Klobukowski M. Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree-Fock wavefunctions // *Chem. Phys. Lett.* 1993. **212**. № 3–4. P. 260–264.
30. Huzinaga S., Miguel B. A comparison of the geometrical sequence formula and the well-tempered formulas for generating GTO basis orbital exponents // *Chem. Phys. Lett.* 1990. **175**. № 4. P. 289–291.
31. Dolg M. Segmented contracted Douglas–Kroll–Hess adapted basis sets for lanthanides // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. **7**. № 10. P. 3131–3142.
32. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // *J. Chem. Phys.* 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.
33. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
34. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // *Mol. Phys.* 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
35. Fukushima K., Yamoto H., Iwade Y. Raman spectroscopic study of molten SmCl–AlCl systems (A₅Li, Na, K) // *J. Alloys Compd.* 1999. **290**. P. 114–118.
36. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V.A., Ryzhov A.A., Yan Y., Xue Y., Ma F. Speciation of dysprosium in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study // *J. Electroanal. Chem.* 2022. **904**.
37. Uda T., Fujii T., Iwade Y., Uehara A., Yamana H. Raman spectroscopic study of rare earth chlorides in alkali chloride eutectic melts // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 2013. **639**. № 5. P. 765–769.
38. Choi S., Bae S.-E., Park T.-H. Electrochemical and Spectroscopic Monitoring of Interactions of Oxide Ion with U(III) and Ln(III) (Ln = Nd, Ce, and La) in LiCl–KCl Melts // *J. Electrochem. Soc.*, 2017. **164**. № 8. P. H5068–H5073.
39. Lawrance G.A. *Introduction to Coordination Chemistry* // *Introduction to Coordination Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
40. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems (M⁺)_n[CrX₆^{3–}] and M₃CrX₆ + 18MX based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. **2016**. P. 1–5.
41. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems nM⁺[CrX₆^{3–}] and 3M⁺[CrX₆^{3–}] + 18MCl (M – Na, K, Cs; X – F, Cl; n = 1–6) // *ECS Trans.* 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
42. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model system M²⁺[Ti(3)F₆]^{3–} + 12MCl₂ // *ECS Trans.* 2018. **86**. № 14. P. 187–192.
43. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A., Kalinnikov V.T. Quantum-chemical validation of formation of stable complex species in molten alkali metal halides // *Dokl. Phys. Chem.* 2013. **452**. № 1. P. 213–216.
44. Wang S.G., Pan D.K., Schwarz W.H.E. Density functional calculations of lanthanide oxides // *J. Chem. Phys.* 1998. **102**. № 23. P. 9296.
45. Cramer C.J. *Essentials of computational chemistry theories and models* second edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2004. P. 166–176.
46. Frank J. *Introduction to computational chemistry*, 3rd edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2017.

47. Paldus J. Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems // J. Chem. Phys. 2003. **61**. № 12. P. 5321.
48. Eyring H., Henderson D. Theoretical chemistry : advances and perspectives. V. 2. Academic Press, 1976.

CHALLENGES OF SELECTING A BASIS SET FOR QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF SAMARIUM CONTAINING MODEL SYSTEMS

Yu. V. Stulov

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

The main problems appearing in the quantum-chemical modeling of complex lanthanide (Ln) ions are considered. The principal difficulty is the presence of an open 4f-shell in the Ln ions, which leads to a large number of quasi-revealed electronic states that cannot be correctly described by single-configuration methods. Various approaches to the quantum chemical modeling of systems containing Ln complexes are analyzed. We considered the basis sets in which 4f-electrons are taken into account explicitly (*4f-in-valence*) and the bases in which 4f-electrons are taken into account in the effective core potential (the core potential is determined by a number of electrons located near the nucleus and not involved in the formation of chemical bonds, *4f-in-core*). It is shown that quantum-chemical calculations by the Hartree–Fock methods and the density functional theory can lead both to the incorrect distribution of the electron density of the complex, which is typical for the *4f-in-valence* bases, and to the incorrect description of the coordination number of the complex ion when using the *4f-in-core* basis sets. The incorrect reproduction of the structure of the complexes is apparently related to the inability to take into account the interaction of the 4f-orbitals with the ligand field. Nevertheless, we proposed an approach that consists in using the *4f-in-core* basis for the samarium atom together with locking the structure of the complex. This makes it possible to obtain a correct simulation of the composition of the first coordination sphere of the complexes and the undistorted electronic structure of the complex particle. A good agreement between the results of quantum-chemical modeling and experimental data is observed. It is shown that the use of *4f-in-core* bases also leads to a significant reduction in the amount of machine time required, which makes it possible to use these bases in routine calculations. This approach can be extended for other Ln-containing model systems as well.

Keywords: quantum-chemical calculations, Hartree–Fock method, density functional theory, lanthanide complexes, samarium, *4f-in-core*

REFERENCES

1. Feltham H.L.C., Clérac R., Ungur L., Chibotaru L.F., Powell A.K., Brooker S. By design: A macrocyclic 3d–4f single-molecule magnet with quantifiable zero-field slow relaxation of magnetization // Inorg. Chem., 2013. **52**. № 6. P. 3236–3240.
2. Rosado Piquer L., Sañudo E.C. Heterometallic 3d–4f single-molecule magnets // Dalt. Trans. 2015. **44**. № 19. P. 8771–8780.
3. Dhers S., Feltham H.L.C., Rouzières M., Clérac R., Brooker S. Macrocyclic {3d–4f} SMMs as building blocks for 1D-polymers: selective bridging of 4f ions by use of an O-donor ligand // Dalt. Trans. 2016. **45**. № 45. P. 18089–18093.
4. Geusic J.E., Marcos H.M., Van Uitert L.G. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets // Appl. Phys. Lett. 2004. **4**. № 10. P. 182.
5. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Singh G., Bradley J.D.B., Moresco M., Watts M.R., Li N., Adam T.N. Resonant pumped erbium-doped waveguide lasers using distributed Bragg reflector cavities // Opt. Lett. 2016. **41**. № 6. P. 1189–1192.
6. Purnawirman P., Coolbaugh D., Magden E.S., Leake G., Bradley J.D.B., Byrd M., Watts M.R., Li N., Adam T.N., Su Z. Ultra-compact and low-threshold thulium microcavity laser monolithically integrated on silicon // Opt. Lett. 2016. **41**. № 24. P. 5708–5711.
7. Werts M.H.V. Making sense of lanthanide luminescence. // Sci. Prog. 2005. **88**. № 2. P. 101–131.

8. Wang R., Zhang F. Ch. 1. Lanthanide-based near infrared nanomaterials for bioimaging // *RSC Nanosci. Nanotechnol.* 2016. № 40. P. 1–39.
9. Wang G., Peng Q., Li Y. Lanthanide-doped nanocrystals: Synthesis, optical-magnetic properties, and applications // *Acc. Chem. Res.* 2011. **44**. № 5. P. 322–332.
10. Kalinowski J. *Organic light-emitting diodes: Principles, characteristics, and processes*. N.Y.: Marcel Dekker, 2005.
11. Wang X., Wang T., Tian X., Wang L., Wu W., Luo Y., Zhang Q. Europium complex doped luminescent solar concentrators with extended absorption range from UV to visible region // *Sol. Energy*. 2011. **85**. № 9. P. 2179–2184.
12. Wang T., Zhang J., Ma W., Luo Y., Wang L., Hu Z., Wu W., Wang X., Zou G., Zhang Q. Luminescent solar concentrator employing rare earth complex with zero self-absorption loss // *Sol. Energy*. 2011. **85**. № 11. P. 2571–2579.
13. Chen X.F., Duan C.Y., Zhu X.H., You X.Z., Shanmuga Sundara Raj S., Fun H.K., Wu J. Triboluminescence and crystal structures of europium(III) complexes // *Mater. Chem. Phys.* 2001. **72**. № 1. P. 11–15.
14. Reisfeld R., Kalisky Y. Improved planar solar converter based on uranyl neodymium and holmium glasses // *Nat.* 1980. **283**. № 5744. P. 281–282.
15. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Kvantovokhimicheskiy analiz mekhanizma perenosa elektrona v model'noy sisteme $\text{MgNbF}_7 + 12\text{MgCl}_2$ metodom granichnykh orbitaley [Quantum-chemical analysis of the mechanism of electron transfer in the model system $\text{MgNbF}_7 + 12\text{MgCl}_2$ by the frontier orbital method] // *Elektrokhimiya*. 2018. **54**. № 9. P. 779–785. [In Russian].
16. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Kvantovokhimicheskoye issledovaniye mekhanizma perenosa zaryada v sisteme $\text{MgTiF}_6 + 12\text{MgCl}_2$ [Quantum chemical study of the charge transfer mechanism in the $\text{MgTiF}_6 + 12\text{MgCl}_2$ system] // *Rasplavy*. 2017. № 6. P. 453–460. [In Russian].
17. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. Analiz mekhanizmov elektrokhimicheskogo perenosa elektrona v solevykh rasplavakh metodom granichnykh orbitaley [Analysis of the mechanisms of electrochemical electron transfer in salt melts by the boundary orbital method] // *Doklady Akademii nauk*. 2017. **475**. № 2. P. 166–170. [In Russian].
18. Fujiwara T., Mori H., Mochizuki Y., Osanai Y., Miyoshi E. 4f-in-core model core potentials for trivalent lanthanides // *Chem. Phys. Lett.* 2011. **510**. № 4–6. P. 261–266.
19. Seth M., Dyall K.G., Shepard R., Wagner A. The calculation off-f spectra of lanthanide and actinide ions by the MCDF-CI method // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 2001. **34**. № 12. P. 2383.
20. Peverati R., Truhlar D.G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics // *Philos. Trans.* 2014. **372**. № 2011.
21. Petit L., Borel A., Daul C., Maldivi P., Adamo C. A theoretical characterization of covalency in rare earth complexes through their absorption electronic properties: f–f transitions // *Inorg. Chem.* 2006. **45**. № 18. P. 7382–7388.
22. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // *Theor. Chim. Acta*. 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
23. Dolg M., Stoll H., Preuss H. Theoretica Chimica Acta A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta*. 1993. **85**. P. 441–450.
24. Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
25. 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. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.
26. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.
27. 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**. № 3. P. 1045–1052.
28. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. 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.
29. Huzinaga S., Klobukowski M. Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree–Fock wavefunctions // *Chem. Phys. Lett.* 1993. **212**. № 3–4. P. 260–264.
30. Huzinaga S., Miguel S. A comparison of the geometrical sequence formula and the well-tempered formulas for generating GTO basis orbital exponents // *Chem. Phys. Lett.* 1990. **175**. № 4. P. 289–291.
31. Dolg M. Segmented contracted Douglas–Kroll–Hess adapted basis sets for lanthanides // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. **7**. № 10. P. 3131–3142.
32. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // *J. Chem. Phys.* 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.

33. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudo-potential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
34. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // *Mol. Phys.* 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
35. Fukushima K., Yamoto H., Iwadata Y. Raman spectroscopic study of molten SmCl–AlCl systems (A5Li, Na, K) // *J. Alloys Compd.* 1999. **290**. P. 114–118.
36. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V.A., Ryzhov A.A., Yan Y., Xue Y., Ma F. Speciation of dysprosium in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study // *J. Electroanal. Chem.* 2022. **904**.
37. Uda T., Fujii T., Iwadata Y., Uehara A., Yamana H. Raman spectroscopic study of rare earth chlorides in alkali chloride eutectic melts // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2013. **639**. № 5. P. 765–769.
38. Choi S., Bae S.-E., Park T.-H. Electrochemical and Spectroscopic Monitoring of Interactions of Oxide Ion with U(III) and Ln(III) (Ln = Nd, Ce, and La) in LiCl–KCl Melts // *J. Electrochem. Soc.*, 2017. **164**. № 8. P. H5068–H5073.
39. Lawrance G.A. Introduction to Coordination Chemistry // *Introduction to Coordination Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
40. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems $(M^+) n [CrX_6^{3-}]$ and $M_3CrX_6 + 18MX$ based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. **2016**. P. 1–5.
41. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems $nM^+[CrX_6]^{3-}$ and $3M^+[CrX_6]^{3-} + 18MCl$ (M – Na, K, Cs; X – F, Cl; $n = 1–6$) // *ECS Trans.* 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
42. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model system $M^{2+}[Ti(3)F_6]^{3-} + 12MCl_2$ // *ECS Trans.* 2018. **86**. № 14. P. 187–192.
43. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A., Kalinnikov V.T. Quantum-chemical validation of formation of stable complex species in molten alkali metal halides // *Dokl. Phys. Chem.* 2013. **452**. № 1. P. 213–216.
44. Wang S.G., Pan D.K., Schwarz W.H.E. Density functional calculations of lanthanide oxides // *J. Chem. Phys.* 1998. **102**. № 23. P. 9296.
45. Cramer C.J. *Essentials of computational chemistry theories and models* second edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2004. P. 166–176.
46. Frank J.. *Introduction to computational chemistry*, 3rd edition. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2017.
47. Paldus J. Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems // *J. Chem. Phys.* 2003. **61**. № 12. P. 5321.
48. Eyring H., Henderson D. *Theoretical chemistry : advances and perspectives*. V. 2. Academic Press, 1976.

УДК 544.31

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ UCl_3 ХЛОРИДОМ СВИНЦА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ UCl_4
МЕТАЛЛИЧЕСКИМ УРАНОМ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl-KCl** © 2022 г. А. М. Потапов^а, *, В. А. Кесикопулос^а, А. Е. Дедюхин^а, Ю. П. Зайков^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.potapov_50@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 28.07.2022 г.

Методами термодинамического моделирования рассчитан равновесный состав системы $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при его титровании хлоридом свинца при температурах 773, 873 и 973 К. Расчеты выполнены с учетом коэффициентов активности хлоридов свинца и урана в расплавленной эвтектике LiCl-KCl . При 773 К использовали коэффициенты активности $\gamma(\text{PbCl}_2) = 0.42$; $\gamma(\text{UCl}_3) = 5.73 \cdot 10^{-3}$ и $\gamma(\text{UCl}_4) = 7.54 \cdot 10^{-5}$. С увеличением температуры коэффициенты активности возрастают. Так, при 973 К коэффициенты активности уже $\gamma(\text{PbCl}_2) = 0.49$; $\gamma(\text{UCl}_3) = 0.020$ и $\gamma(\text{UCl}_4) = 3.04 \cdot 10^{-4}$. Найдено, что в расплаве LiCl-KCl хлорид свинца лишь частично окисляет UCl_3 до UCl_4 . Это связано с тем, что разница между условными стандартными потенциалами $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ и $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ всего около 0.2 В. Поэтому PbCl_2 в данном случае является слабым окислителем. Разница между потенциалами $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ и $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ увеличивается с ростом температуры. Поэтому равновесная доля UCl_4 возрастает с увеличением температуры и избытка PbCl_2 . Например, при 773 К и трехкратном от стехиометрии избытке PbCl_2 средняя валентность урана $n = 3.27$. А при 973 К и том же избытке PbCl_2 , средняя валентность урана возрастает до $n = 3.36$. Также выполнено моделирование процесса восстановления UCl_4 до UCl_3 металлическим ураном в расплавленной эвтектике LiCl-KCl с учетом коэффициентов активности компонентов. В рассмотренном интервале, 773–973 К, восстановление не имеет термодинамических затруднений и протекает нацело. Для термодинамических расчетов был использован программный комплекс HSC-9.9.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, уран, хлориды урана, хлорид свинца, “мягкое” хлорирование

DOI: 10.31857/S0235010622060111**ВВЕДЕНИЕ**

Переработка отработавшего ядерного топлива сложный многостадийный процесс [1, 2]. Одной из стадий переработки является электрорафинирование, при котором металлический сплав, содержащий актиниды (U, Pu), благородные металлы (Ru, Rh, Pd) и другие примеси, подвергают анодному растворению, переводя в расплав плутоний и большую часть урана. В результате этой операции остается пористый анодный

остаток, в котором содержание благородных металлов уже сравнимо с содержанием урана [3, 4].

Для доизвлечения урана из анодных остатков предлагается их хлорировать в расплавленной эвтектике LiCl–KCl хлоридом свинца. Предполагается, что уран будет окисляться и переходить в расплав в виде UCl_3 , а благородные металлы останутся в неизменном виде. Однако, наряду с окислением урана до UCl_3 , возможна, по-видимому, побочная реакция окисления UCl_3 до UCl_4 .

Целью настоящей работы является изучение процесса окисления трихлорида урана хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl–KCl методом термодинамического моделирования.

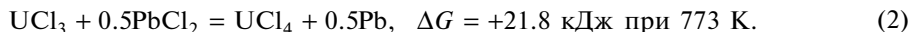
Были рассчитаны равновесные составы расплава $(LiCl-KCl)_{эвт} + 1 \text{ мол. \% } UCl_3$ при его титровании хлоридом свинца при температурах 773, 873 и 973 К.

Хлорид свинца является окислителем по отношению к UCl_3 :

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^* = -1.300 \text{ В [5]} > E_{U^{4+}/U^{3+}}^* = -1.448 \text{ В [6]} \quad (1)$$

в LiCl–KCl при 773 К vs. Cl_2/Cl^- .

Предполагается, что если в системе уже нет металлического урана (свободного или в составе сплава), то при добавлении навесок $PbCl_2$ к расплаву, содержащему UCl_3 , будет происходить ступенчатое окисление UCl_3 до UCl_4 согласно реакции:



Положительное изменения энергии Гиббса указывает на то, что реакция не идет в прямом направлении. Однако, в этом расчете по умолчанию коэффициенты активности веществ были приняты равными единице. Для более точного моделирования следует учесть коэффициенты активности ионов вследствие их участия в комплексообразовании.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ $PbCl_2$, UCl_3 И UCl_4 В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl–KCl

Хорошо известно, что ионы поливалентных металлов в растворах, включая расплавленные соли, связываются в комплексы, в результате чего их активность существенно понижается по сравнению с их концентрацией [7, 8]. Этот факт необходимо обязательно учитывать, так как термодинамические уравнения строго выполняются именно для активностей.

Коэффициент активности $PbCl_2$ в расплаве LiCl–KCl

Ионный потенциал катиона (отношение заряда к радиусу) Pb^{2+} равен $2/0.119 = 16.8 \text{ нм}^{-1}$. Ионные потенциалы Li^+ и K^+ равны $1/0.076 = 13.2$ и $1/0.138 = 7.25 \text{ нм}^{-1}$, соответственно. Здесь и далее радиусы по [9]. Ионный потенциал катиона свинца лишь немного превышает ионный потенциал катиона лития, поэтому в расплаве LiCl–KCl ионы Pb^{2+} является слабыми комплексообразователями. Имеющиеся в литературе данные по коэффициентам активности $PbCl_2$ сопоставлены на рис. 1. Для расчетов мы используем данные [5], которые до сих пор остаются наиболее подробными и систематическими.

Коэффициент активности UCl_3 в расплаве LiCl–KCl

Катион U^{3+} является сильным комплексообразователем, так как значения его ионного потенциала $3/0.103 = 29.1 \text{ нм}^{-1}$ превышает ионный потенциал катиона Li^+ более

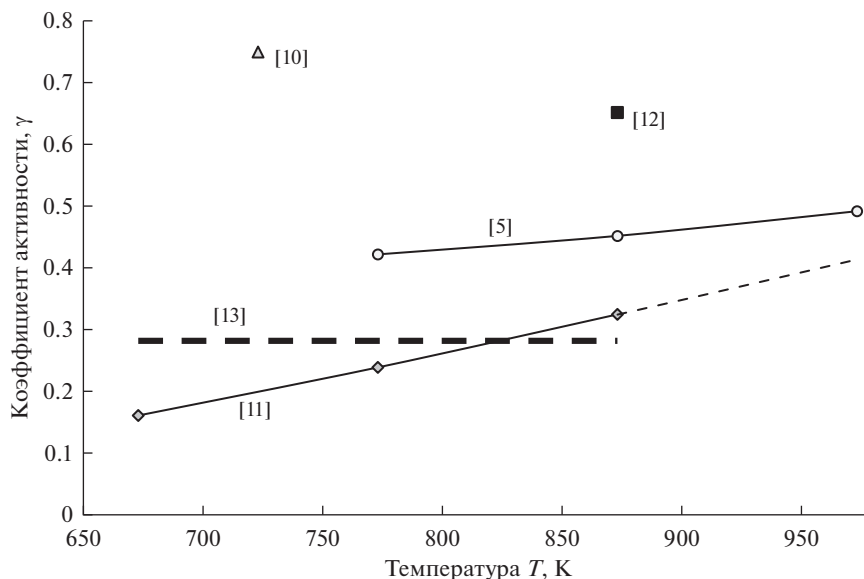


Рис. 1. Коэффициенты активности PbCl_2 в расплавленной эвтектике LiCl – KCl по данным разных авторов. Коэффициент активности [12] найден экстраполяцией данных рисунка Fig. 9 в этой статье и поэтому весьма неточен. Коэффициенты активности [13] найдены из рисунков Fig. С-1. Эти коэффициенты оказались температурно-независимыми. Их можно рассматривать как очень ориентировочные.

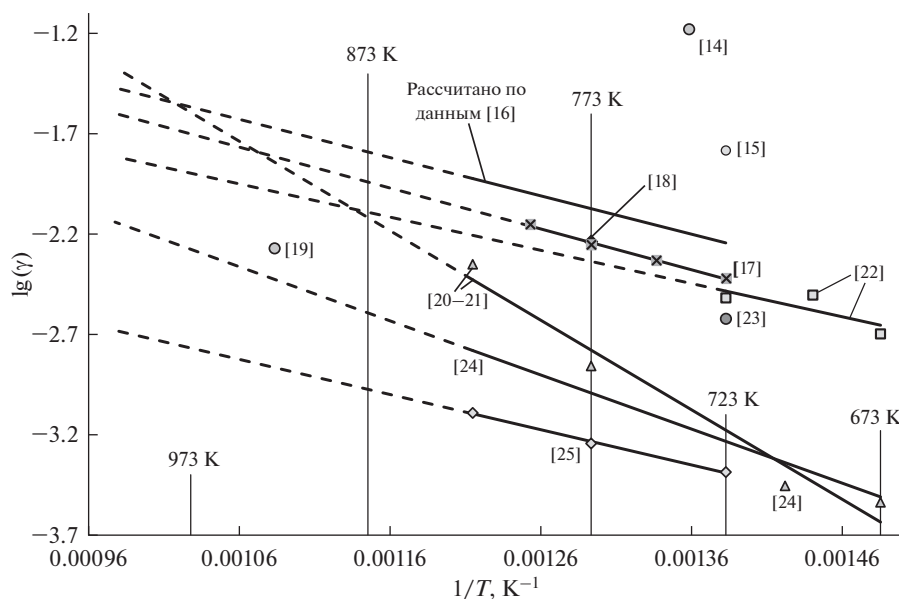


Рис. 2. Коэффициенты активности UCl_3 в расплавленной эвтектике LiCl – KCl по данным разных авторов.

чем вдвое. В литературе имеется большое количество публикаций, в которых коэффициенты активности UCl_3 либо рассчитаны, либо их можно рассчитать с использованием приводимых данных [14–31]. Эти данные сопоставлены на рис. 2. Кроме того,

Таблица 1. Коэффициенты активности UCl_3 в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$. Данные, которые сильно отличаются от приведенных на рис. 2

Источник	$\gamma(UCl_3)$			
	673 К	773 К	873 К	973 К
Inman, 1961 [26]		0.38 (453°C)		
Kisza, 1962 [27, 28]	36	12.8	8.8 (550°C)	
Knacke, 1966 [29]	20	6.9	3.1	1.6
Рассчитано по данным Смирнова, 1970 [30]	11.6	7.0	4.8	3.5
Chiotti, 1975 [31]		5	1.6	0.7

Таблица 2. Коэффициенты активности UCl_4 в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ по данным разных авторов

Источник	$\gamma(UCl_4)$			
	673 К	773 К	873 К	973 К
Kisza, 1964 [28]	$3.17 \cdot 10^{-2}$	$2.76 \cdot 10^{-2}$	$2.68 \cdot 10^{-2*}$	$2.55 \cdot 10^{-2*}$
Martinot, 1975 [24]	$4.48 \cdot 10^{-7}$	$2.20 \cdot 10^{-6}$	$7.52 \cdot 10^{-6}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$
Chiotti, 1975 [31]	$3.6 \cdot 10^{-5*}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4.00 \cdot 10^{-4}$
Смирнов, 1979 [32]	$2.76 \cdot 10^{-5*}$	$7.54 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$3.04 \cdot 10^{-4}$
Masset, 2005 [20, 21]	$1.71 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2*}$	$1.08 \cdot 10^{-2*}$
Xu, 2020 [33]	$4.06 \cdot 10^{-12}$	$3.26 \cdot 10^{-10}$	$9.53 \cdot 10^{-9}$	$1.39 \cdot 10^{-7*}$
Xu, 2022 [34]	0.981	0.986	0.989*	0.991*

* Экстраполяция.

часть существенно отличных данных собрана в табл. 1. Как видно из рисунка, данные противоречивы. Так, например, по данным [20, 21] $\gamma(UCl_3) = 1.39 \cdot 10^{-3}$ (1173 К), а по данным [25] $\gamma(UCl_3) = 5.7 \cdot 10^{-4}$ (1173 К). Обе работы современные и результаты выглядят одинаково достоверными.

Если же сопоставить все имеющиеся данные, то расхождения достигают четыре порядка величины.

Мы будем использовать данные работы [17], т.к. эти данные самые новые и потому, что они согласуются с упомянутыми работами [20, 21, 25].

Коэффициент активности UCl_4 в расплаве $LiCl-KCl$

Ионный потенциал катиона U^{4+} равен $4/0.089 = 44.9 \text{ нм}^{-1}$. Эта величина в 3.4 раза больше ионного потенциала иона Li^+ и в полтора раза больше ионного потенциала U^{3+} . То есть этот катион в расплаве $LiCl-KCl$ является очень сильным комплексообразователем. Его коэффициент активности должен быть существенно меньше коэффициента активности U^{3+} . Можно априорно записать:

$$\gamma(UCl_4) < \gamma(UCl_3) \sim 10^{-3}. \quad (3)$$

Литературные данные по $\gamma(UCl_4)$ в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ собраны в табл. 2.

Таблица 3. Исходные данные для моделирования окисления UCl_3 хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl

Вещество	Количество вещества, кмоль	Коэффициент активности (γ)		
		773 К	873 К	973 К
LiCl	60	1	1	1
KCl	40	1	1	1
PbCl_2	0–2.5	0.42	0.45	0.49 [5]
UCl_3	1	$5.73 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$	0.020 [17]
UCl_4	—	$7.54 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$3.04 \cdot 10^{-4}$ [32]
Ar	1.8	1	1	1

Данные, приводимые в статьях [20, 21] $\gamma(\text{UCl}_3) = 0.00139$ и $\gamma(\text{UCl}_4) = 0.0148$ (оба 773 К), не рассматривали, т.к. они не удовлетворяют неравенству (3).

Для проведения моделирования были выбраны значения коэффициентов активности UCl_4 , рассчитанные нами по данным [32]. Они удовлетворяют неравенству (3) и практически совпадают с данными Chiotti [31].

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ ПРИ ЕЕ ТИТРОВАНИИ ХЛОРИДОМ СВИНЦА

Исходные данные

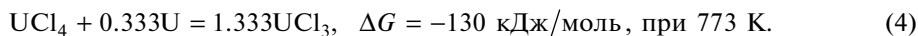
Расчет равновесных составов был выполнен с использованием программного комплекса HSC-9.9 [35]. Исходные данные для моделирования собраны в табл. 3.

Результаты моделирования

На рис. 3–5 показан равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при ее титровании хлоридом свинца при 773, 873 и 973°С соответственно. При всех температурах по мере добавления PbCl_2 доля UCl_4 возрастает, а доля UCl_3 , соответственно, уменьшается. Хлорид свинца расходуется на окисление UCl_3 лишь частично, то есть реакция (2) протекает не полностью. Большая часть PbCl_2 накапливается в расплаве. Прореагировавшая часть PbCl_2 дает пропорциональное количество металлического свинца. При рассматриваемых температурах свинец жидкий ($T_{\text{м}}(\text{Pb}) = 600 \text{ К}$). В системе накапливается жидкая металлическая фаза, которая не смешивается с соевым расплавом. После добавления стехиометрического (по реакции (2)) количества PbCl_2 при 773 К окисляется около 7% UCl_3 , при 873 К – 14%, при 973 К – 14%. При трехкратном избытке PbCl_2 результат аналогичный.

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_4$ ПРИ ТИТРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ УРАНОМ

Было также проведено моделирование обратного процесса. В расплавленную эвтектику LiCl-KCl , содержащую 1 мол. % UCl_4 , добавляли порциями металлический уран. Фактически это то же самое, как если бы в этот расплав опустили стержень из металлического урана. Протекает реакция:



В этой реакции изменение энергии Гиббса рассчитано без учета влияния среды, т.е. коэффициенты активности всех веществ принимались равными единице. Для уточне-

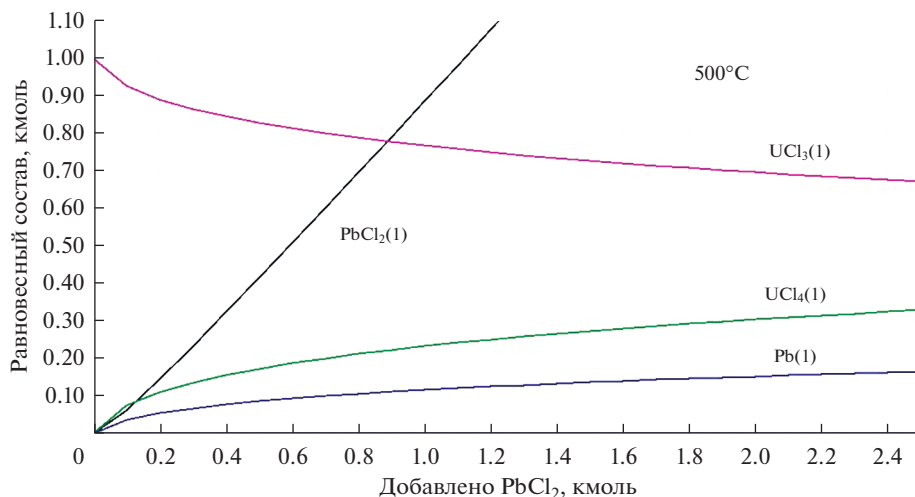


Рис. 3. Равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при ее титровании хлоридом свинца при 773 К.

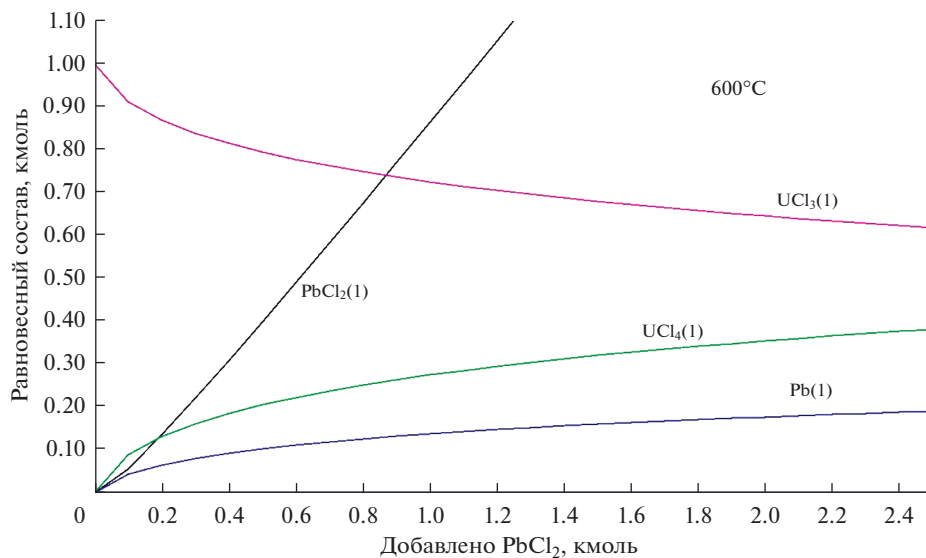


Рис. 4. Равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при ее титровании хлоридом свинца при 873 К.

ния результатов было выполнено термодинамическое моделирование равновесного состава расплава $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_4$ при его титровании металлическим ураном. Использовали коэффициенты активности UCl_3 и UCl_4 приведенные в табл. 3. На рис. 7 показан результат моделирования при 773 К. При 873 и 973 К получается совершенно аналогичная картина. Восстановление UCl_4 до UCl_3 происходит строго

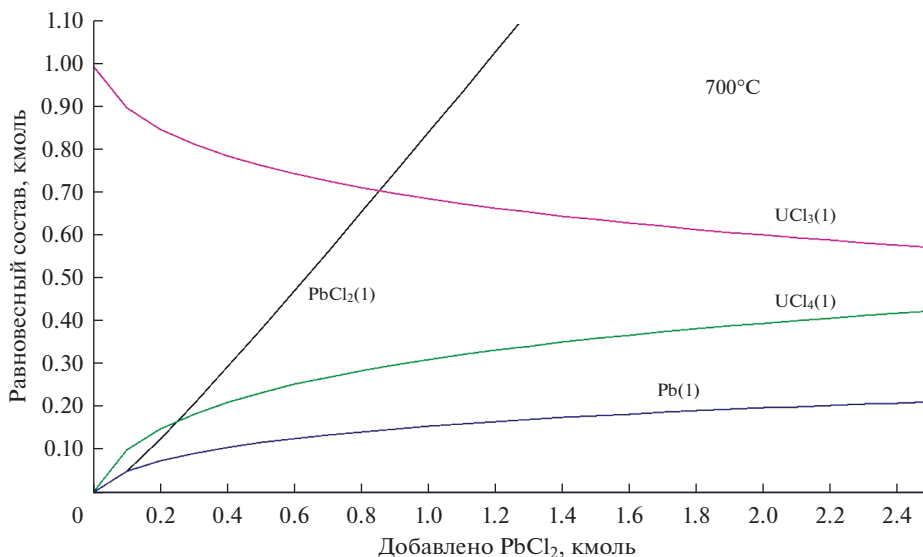


Рис. 5. Равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при ее титровании хлоридом свинца при 973 К.

пропорционально количеству добавленного урана, согласно уравнению (4). Избытка урана не требуется.

ОБСУЖДЕНИЕ

Причиной неполного окисления UCl_3 по реакции (2) является образующийся в ходе этой реакции восстановитель — металлический свинец. Реакция идет до выравнивания потенциалов:

$$E_{\text{U(IV)/U(III)}} = E_{\text{Pb(II)/Pb}}. \quad (5)$$

При добавлении хлорида свинца в расплав $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ выделяется свинец, то есть появляется фаза металлического свинца. Потенциал такой системы определяется парой Pb^{2+}/Pb , в соответствии с выражением (6):

$$E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln [\text{PbCl}_2], \quad (6)$$

где $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ — условный стандартный потенциал свинца; $[\text{PbCl}_2]$ — концентрация хлорида свинца, мол. доли.

Этот потенциал определяет отношение концентраций U(IV)/U(III) в соответствии с выражением (7):

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln [\text{PbCl}_2] = E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{UCl}_4]}{[\text{UCl}_3]}. \quad (7)$$

Чем больше концентрация PbCl_2 , тем больше доля UCl_4 .

Разница между потенциалами $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ и $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ невелика. Так при 773 К $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* = -1.300 \text{ В}$, а $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* = -1.507 \text{ В}$. При 973 К $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* = -1.187 \text{ В}$ [5], а $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* = -1.465 \text{ В}$ [36]. Разница составляет 0.207 В при 773 К и 0.278 В при 973 К. Поэтому PbCl_2 является

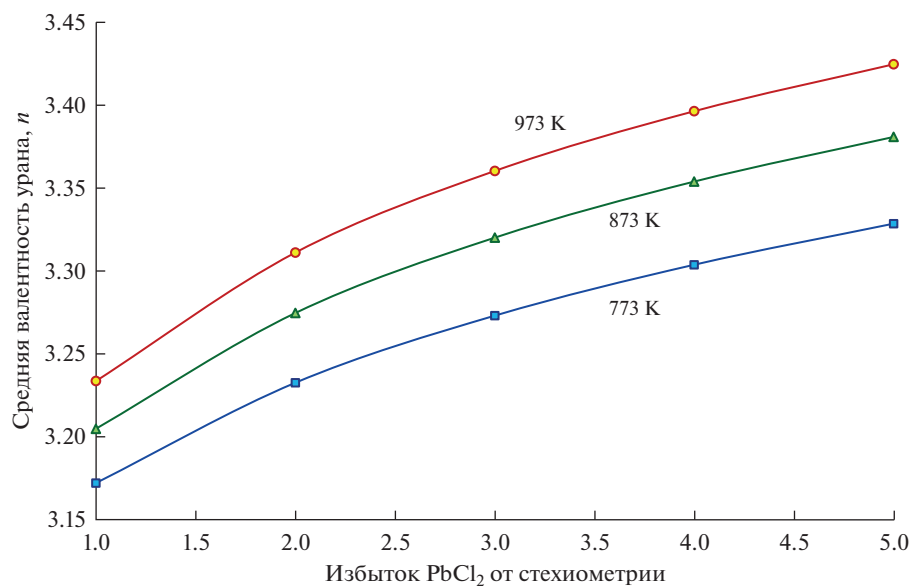


Рис. 6. Средняя валентность урана в зависимости от избытка PbCl_2 и температуры по данным термодинамического моделирования. Избыток PbCl_2 — это отношение количества добавленного PbCl_2 к стехиометрическому количеству по уравнению (2).

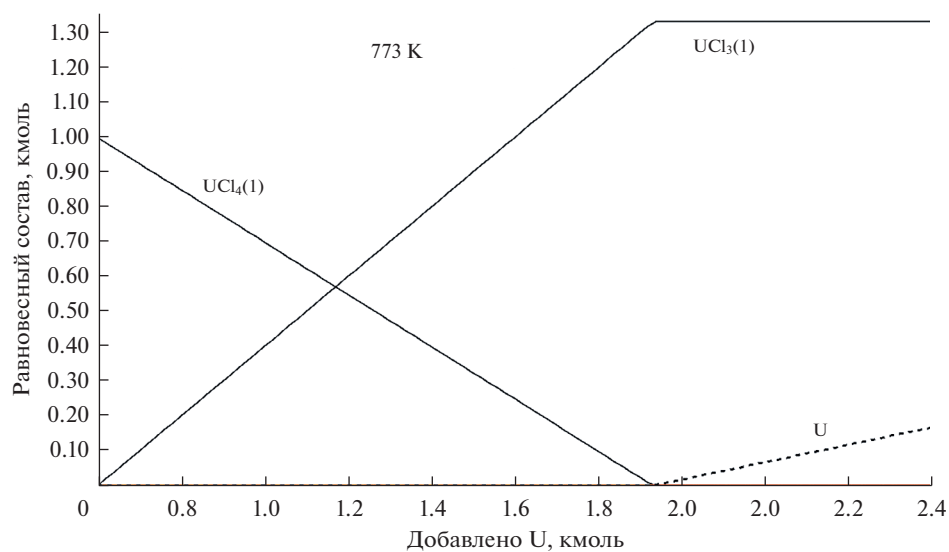


Рис. 7. Равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_4$ при ее контакте с металлическим ураном при 773 К.

слабым окислителем для UCl_3 . Разница потенциалов увеличивается с ростом температуры и соответственно увеличивается доля четырехвалентного урана.

Формально, причина более глубокого протекания реакции окисления при более высокой температуре связана с разной температурной зависимостью потенциалов трех- и четырехвалентного урана.

Повышение температуры приводит к диссоциации комплексов. Ион-комплексобразователь, U^{3+} или U^{4+} , становится более свободным, его коэффициент активности увеличивается. Однако более прочные комплексы четырехвалентного урана диссоциируют в меньшей степени, чем менее прочные комплексы трехвалентного урана. В результате коэффициент активности UCl_3 снижается более существенно, чем коэффициент активности UCl_4 , что приводит к сдвигу равновесия реакции (2) вправо.

В реакции (4) потенциалы окислителя и восстановителя равны $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* = -1.507$ В и $E_{\text{U}^{3+}/\text{U}}^* = -2.514$ В при 773 К и $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* = -1.465$ В [36] и $E_{\text{U}^{3+}/\text{U}}^* = -2.406$ В при 973 К [36]. Разница составляет 1.007 В при 773 К и 0.941 В при 973 К. При столь большой разнице потенциалов окислителя и восстановителя, реакция (4) протекает нацело. Тот факт, что разница уменьшается с температурой ничего не меняет, т.к. она остается значительной.

С термодинамической точки зрения, изменение энергии Гиббса при протекании реакции (4) $\Delta G \sim -130$ кДж/моль вполне достаточно для протекания реакции нацело.

ВЫВОДЫ

Проведено термодинамическое моделирование реакции окисления трихлорида урана в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$ хлоридом свинца. Установлено, что хлорид свинца частично окисляет UCl_3 до UCl_4 . Глубина протекания зависит от избытка PbCl_2 и температуры.

Хлорид свинца является слабым окислителем для UCl_3 . При 773 К при добавлении стехиометрического количества PbCl_2 окисляется до UCl_4 лишь 7% от исходного количества UCl_3 . С повышением температуры степень окисления увеличивается и при 973 К достигает ~12%. Избыток окислителя также увеличивает долю UCl_4 . Так, при пятикратном (от стехиометрии) избытке PbCl_2 доля UCl_4 достигает ~42% (973 К).

Термодинамическое моделирование восстановления тетрахлорида урана при помощи металлического урана показало, что реакция протекает нацело, в соответствии с уравнением реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potapov A., Karimov K., Mazannikov M., Shishkin V., Zaykov Y. Opening of nitride spent nuclear fuel // *TECHNOGEN-2019. IV Congress "Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations"*. 2020. P. 7.
2. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V.A., Gerasimenko M.N., Zhidkov A.S., Terent'ev S.G. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle. Fast reactors and related fuel cycles: next generation nuclear systems for sustainable development // *FR17 Proceedings of an International Conference. Yekaterinburg*. 2017. P. 4.
3. Galashev A.Y. Processing of fast neutron reactor fuel by electrorefining: Thematic overview // *Int. J. Energy Res.* 2021. **45**. P. 11459–11478.
4. Iizuka M., Moriyama H. Analyses of anodic behavior of metallic fast reactor fuel using a multidiffusion layer model // *J. Nucl. Sci. Techn.* 2010. **47**. № 12. P. 1140–1154.

5. Yang L., Hudson R.G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl–KCl eutectic melt // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1959. **215**. P. 589–601.
6. Hoover R.O., Shaltry M.R., Martin S., Sridharan K., Phongikaroon S. Electrochemical studies and analysis of 1–10 wt. % UCl_3 concentrations in molten LiCl–KCl eutectic // *J. Nucl. Mat.* 2014. **452**. № 1–3. P. 389–396.
7. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
8. Смирнов М.В., Кудяков В.Я. Термодинамическая активность тетрахлорида циркония, растворенного в расплавах хлоридов щелочных металлов, магния и стронция // *Труды Института электрохимии*. 1970. № 14. С. 32–37.
9. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta crystallogr.* 1976. **A32**. № 5. P. 751–767.
10. Laintinen H.A., Liu C.H. An electromotive force series in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic // *J. American Chemical Society*. 1957. **80**. № 5. P. 1015–1020.
11. Takahashi M. On the chemical properties of the fused $\text{PbCl}_2(l) - [\text{LiCl}-\text{KCl}(s)](l)$ system and the single electrode potential of $\text{Pb}(l)/\text{PbCl}_2(l)$ electrode (1. 400 ~ 600°C) // *J. Electrochemical Society of Japan*. 1957. **25**. № 9. P. 481–486.
12. Hino M., Kelly M.G., Toguri J.M. Activities of lead chloride in molten PbCl_2 –KCl–NaCl and PbCl_2 –KCl–LiCl ternary systems // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1990. **29**. № 3. P. 177–184.
13. Skeaff J.M., Bale C.W., Pelton A.D., Thompson W.T. Selection of ternary fused chlorides for the electrowinning of lead and zinc based on calculated thermodynamic properties // *CANMET Rep.* 1979.
14. Inman D., Hills G.J., Young L., Bockris J.O'M. Electrode reactions in molten salts: The uranium + + uranium trichloride system // *Trans. Faraday Soc.* 1959. **55**. P. 1904–1914.
15. Zhou W., Zhang J. Direct calculation of concentration-dependent activity coefficient of UCl_3 in molten LiCl–KCl // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. P. E199–E204.
16. Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Electrode reaction of the U^{3+}/U couple at liquid Cd and Bi electrodes in LiCl–KCl eutectic melt // *Analyt. Sci.* 2001. **17**. P. 1959–1962.
17. Yoon D., Phongikaroon S. Measurement and analysis of exchange current density for U/U^{3+} reaction in LiCl–KCl eutectic salt via various electrochemical techniques // *Electrochimica Acta*. 2017. **227**. P. 170–179.
18. Koyama T., Johnson T.R., Fischer D.F. Distribution of actinides in molten chloride salt/cadmium metal systems // *J. Alloys and Compounds*. 1992. **189**. P. 37–44.
19. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl // *J. Nuclear Materials*. 2012. **424**. P. 17–22.
20. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.P. Thermochemical properties of lanthanides (Ln = La, Nd) and actinides (An = U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl–KCl eutectic // *J. Nuclear Materials*. 2005. **344**. P. 173–179.
21. Masset P., Bottomley D., Konings R., Malmbeck R., Rodrigues A., Serp J., Glatz J.P. Electrochemistry of uranium in molten LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 6. P. A1109–A1115.
22. Roy J.L., Grantham L.F., Grimmet D.L., Fusselman S.P., Krueger C.L., Storvick T.S., Inoue T., Sakamura Y., Takahashi N. Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in molten LiCl–KCl eutectic and liquid cadmium // *J. Electrochem. Soc.* 1996. **143**. № 8. 2487.
23. Gruen D.M., Osteryoung R.A. Measurement of the uranium–uranium(III) potential in LiCl–KCl eutectic // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1960. **79**. P. 897–907.
24. Martinot L. Some thermodynamic properties of dilute of actinide chlorides in (Li–K)Cl and in (Na–K)Cl eutectics // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. **37**. P. 2525–2528.
25. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for determination of uranium and rare-earth metal separation coefficients in molten salts // *Electrochim. Acta*. 2006. **51**. P. 2463–2470.
26. Inman D., Bockris J.O'M. The reversible electrode potential of the system U/UCl_3 in molten chloride solvents // *Canadian J. Chem.* 1961. **39**. № 5. P. 1161–1163.
27. Kiswa A., Trzebiatowski W. Thermodynamic properties of uranium(III) chloride in diluted solutions of the melted eutectic mixture LiCl–KCl // *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem.* 1962. **10**. P. 387–393.

28. Kiska A. Thermodynamic properties of uranium(IV) chloride in diluted fused eutectic LiCl–KCl solutions // Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem. 1964. **12**. № 3. P. 177–182.
29. Knacke O., Krahe J., Muller F. Anodic polarization of UCl_3 in the melt LiCl–KCl // Phys. Chem. Neue Folge. 1966. **50**. P. 91–104.
30. Смирнов М.В., Алексеев В.Н., Комаров В.Е. Равновесные потенциалы урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов // ВИНТИ. 1970. № 2011–70Деп.
31. Chiotti P., Jha M. C., Tschetter M.J. Reaction of thorium and ThCl_4 with UO_2 and $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ in fused chloride salts // J. Less-Common Metals. 1975. **42**. P. 141–161.
32. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Комаров В.Е., Салюлев А.Б. Равновесный электродный $\text{U(IV)}\text{--U}$ и окислительно-восстановительный $\text{U(IV)}\text{--U(III)}$ потенциалы в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // Электрохимия. 1979. **15**. № 2. С. 269–272.
33. Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten In/3LiCl--2KCl system // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. P. 136506.
34. Xu H., Zhang W., Wang C., Yang M., Yan T., Yan Y., Zhang M. Molten salt/liquid metal extraction: Electrochemical behaviors and thermodynamics properties of La, Pr, U and separation factors of La/U and Pr/U couples in liquid gallium cathode // Applied Radiation and Isotopes. 2022. **182**. P. 110149.
35. Roine A. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. 2018. URL: www.outotec.com/HSC.
36. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl_4 and UCl_3 dissolved in a LiCl–KCl eutectic melt // J. Electrochem. Soc. 2005. **152**. № 4. P. C203–C212.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF UCl_3 OXIDATION WITH LEAD CHLORIDE AND UCl_4 REDUCTION WITH METALLIC URANIUM IN A MOLTEN LiCl–KCl EUTECTIC

A. M. Potapov¹, V. A. Kesikopoulos¹, A. E. Dedyukhin¹, Yu. P. Zaikov¹

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

The equilibrium composition of the $(\text{LiCl--KCl})_{\text{eut}} + 1 \text{ mol } \% \text{UCl}_3$ system during its titration with lead chloride at the temperatures of 773, 873 and 973 K was calculated by thermodynamic modeling methods. The calculations were carried out taking into account the activity coefficients of lead and uranium chlorides in the molten LiCl–KCl eutectic. At 773 K, the activity coefficients have the values of $\gamma(\text{PbCl}_2) = 0.42$; $\gamma(\text{UCl}_3) = 5.73 \cdot 10^{-3}$ and $\gamma(\text{UCl}_4) = 7.54 \cdot 10^{-5}$ were used. As the temperature rises, the activity coefficients increase. Thus, at 973 K the activity coefficients reach the following values $\gamma(\text{PbCl}_2) = 0.49$; $\gamma(\text{UCl}_3) = 0.020$ and $\gamma(\text{UCl}_4) = 3.04 \cdot 10^{-4}$. It was found that in the LiCl–KCl melt, lead chloride only partially oxidizes UCl_3 to UCl_4 . This is due to the fact that the difference between the formal standard potentials of $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ and $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ is merely 0.2 V. Therefore, in this case PbCl_2 is a weak oxidizing agent in this case. The difference between $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ and $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ potentials increases with increasing temperature. Therefore, in this case UCl_4 equilibrium fraction increases as the temperature increases and the concentration of PbCl_2 is in excess. For example, at 773 K and a threefold excess of PbCl_2 against the stoichiometry, the average uranium valence is $n = 3.27$. And at 973 K and the same excess of PbCl_2 , the average valence of uranium increases to $n = 3.36$. In addition, the process of UCl_4 reduction to UCl_3 by metallic uranium in the molten LiCl–KCl eutectic was modeled taking into account the activity coefficients of the components. In the considered temperature interval of 773–973 K, the reduction has no thermodynamic difficulties and proceeds completely. The HSC-9.9 software package was used for thermodynamic calculations.

Keywords: thermodynamic modeling, uranium, uranium chlorides, lead chloride, “soft” chlorination

REFERENCES

1. Potapov A., Karimov K., Mazannikov M., Shishkin V., Zaykov Y. Opening of nitride spent nuclear fuel // TECHNOGEN-2019. IV Congress "Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations". 2020. P. 7.
2. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V.A., Gerasimenko M.N., Zhidkov A.S., Terent'ev S.G. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle. Fast reactors and related fuel cycles: next generation nuclear systems for sustainable development // FR17 Proceedings of an International Conference. Yekaterinburg. 2017. P. 4.
3. Galashev A.Y. Processing of fast neutron reactor fuel by electrorefining: Thematic overview // Int. J. Energy Res. 2021. **45**. P. 11459–11478.
4. Iizuka M., Moriyama H. Analyses of anodic behavior of metallic fast reactor fuel using a multidiffusion layer model // J. Nucl. Sci. Techn. 2010. **47**. № 12. P. 1140–1154.
5. Yang L., Hudson R.G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl–KCl eutectic melt // Trans. Met. Soc. AIME. 1959. **215**. P. 589–601.
6. Hoover R.O., Shaltry M.R., Martin S., Sridharan K., Phongikaroon S. Electrochemical studies and analysis of 1–10 wt. % UCl_3 concentrations in molten LiCl–KCl eutectic // J. Nucl. Mat. 2014. **452**. № 1–3. P. 389–396.
7. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
8. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. Termodinamicheskaya aktivnost' tetrakhlorida tsirkoniya, rastvorenno v rasplavakh khloridov shchelochnykh metallov, magniya i strontsiya [Thermodynamic activity of zirconium tetrachloride dissolved in melts of chlorides of alkali metals, magnesium and strontium] // Trudy Instituta elektrokhimii. 1970. № 14. P. 32–37. [In Russian].
9. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta crystallogr. 1976. **A32**. № 5. P. 751–767.
10. Laintinen H.A., Liu C.H. An electromotive force series in molten lithium chloride–potassium chloride eutectic // J. American Chemical Society. 1957. **80**. № 5. P. 1015–1020.
11. Takahashi M. On the chemical properties of the fused $\text{PbCl}_2(l) - [\text{LiCl}-\text{KCl}(s)](l)$ system and the single electrode potential of $\text{Pb}(l)/\text{PbCl}_2(l)$ electrode (1. 400 ~ 600°C) // J. Electrochemical Society of Japan. 1957. **25**. № 9. C. 481–486.
12. Hino M., Kelly M.G., Toguri J.M. Activities of lead chloride in molten PbCl_2 –KCl–NaCl and PbCl_2 –KCl–LiCl ternary systems // Canadian Metallurgical Quarterly. 1990. **29**. № 3. P. 177–184.
13. Skeaff J.M., Bale C.W., Pelton A.D., Thompson W.T. Selection of ternary fused chlorides for the electrowinning of lead and zinc based on calculated thermodynamic properties // CANMET Rep. 1979.
14. Inman D., Hills G.J., Young L., Bockris J.O'M. Electrode reactions in molten salts: The uranium + uranium trichloride system // Trans. Faraday Soc. 1959. **55**. P. 1904–1914.
15. Zhou W., Zhang J. Direct calculation of concentration-dependent activity coefficient of UCl_3 in molten LiCl–KCl // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. P. E199–E204.
16. Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Electrode reaction of the U^{3+}/U couple at liquid Cd and Bi electrodes in LiCl–KCl eutectic melt // Analyt. Sci. 2001. **17**. P. 1959–1962.
17. Yoon D., Phongikaroon S. Measurement and analysis of exchange current density for U/U^{3+} reaction in LiCl–KCl eutectic salt via various electrochemical techniques // Electrochimica Acta. 2017. **227**. P. 170–179.
18. Koyama T., Johnson T.R., Fischer D.F., Distribution of actinides in molten chloride salt/cadmium metal systems // J. Alloys and Compounds. 1992. **189**. P. 37–44.
19. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl // J. Nuclear Materials. 2012. **424**. P. 17–22.
20. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.P. Thermochemical properties of lanthanides ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) and actinides ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) in the molten LiCl–KCl eutectic // J. Nuclear Materials. 2005. **344**. P. 173–179.
21. Masset P., Bottomley D., Konings R., Malmbeck R., Rodrigues A., Serp J., Glatz J.P. Electrochemistry of uranium in molten LiCl–KCl eutectic // J. Electrochem. Soc. 2005. **152**. № 6. P. A1109–A1115.

22. Roy J.L., Grantham L.F., Grimmet D.L., Fusselman S.P., Krueger C.L., Storvick T.S., Inoue T., Sakamura Y., Takahashi N. Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in molten LiCl–KCl eutectic and liquid cadmium // *J. Electrochem. Soc.* 1996. **143**. № 8. 2487.
23. Gruen D.M., Osteryoung R.A. Measurement of the uranium–uranium(III) potential in LiCl–KCl eutectic // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1960. **79**. P. 897–907.
24. Martinot L. Some thermodynamic properties of dilute of actinide chlorides in (Li–K)Cl and in (Na–K)Cl eutectics // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. **37**. P. 2525–2528.
25. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for determination of uranium and rare-earth metal separation coefficients in molten salts // *Electrochim. Acta*. 2006. **51**. P. 2463–2470.
26. Inman D., Bockris J.O'M. The reversible electrode potential of the system U/UCl₃ in molten chloride solvents // *Canadian J. Chem.* 1961. **39**. № 5. P. 1161–1163.
27. Kiszka A., Trzebiatowski W. Thermodynamic properties of uranium(III) chloride in diluted solutions of the melted eutectic mixture LiCl–KCl // *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem.* 1962. **10**. P. 387–393.
28. Kiszka A. Thermodynamic properties of uranium(IV) chloride in diluted fused eutectic LiCl–KCl solutions // *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem.* 1964. **12**. № 3. P. 177–182.
29. Knacke O., Krahe J., Muller F. Anodic polarization of UCl₃ in the melt LiCl–KCl // *Phys. Chem. Neue Folge*. 1966. **50**. P. 91–104.
30. Smirnov M.V., Alekseev V.N., Komarov V.E. Ravnovesnyye potentsialy urana v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Equilibrium potentials of uranium in molten alkali metal chlorides] // *VINITI*. 1970. № 2011–70Dep. [In Russian].
31. Chiotti P., Jha M. C., Tschetter M.J. Reaction of thorium and ThCl₄ with UO₂ and (Th, U)O₂ in fused chloride salts // *J. Less-Common Metals*. 1975. **42**. P. 141–161.
32. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Komarov B.E., Salyulev A.B. Ravnovesnyy elektrodnyy U(IV)–U i okislitel'no-vostanovitel'nyy U(IV)–U(III) potentsialy v srede rasplavlennykh khloridov shchelochnykh metallov [Equilibrium electrode U(IV)–U and redox U(IV)–U(III) potentials in the medium of molten alkali metal chlorides] // *Elektrokhimiya*. 1979. **15**. № 2. P. 269–272. [In Russian].
33. Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten In/3LiCl–2KCl system // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. P. 136506.
34. Xu H., Zhang W., Wang C., Yang M., Yan T., Yan Y., Zhang M. Molten salt/liquid metal extraction: Electrochemical behaviors and thermodynamics properties of La, Pr, U and separation factors of La/U and Pr/U couples in liquid gallium cathode // *Applied Radiation and Isotopes*. 2022. **182**. P. 110149.
35. Roine A. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. 2018. URL: www.outotec.com/HSC.
36. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl₄ and UCl₃ dissolved in a LiCl–KCl eutectic melt // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 4. P. C203–C212.

УДК 544.31,661.83,661.845

ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ ФТОРИДА БЕРИЛЛИЯ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. А. В. Крылосов^а, *, И. Б. Половов^а, О. И. Ребрин^а

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail avkrylov@urfu.ru

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

Бериллийсодержащие галогенидные расплавы могут использоваться для электролитического получения и рафинирования бериллия, в процессах переработки отработавшего ядерного топлива. Сведения о температурах плавления солевых смесей имеют важное значение для организации технологических процессов с их использованием. Сложность исследования солевых смесей, содержащих фторид бериллия, связана с рядом факторов, среди которых гигроскопичность соли, коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам и токсичность паров соли. В этой связи, все подготовительные операции проводили в печаточном боксе, в атмосфере аргона. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов также выполнен в атмосфере сухого и чистого аргона. В работе использовали тигли из платины и оксида бериллия. Эти материалы показали лучшую устойчивость к коррозии в исследованных расплавленных солевых средах. Приведены диаграммы плавкиости фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов (Li, Na, K, Cs), построенные по результатам дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Определены координаты эвтектических точек. В интервале изменения концентрации фторида бериллия от индивидуального хлорида щелочного металла до соответствующей эвтектики результаты измерения представлены в форме аппроксимационных полиномов концентрационной зависимости температуры плавления систем $\text{BeF}_2\text{--MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Cs}$). Исследована плавкиость солевых смесей эвтектики хлоридов лития и калия с фторидом бериллия. Наиболее легкоплавкая из исследованных смесей содержит 35 мол. % фторида бериллия и плавится при температуре 331°C. Показано отсутствие в исследованных системах тройных соединений. Для идентификации фаз использован рентгено-дифракционный анализ, показавший присутствие в твердой фазе исследованных систем соответствующих хлоридов щелочных металлов. Нахождение фторида бериллия определяли по характерному пику поглощения на инфракрасных спектрах. В работе использована оригинальная методика дистилляции фторида бериллия, полученного разложением фторбериллата аммония. В виду склонности фторида бериллия к стеклообразованию сведения о температурах плавления богатых по этому компоненту солевых смесей носят оценочный характер.

Ключевые слова: диаграммы плавкиости, фторид бериллия, фторидно-хлоридные системы, расплавленные солевые смеси, дифференциально-термический анализ, галогенидные расплавы

DOI: 10.31857/S0235010622060147

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные солевые смеси широко используются для реализации различных технологических процессов, прежде всего, получения ряда металлов, таких как литий,

бериллий, магний, кальций, алюминий, цирконий и других [1–4]. Перспективным направлением применения расплавленных солей является переработка отработавшего ядерного топлива не только с целью решения задач его утилизации, но и возврата в энергетический цикл способных к делению компонентов [5]. Бериллийсодержащие галогенидные расплавы рассматриваются как среда для использования в жидкосолевых реакторах в качестве теплоносителя и компонента топлива [6, 7].

В литературе имеются сведения о диаграммах состояния систем, содержащих фторид бериллия и фториды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) [8–12] и щелочноземельных металлов (Mg, Ca) [13].

В ряду Li–Na–K–Rb–Cs происходит усложнение диаграмм состояния фторидов щелочных металлов с фторидом бериллия: увеличивается количество эвтектик, соединений и их полиморфных превращений.

Диаграммы состояния фторида бериллия со щелочноземельными металлами, кальцием и магнием описаны в работе [13]. Они имеют более простой вид, по сравнению с диаграммами состояния систем фторидов щелочных металлов с фторидом бериллия и усложняются по мере увеличения ионного радиуса катиона в ряду Mg^{2+} – Ca^{2+} – Sr^{2+} – Ba^{2+} .

В работах [8, 9, 12, 13] на диаграммах состояния указывается температура плавления фторида бериллия 545°C, что соответствует его кристобалитоподобной модификации. В работах [10, 11], ввиду неопределенности температуры плавления фторида бериллия линия ликвидуса не определена. В работе [10] отмечено, что на кривых нагревания кристобалитоподобного BeF_2 наблюдается значительный эндотермический эффект, который, при визуальном наблюдении, показывает, что BeF_2 плавится частично, а дальнейшее его плавление происходит постепенно. При 740–780°C расплав фторида бериллия становится прозрачным. По данным работы [14] температура плавления фторида бериллия составляет 803°C, что наблюдали и в нашем исследовании.

При выборе состава солевой смеси руководствуются комплексом сведений о физико-химических свойствах системы, важное место среди которых занимают фазовые диаграммы [15]. Как правило, в этом случае бывает достаточно сведений о температурной зависимости равновесия твердых и жидких фаз солевой системы, иными словами, о диаграммах плавкости, построением которых и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлориды щелочных металлов марки “х. ч.”, которые подвергали дополнительной очистке последовательным пропусканием через расплав соли сухого хлористого водорода и очищенного аргона с последующим медленным охлаждением под вакуумом. Контрольные измерения температуры плавления хлоридов щелочных металлов показали хорошую сходимостъ со справочными данными [16].

При подготовке использованных в исследованиях солей особое внимание было уделено приготовлению фторида бериллия.

Полученный разложением фторбериллата аммония фторид бериллия подвергали дополнительной очистке в аппарате, изображенном на рис. 1.

Исходный фторид бериллия загружали в нижний тигель (рис. 1, поз. 7). Ячейку нагревали при непрерывном вакуумировании до 950–1000°C.

Испаряющийся фторид бериллия конденсировался на водоохлаждаемом холодильнике. Периодически воду охлаждения отключали. Конденсат скапывал при этом в тигель-сборник. За 6–8 ч процесс заканчивался с выходом готового продукта 75–80% от исходного количества. Аппарат разгружали в перчаточной камере в атмосфере сухого, чистого аргона. Полученный таким образом фторид бериллия хранили в плотно закрытой таре в атмосфере сухого аргона. Для предотвращения взаимодействия смесей с газовой средой пробоподготовку и все измерения так же проводили в атмосфере сухого и чистого аргона. В качестве материала контейнера использовали платину и окись

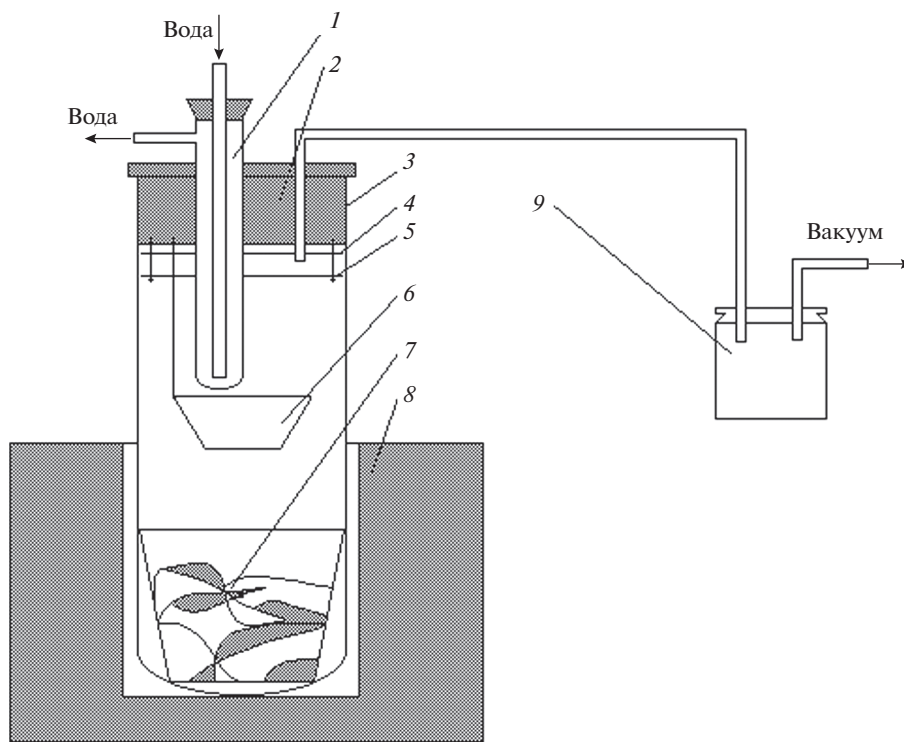


Рис. 1. Аппарат для дистилляции фторида бериллия. 1 – Холодильник; 2 – резиновая пробка; 3 – кварцевая ячейка; 4 – экран из тефлона; 5 – экран из никеля; 6 – тигель с очищенным фторидом бериллия; 7 – тигель со фторидом бериллия; 8 – нагреватель; 9 – фильтр.

бериллия. Массу образца подбирали экспериментально. Для различных систем она составляла от 0.5 до 2.5 г. Основная часть исследований выполнена на установке Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

Важным методическим моментом, на который было обращено внимание при построении диаграмм плавкости по данным дифференциально-термического анализа (ДТА), является учет склонности некоторых солевых смесей к переохлаждению.

Уменьшить влияние этого явления на корректность построения диаграмм плавкости старались, подбирая режим изменения температуры, массу образца и, используя сочетание данных о температурах фазовых превращений при охлаждении и нагреве образцов [17].

Анализируя различные экспериментальные методы построения диаграмм состояний, авторы работы [18] пришли к выводу о том, что, так называемые политермические методы, к которым относится и ДТА, дают удовлетворительные результаты для нахождения пологих участков линии ликвидуса. Для идентификации вертикальных фазовых границ химических соединений необходимо сочетание ДТА с изотермическими методами исследования. В данной работе в качестве такого дополняющего изотермического метода использовали рентгенофазовый анализ. Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с быстродействующим твердотельным детектором PIXCEL ($\text{CuK}\alpha$, 1.5406 Å, никелевый β -фильтр). Напряжение: 10–60 кВ, сила тока: 10–60 мА. При помощи рентгено-дифракционного

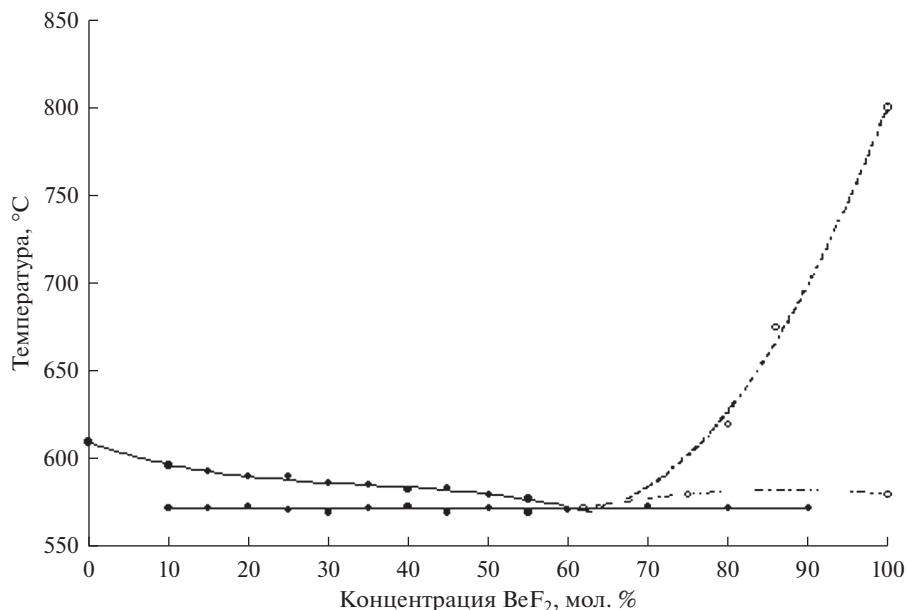


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы BeF₂-LiCl.

анализа, как правило, решали только задачу идентификации фаз, присутствующих в исследуемом образце, пользуясь методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2 [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Солевые смеси хлоридов щелочных металлов с фторидом бериллия относятся к квазибинарным сечениям тройных взаимных систем Me, Be || Cl, F, соответствующим стабильной диагонали концентрационного четырехугольника. Термодинамический анализ, выполненный в соответствии с рекомендациями авторов работы [13], показал, что пара MeCl-BeF₂ является стабильной в широком температурном интервале.

На основании данных дифференциально-термического и рентгенодифракционного анализов построены диаграммы плавкости, представленные на рис. 2–5.

Анализ плавкости сечений концентрационных треугольников MeCl-MeF-BeF₂ и MeCl-BeCl₂-BeF₂ показал образование тройных эвтектик в этих системах и отсутствие тройных соединений. По-видимому, системы Me, Be || Cl, F могут быть отнесены, к так называемым, необратимо-взаимным [20]. Полученный на линиях ликвидуса диаграмм плавкости квазибинарных разрезов минимум является седловинной эвтектической точкой.

По данным рентгенофазового анализа в пробах составов всего исследованного концентрационного интервала присутствуют исключительно пики хлоридов щелочных металлов. Интенсивность пиков снижается с уменьшением концентрации последних. На инфракрасных спектрах обнаружен единственный широкий пик поглощения при 770–910 см⁻¹, характерный для фторида бериллия [21].

Неопределенность в положении ликвидуса в области составов богатых по фториду бериллия связана со свойствами этой соли. Ее термическое поведение изучалось А.В. Новоселовой [22–24]. Показано, что фторид бериллия существует в кварцепо-

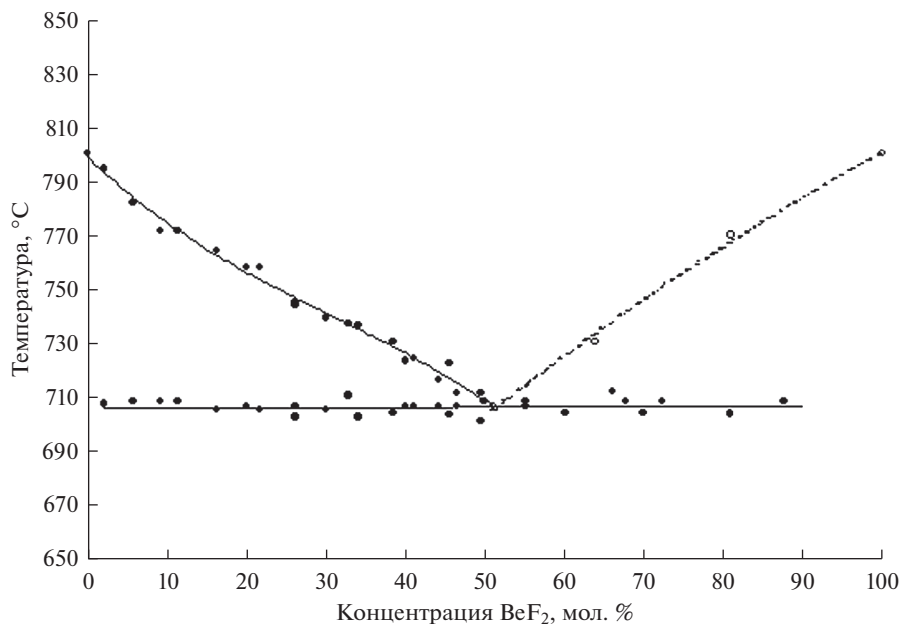


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы $\text{BeF}_2\text{--NaCl}$.

добной модификации. Соединение может быть полностью расплавлено при 580°C , однако при дальнейшем нагревании претерпевает превращение в другую модификацию типа кристобалита, кристаллизуется и вновь превращается в жидкость лишь при температуре около 800°C . Присутствие других солей в смеси может стабилизировать существование отдельных модификаций фторида бериллия.

Кроме того, составы богатые по фториду бериллия при охлаждении затвердевают в виде стекол, давая, в лучшем случае, весьма размытый пик на кривой ДТА. В связи с этим, часть данных была получена совмещенным анализом нагрева и охлаждения образцов.

Полученные сведения обработаны аналогично данным о плавкости бинарных хлоридных систем [25] и представлены в форме полиномов зависимости температуры плавления смеси (T) от концентрации фторида бериллия (x) (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты уравнений концентрационной зависимости температуры плавления смесей в системах MeCl--BeF_2

Me	Температура плавления $T = \sum_{i=0}^n a_i x^i$, $^\circ\text{C}$			
	a_0	a_1	$a_2 \cdot 10^2$	$a_3 \cdot 10^4$
Li	609.97	−1.6295	4.0052	−3.8602
Na	799.57	−2.8385	4.4702	−4.8211
K	769.70	−3.4976	0.8815	−0.7315
Cs	638.34	−3.2057	5.1305	−4.1107

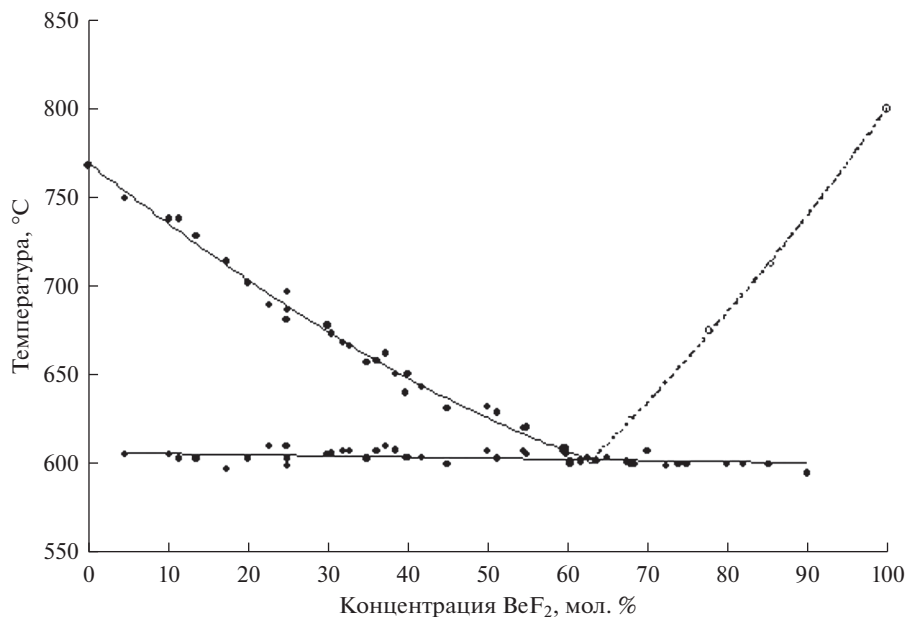


Рис. 4. Диаграмма плавкости системы $\text{BeF}_2\text{--KCl}$.

Границей применимости аппроксимационных уравнений ликвидуса является состав соответствующей эвтектики (табл. 2).

Солевые смеси эвтектики хлоридов лития и калия с фторидом бериллия относятся к четверной взаимной системе $\text{Li, K, Be} \parallel \text{Cl, F}$. Составы таких систем принято изображать при помощи трехгранной призмы, в вершинах которой располагают компоненты системы. Исследованное нами сечение лежит в плоскости диагонального разреза призмы, соединяющего вершины $\text{LiCl--BeF}_2\text{--KCl}$. Отнесение полученных тепловых эффектов кривых ДТА выполнили в предположении, что выделенная система простая эвтектическая. Как следует из приведенной на рис. 6 диаграммы плавкости исследованного сечения, температура плавления тройной эвтектики составляет 309°C . Состав эвтектического сплава специально не исследовали, поэтому можно лишь предполагать, что отмеченная на рис. 6 седловинная точка *e* будет смещаться в сторону понижения температуры с увеличением концентрации хлорида калия в смеси.

Наиболее легкоплавкая из исследованных смесей содержит 35 мол. % фторида бериллия и плавится при температуре 331°C .

Таблица 2. Координаты эвтектических точек квазибинарных разрезов тройных взаимных систем $\text{Me, Be} \parallel \text{F, Cl}$

MeCl	Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрация BeF_2 , мол. %
LiCl	572	61.0
NaCl	706	51.0
KCl	606	63.0
CsCl	488	83.0

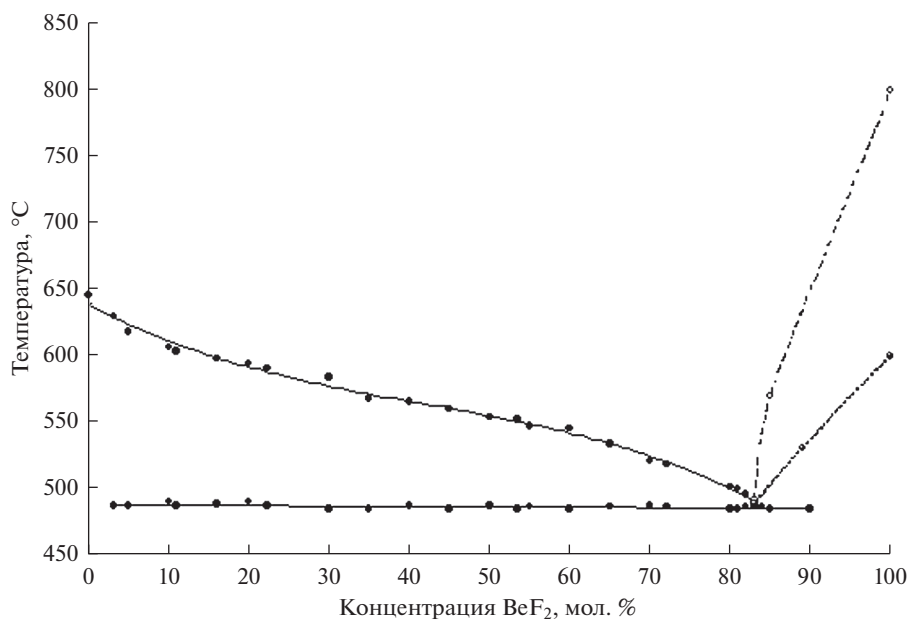


Рис. 5. Диаграмма плавкости системы BeF₂–CsCl.

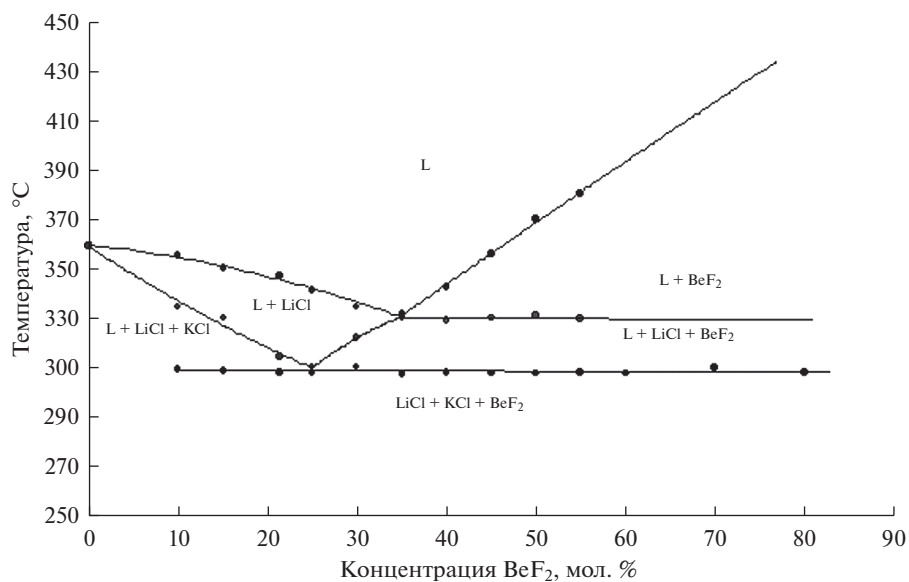


Рис. 6. Диаграммы плавкости системы (LiCl–KCl)_{эвт}–BeF₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Положение линии ликвидус для составов богатых по фториду бериллия носит оценочный характер, что связано с как с экспериментальными трудностями исследования подобных солевых смесей, так и с интерпретацией результатов дифференциально-термического анализа.

Следует отметить, сравнительно простые типы диаграмм плавкости многокомпонентных солевых смесей хлоридов щелочных металлов с фторидом бериллия и отсутствие в исследованных смесях тройных соединений. Это обстоятельство обуславливает наличие довольно протяженных областей, в которых изменение концентрации бериллийсодержащего компонента не приводит к резким изменениям температуры плавления солевой смеси. Составы, принадлежащие этим концентрационным областям, представляют интерес для решения технологических задач электролитического получения бериллия и использования данных композиций для развития технологий ядерной энергетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплан Г.Е., Силина Г.Ф. Остроушко Ю.И. Электролиз в металлургии редких металлов. М.: ГНТИ, 1963.
2. Сучков А.Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. М.: Металлургия, 1970.
3. Зайков Ю.П., Шуров Н.И., Суздальцев А.В. Высокотемпературная электрохимия кальция. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013.
4. Суздальцев А.В., Филатов Е.С., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. 1. С. 5–13.
5. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады Академии наук. 2008. 423. № 1. С. 69–72.
6. Никитина Е.В., Карфидов Э.А., Зайков Ю.П. Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосолевых реакторов // Расплавы. 2021. № 1. С. 21–45.
7. Игнатьев В.В., Крюков О.В., Хаперская А.В. и др. Жидкосолевой реактор для замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // Атомная энергия. 2018. 125. № 5. С. 251–255.
8. Roy D.M., Roy R., Osborn E.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. 37. № 7. P. 300–305. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb14042.x>
9. Roy D.M., Roy R., Osborn E.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1953. 36. № 6. P. 185–190. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12864.x>
10. Борзенкова М.П., Новоселова А.В., Симанов Ю.П., Черных В.И., Ярембаш Е.И. Термический и рентгенофазовый анализ системы $KF-BeF_2$ // Журн. неорганической химии. 1956. 1. № 9. С. 2071–2082.
11. Гребенщиков Р.Г. Исследование диаграммы состояния системы $RbF-BeF_2$ и ее отношение к системе $BaO-SiO_2$ // Доклады Академии наук СССР. 1957. 114. № 2. С. 316–319.
12. Бреусов О.Н., Новоселова А.В., Симанов Ю.П. Термический и рентгенофазовый анализ системы $CsF-BeF_2$ и ее взаимоотношения с системами типа $MeF-BeF_2$ // Доклады Академии наук СССР. 1958. 118. № 5. С. 935–937.
13. Counts W.E., Roy R., Osborn E.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1953. 36. № 1. P. 12–17. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12803.x>
14. Sense K.A., Snyder M.J., Clegg J.W. // The J. Physical Chemistry. 1954. 58. № 3. P. 223–224. <https://doi.org/10.1021/J150513A008>
15. Program ACerS – NIST Phase Equilibria Diagrams. Ver. 3.1.0.
16. Иорш С.В., Юнгман В.С. Термические константы веществ // Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединённого института высоких температур РАН. 2022. 2. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
17. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.
18. Чунтонов К.А., Сабирзянов Н.А. Классификация экспериментальных методов построения диаграмм состояний // Расплавы. 1987. 1. № 3. С. 85–90.
19. Чаттерджи А.К. Применение метода Ритвельда в рентгенофазовом анализе клинкера и цемента // Цемент и его применение. 2015. 1. С. 32–38.

20. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
21. Зазубин А.И., Кунаев А.М., Евсеев Ю.Н., Бочкарев Б.А. Металлургия бериллия (физико-химические исследования). Алма-Ата: Наука КазССР, 1980.
22. Новоселова А.В., Симонов Ю.П. Строение и превращение фторидных соединений бериллия // Уч. записки МГУ. 1955. **174**. С. 7–16.
23. Новоселова А. В. Исследование кварцеподобного фтористого бериллия // Журн. неорганической химии. 1956. **1**. № 12. С. 2670–2675.
24. Новоселова А.В. Фтористый бериллий и фторбериллаты // Успехи химии. 1959. **28**. № 1. С. 33–43.
25. Ребрин О.И., Щербаков Р.Ю., Ничков И.Ф. Представление сведений о плавкости солевых смесей хлоридов бериллия и щелочных металлов в виде полиномов // Журн. неорганической химии. 1998. **47**. № 7. С. 1211–1213.

FUSIBILITY DIAGRAMS OF FLUORIDE OF BERYLLIUM WITH ALKALINE METALS CHLORIDE

A. V. Krylosov¹, I. B. Polovov¹, O. I. Rebrin¹

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Beryllium-containing halide melts can be used for electrolytic obtaining and refining of beryllium, in processing processes for the spent nuclear fuel. Information about the melting temperatures of salt mixtures is important for the organization of technological processes with their use. The complexity of the study of salt mixtures containing beryllium fluoride is associated with a number of factors, among which salt hygroscopicity, corrosion activity in relation to structural materials and the toxicity of salt vapor. In this regard, all preparatory operations were carried out in printed boxing, in the atmosphere of Argon. Differential-thermic analysis (DTA) of samples is also performed in the atmosphere of the dry and clean argon. In the work, they used crucibles from platinum and oxide beryllium. These materials showed better resistance to corrosion in the studied molten saline media. The fusibility diagrams of the fluoride of beryllium with alkaline metals (Li, Na, K, Cs), built by the results of differential-thermic and X-ray phase analysis, are given. The coordinates of eutectic points are determined. In the interval of changes in the concentration of beryllium fluoride from individual alkaline metal chloride to the corresponding eutectic, the measurement results are represented in the form of approximation polynomials of concentration dependence of the melting temperature of systems $\text{BeF}_2\text{--MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Cs}$). The fusibility of the salt mixtures of eutectic of lithium and potassium chloride with fluoride of beryllium has been studied. The most fusible of the studied mixtures contains 35 mol. % beryllium fluoride and melts at a temperature of 331°C. The absence of triple connections in the studied systems is shown. To identify phases, an X-ray-dissection analysis was used, which showed the presence of alkaline metals in the solid phase of the corresponding chlorides of alkaline metals. Beryllium fluoride was determined by the characteristic peak of absorption on infrared spectra. The work uses the original methodology for distillation of beryllium fluoride obtained by the decomposition of ammonium fluoride. In view of the tendency of beryllium fluoride to glass formation, information about the melting temperatures of melting in this component of salt mixtures is of an evaluative character.

Keywords: fusibility diagrams, beryllium fluoride, fluoride-chloride systems, molten salt mixtures, differential-thermal analysis, halide melts

REFERENCES

1. Kaplan G.E., Silina G.F. Ostroushko Yu.I. Elektroliz v metallurgii redkih metallov [Electrolysis in metallurgy of rare metals]. M.: GNTI, 1963. [In Russian].
2. Suchkov A.B. Elektroliticheskoe rafinirovaniye v rasplavlennyyh sredah [Electrolysis in metallurgy of rare metals]. M.: Metallurgiya, 1970. [In Russian].
3. Zaikov Yu.P., Shurov N.I., Suzdaltsev A.V. Vysokotemperaturnaya elektrokimiya kal'tsiya [High-temperature electrochemistry of calcium]. Yekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013. [In Russian].

4. Suzdaltsev A.V., Filatov E.S., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Izvlecheniye skandiya i tsirkoniya iz ikh oksidov pri elektrolize oksidno-floridnykh rasplavov [Extracting scandium and zirconium from their oxides in electrolysis of oxide-fluoride melts] // *Rasplavy*. 2018. № 1. P. 5–13. [In Russian].
5. Stepanov S.I., Chekmarev A.M. Kontseptsiya pererabotki otrabotavshogo yadernogo topliva [The concept of processing the worked out nuclear fuel] // *Reports of the Academy of Sciences*. 2008. **423**. № 1. P. 69–72. [In Russian].
6. Nikitina Ye.V., Karfidov E.A., Zaykov YU.P. Korroziya perspektivnykh metallicheskih materialov vo floridnykh rasplavakh dlya zhidkosolevykh reaktorov [Corrosion of promising metal materials in fluoride melts for liquid-salt reactors] // *Rasplavy*. 2021. № 1. P. 21–45. [In Russian].
7. Ignat'yev V.V., Kryukov O.V., Khaperskaya A.V. Zhidkosolevoy reaktor dlya zamykaniya yadernogo toplivnogo tsikla po vsem aktinoidam [Liquid-salt reactor for closing the nuclear fuel cycle for all actinides] // *Atomnaya energiya*. 2018. **125**. № 5. P. 251–255. [In Russian].
8. Roy D.M., Roy R., Osborn E.F. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1954. **37**. № 7. P. 300–305. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb14042.x>
9. Roy D.M., Roy R., Osborn E.F. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1953. **36**. № 6. P. 185–190. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12864.x>
10. Borzenkova M.P., Novoselova A.V., Simanov Yu.P., Chernyh V.I., Yarembash E.I. Termicheskii i rentgenofazovyy analiz sistemy $\text{KF}-\text{BeF}_2$ [Thermal and x-ray phase analysis of the $\text{KF}-\text{BeF}_2$ system] // *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1956. **1**. № 9. P. 2071–2082. [In Russian].
11. Grebenshchikov R.G. Issledovaniye diagrammy sostoyaniya sistemy $\text{RbF}-\text{BeF}_2$ i yeye otnosheniye k sisteme $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ [The study of the $\text{RbF}-\text{BeF}_2$ system diagram and its attitude to the $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ system] // *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1957. **114**. № 2. P. 316–319. [In Russian].
12. Breusov O.N., Novoselova A.V., Simanov Yu.P. Termicheskii i rentgenofazovyy analiz sistemy $\text{CsF}-\text{BeF}_2$ i yeye vzaimootnosheniya s sistemami tipa $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}-\text{BeF}_2$ [Thermal and radiophase analysis of the $\text{CsF}-\text{BeF}_2$ system and its relationship with systems like $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}-\text{BeF}_2$] // *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1958. **118**. № 5. P. 935–937. [In Russian].
13. Counts W.E., Roy R., Osborn E.F. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1953. **36**. № 1. P. 12–17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12803.x>
14. Sense K.A., Snyder M.J., Clegg J.W. // *The J. Physical Chemistry*. 1954. **58**. № 3. P. 223–224. <https://doi.org/10.1021/J150513A008>
15. Program ACerS – NIST Phase Equilibria Diagrams. Ver. 3.1.0.
16. Iorish S.V., Yungman V.S. Thermal constants of substances [Electronic resource] / S.V. Iorish, V.S. Yungman // *The Institute of Heat Popiisics of the Extreme States of the RAS of the United Institute of High Temperates of the Russian Academy of Sciences* 2022. 2. Access mode: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
17. Shestak Ya. Teoriya termicheskogo analiza [Theory of thermal analysis]. M.: Mir, 1987. [In Russian].
18. Chuntonov K.A., Sabirzyanov N.A. Klassifikatsiya eksperimental'nykh metodov postroyeniya diagramm sostoyaniy [Classification of experimental methods for constructing phase diagrams] // *Rasplavy*. 1987. **1**. № 3. P. 85–90. [In Russian].
19. Chatterdzhi A.K. Primeneniye metoda Ritvel'da v rentgenofazovom analize klinkera i tsementa [The use of the Riveld method in an X-ray analysis of clinker and cement] // *Tsement i yego primeneniye*. 2015. № 1. P. 32–38. [In Russian].
20. Anosov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza [Fundamentals of physico-chemical analysis]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
21. Zazubin A.I., Kunaev A.M., Evseev Yu.N., Bochkarev B.A. Metallurgiya berilliya (fiziko-himicheskie issledovaniya) [Metallurgy of Beryllium (physico-chemical studies)]. Alma-Ata: Nauka KazSSR. 1980. [In Russian].
22. Novoselova A.V., Simonov Yu.P. Stroyeniye i prevrashcheniye fluoridnykh soyedineniy berilliya [The structure and transformation of fluoride compounds of beryllium] // *Uch. zapiski MGU*. 1955. **174**. P. 7–16. [In Russian].
23. Novoselova A.V. Issledovaniye kvartsepodobnogo fluoristogo berilliya [The study of quartz-like fluoride beryllium] // *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1956. **1**. № 12. P. 2670–2675. [In Russian].
24. Novoselova A. V. Ftoristyy berilliy i fluorberillaty [Fluoride beryllium and fluoroberyllates] // *Uspekhi khimii*. 1959. **28**. № 1. P. 33–43. [In Russian].
25. Rebrin O.I., Shcherbakov R.Yu., Nichkov I.F. Predstavleniye svedeniy o plavkosti solevykh smesey khloridov berilliya i shchelochnykh metallov v vide polinomov [Presentation of information about the smoothness of salt mixtures of beryllium chloride and alkaline metals in the form of polynomas] // *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1998. **47**. № 7. P. 1211–1213. [In Russian].

УДК 620.143

КОРРОЗИЯ СПЛАВА HASTELLOY C2000 В РАСПЛАВЕ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩЕМ Li_2O

© 2022 г. Е. В. Никитина^а, *, Э. А. Карфидов^а, Ю. П. Зайков^а, К. Е. Селиверстов^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

В большинстве высокотемпературных технологий с использованием расплавленных солей, применяются сплавы, содержащие высокие концентрации хрома, кремния или алюминия, поскольку эти элементы легко образуют пассивные оксидные пленки. Однако в расплавленных галогенидных солях эти оксиды либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. В связи с этим, были проведены эксперименты по определению скорости коррозии сплава Hastelloy C2000 с различной концентрацией O^{2-} (путем добавления в расплав оксида лития в диапазоне концентраций от 0 до 5 мас. %) во фторидном расплаве. Установлено образование защитного кислородосодержащего слоя толщиной 10 мкм. Происходит снижение скорости коррозии на порядок при концентрации анионов кислорода в расплаве от 0.14 до 0.28 мас. %, что может свидетельствовать об обнаружении явления высокотемпературной пассивации материала за счет модифицирования состава фторидного расплава и снижения его коррозионной активности. Кроме того, для сплава Hastelloy C2000 уменьшается глубина коррозионных поражений во фторидных расплавах при введении в расплав оксида лития за счет образования на поверхности кислородосодержащих соединений достаточной толщины.

Ключевые слова: коррозия, кандидатные материалы для ЖСР, расплав галогенидов щелочных металлов, высокотемпературное пассивирование, оксиды шпинельного типа

DOI: 10.31857/S0235010622060093

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные фторидные соли обладают свойствами, которые позволяют их использовать в качестве солевых растворителей в жидкосолевом реакторе-сжигателе (ЖСР-С) [1–5].

Несмотря на то, что фториды щелочных металлов являются одними из самых агрессивных солей с точки зрения деградации конструкционного материала, применяемого в реакторостроении, именно эти солевые расплавы обладают огромными преимуществами из-за высокой теплопроводности, низкой вязкости, высоких температур кипения, наибольшей теплоемкости на единицу объема и нечувствительности к излучению.

Большие преимущества конструкции реакторных систем IV поколения с расплавленными солями заключаются в эффективном использовании топлива, минимальном количестве радиоактивных отходов и экономичном использовании при безопасной и экологически чистой эксплуатации [6–8]. Расплавленные соли можно использовать в качестве теплоносителя реактора или передаточной среды в высокотемпературных технологических тепловых контурах (от ядерных реакторов до производства водорода), однако серьезнейшей проблемой является коррозия металлических материалов [9–11].

Попытки снизить скорость коррозии в расплавленных солевых системах сталкиваются с серьезными подчас непреодолимыми ограничениями. В большинстве высокотемпературных технологий, где используются расплавленные соли вообще, традиционно используются сплавы, содержащие высокие концентрации хрома, кремния или алюминия, поскольку эти элементы легко образуют пассивные оксидные пленки, которые, по всей вероятности, замедляют перенос частиц между металлом и окружающей средой, препятствуя дальнейшей коррозии [12, 13]. Однако в расплавленных галогенидных солях эти оксиды либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. Следовательно, разрушение в значительной степени зависит от межфазных реакций между расплавленной солью и поверхностью чистого металла. Другими словами, механизм коррозии в расплавленных солях намного сложнее, чем в водных средах; образование пассивирующего оксидного слоя на коррозионнотойких сплавах становится термодинамически невозможным, в связи с чем, использование многих коррозионнотойких сплавов ограничено [14, 15].

Вопреки имеющемуся устоявшемуся мнению о нестойкости оксидного слоя в расплаве галогенидов, в частности фторидов, опубликован ряд работ, в которых есть сведения о значительном повышении стойкости конструкционного материала за счет образования на поверхности оксидного слоя шпинельного типа, тормозящего протекание коррозионного процесса.

Ранее защитное покрытие было нанесено в карбонатном расплаве на подложки из сплава Hastelloy C2000, наиболее оптимальный состав реакционной среды для создания оксидного покрытия нестехиометрического состава, хорошо сцепленного с основой – эвтектический расплав $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$. Подобные покрытия были получены посредством 4-х часовой выдержки образцов при температуре 550°C.

Однако такие покрытия могли бы быть использованы как защитные во фторидных расплавах с составами, подходящими для ЖСР, только при условии их изотермического переноса из одного расплава в другой, что не является технологичным. Основываясь на исследованных процессах взаимодействия кандидатных материалов с кислородсодержащими соединениями в расплавленных солях, нами была исследована возможность образования пассивирующего слоя на поверхности кандидатных материалов для ЖСР непосредственно во время коррозионной выдержки в расплаве FLiNaK посредством задания определенной концентрации от 0 до 1.1 мас. % ионов O^{2-} (в виде Li_2O). Данные эксперименты по формированию оксидного покрытия на сплаве Hastelloy C2000 непосредственно во фторидном расплаве показали, что при концентрации от 0.14 до 0.28 мас. % O^{2-} образцы обладают феноменальной коррозионной стойкостью. Таким образом, возможен процесс образования в расплаве фторидов щелочных металлов защитного оксидного слоя, являющегося результатом взаимодействия продуктов коррозии электроотрицательных компонентов стали и анионов кислорода.

На основании полученных электрохимических и коррозионных данных были проведены эксперименты на сплаве Hastelloy C2000 с различной концентрацией O^{2-} во фторидном расплаве с определением возможности образования защитного шпинельного типа уже при бестоковой (коррозионной) выдержке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены в расплаве FLiNaK с добавкой высокочистого оксида лития с концентрацией до 1.1 мас. % по аниону O^{2-} . Исследования проводились в перчаточном боксе, в котором непрерывно поддерживалась инертная атмосфера аргона. В качестве исследуемого материала служила сталь 12X18H10T. Эксперименты проводились в параллели по 3 образца при температуре 550°C и времени выдержки 24 ч.

Эвтектический расплав $LiF-NaF-KF$ (46.5–11.5–42 мол. %) был приготовлен из индивидуальных солей NaF, LiF и $KF \cdot HF$ марок “х. ч.”, подробная методика представлена в работе [16].

Оксид лития синтезировали термическим разложением безводного гидроксида лития под вакуумом. Моногидрат гидроксида лития марки “х. ч.” (ТУ 6-09-3763-85)

Таблица 1. Элементный состав исходного FLiNaK и Li₂O

Элемент, мас. %	Исходный компонент	
	FLiNaK	Li ₂ O
Ti	0.0027	0.0007
Cr	0.0010	0.0011
Fe	0.0032	0.0120
Ni	0.0042	0.0014
Mn	0.0003	<0.0001
Ca	0.0040	0.0130
Co	0.0002	<0.0001
Cu	0.0018	0.0004
V	<0.0001	<0.0001
Zr	<0.0001	<0.0001
Mg	0.0083	0.0047

обезвоживали под вакуумом при температуре 300°C. Безводный LiOH помещали в тигель из оксида магния, тигель устанавливали в герметичную кварцевую пробирку и проводили разложение при температуре 450°C под вакуумом до прекращения выделения воды. После прекращения выделения воды температуру увеличивали до 800°C и обрабатывали синтезированный Li₂O водородом для разложения карбоната лития. Синтезированный оксид лития представлял из себя белый порошок с массовой долей оксида лития 99.0% и содержанием Li₂CO₃ не более 0.5 мас. %.

Образцы солевых плавов, отобранных в процессе эксперимента, а также исходную солевую композицию FLiNaK и синтезированный Li₂O анализировали на содержание примесей с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexIon 2000 (Perkin Elmer, США). Результаты анализа исходного FLiNaK и Li₂O приведены в табл. 1.

В качестве исследуемых образцов использовался сплав Hastelloy C2000 (59Ni–23Cr–16Mo мас. %). Перед испытанием образцы шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости, обезжиривали и сушили. После чего производили замеры габаритных размеров и массы на аналитических весах с погрешностью 0.00001 г, для составления материального баланса.

Для фиксирования количества анионов кислорода в расплаве FLiNaK осуществлялась электрохимическая диагностика расплава с помощью метода вольтамперной развертки в анодную область. В качестве измерительного устройства использовали потенциостат AutoLAB PGSTAT 302 N. Рабочий электрод — золотая проволока. В качестве электродами сравнения и вспомогательного были использованы молибденовые стержни. Скорость развертки 0.5 В/с. Полученные вольтамперные зависимости представлены на рис. 1.

По полученным вольтамперным зависимостям наблюдается четкая закономерность возрастания силы тока с увеличением концентрации оксида лития в расплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 представлен внешний вид исследуемых образцов, а также отвердевшего расплава.

На рис. 4 представлена скорость коррозии в зависимости от концентрации добавки оксида лития в расплаве FLiNaK.

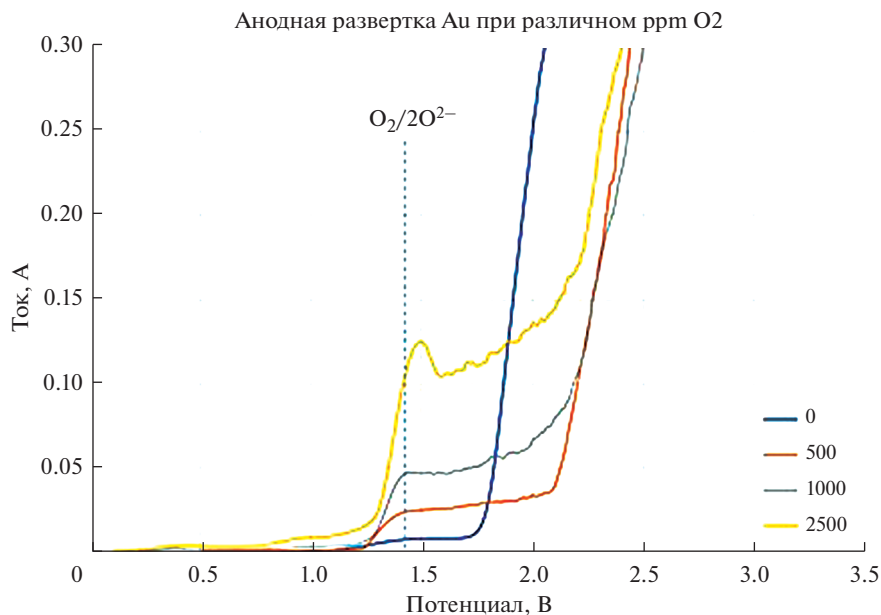


Рис. 1. Содержание кислорода, определенное с помощью золотого электрода.

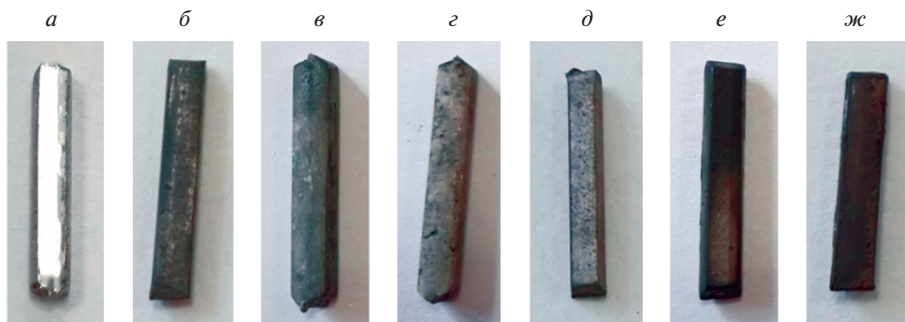


Рис. 2. Внешний вид исследуемых образцов. *a* – Исходный образец; образцы, выдержанные в расплаве FLiNaK при концентрации O^{2-} , ppm: *б* – 0, *в* – 700, *г* – 1400, *д* – 2800, *ж* – 5600, *з* – 11200.

На рис. 5 представлена селективность перехода компонентов сплава в расплав в зависимости от концентрации добавки оксида лития, полученные с помощью элементного анализа отвердевшего расплава после эксперимента.

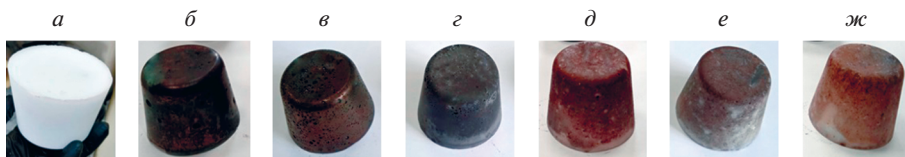


Рис. 3. Внешний вид расплава после коррозионных испытаний. *a* – Исходный образец; образцы, выдержанные в расплаве FLiNaK при концентрации O^{2-} , ppm: *б* – 0, *в* – 700, *г* – 1400, *д* – 2800, *ж* – 5600, *з* – 11200.

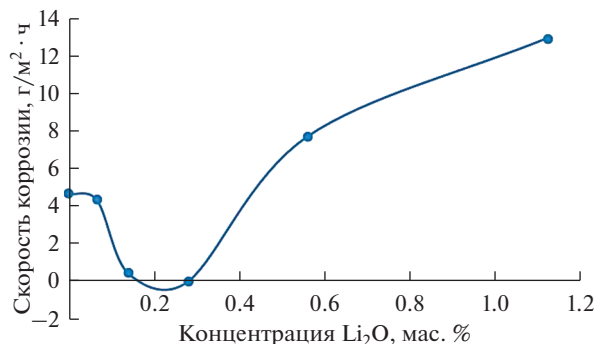


Рис. 4. Скорость коррозии сплава Hastelloy C2000 в зависимости от концентрации оксида лития в расплаве по данным гравиметрического анализа.

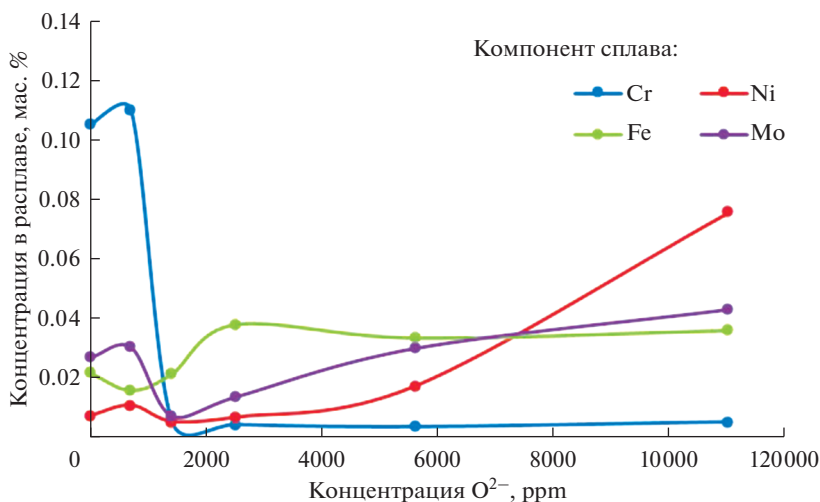


Рис. 5. Селективность перехода компонентов сплава Hastelloy C2000 в расплав в зависимости от концентрации добавки оксида лития в FLiNaK по данным элементного анализа.

На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности и шлифов поперечного сечения исследуемых образцов сплава Hastelloy C2000 выдержанного в расплаве FLiNaK, содержащем различные концентрации Li_2O .

По данным элементного (рис. 4) и МРСА (рис. 5) анализа можно отметить, что при концентрации выше 700 ppm по O^{2-} наблюдается значительное снижение выхода хрома в расплав, за счет того, что данный компонент стали задерживается в оксидном поверхностном слое.

ВЫВОДЫ

Были проведены эксперименты по определению скорости коррозии сплава Hastelloy C2000 с различной концентрацией O^{2-} (путем добавления в расплав оксида лития в диапазоне концентраций от 0 до 1.1 мас. %) в расплаве фторидов лития, натрия, калия. На основании полученных электрохимических и коррозионных данных установлено образование защитного слоя шпинельного типа толщиной 1 мкм.

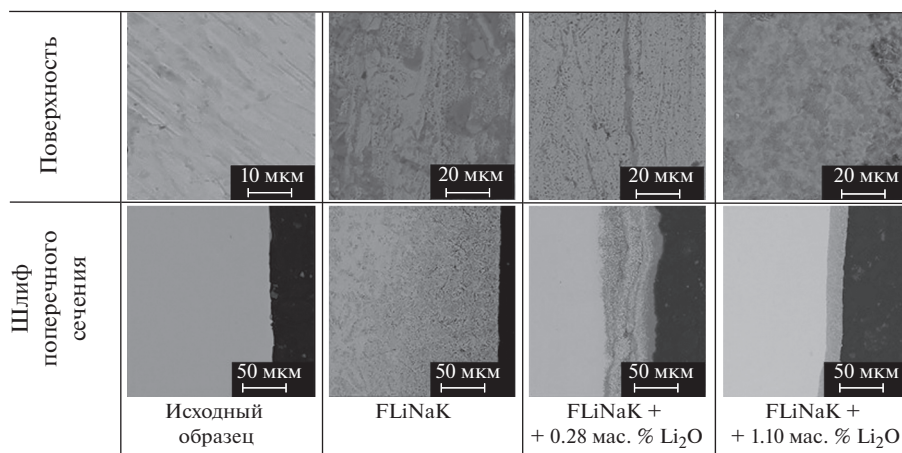


Рис. 6. Элементное картирование шлифа поперечного сечения исследуемых образцов сплава Hastelloy C2000 выдержанного в расплаве FLiNaK, при различной концентрации Li_2O .

При увеличении концентрации анионов кислорода в расплаве от 0.14 до 0.28 мас. % происходит снижение скорости коррозии сплава на порядок, что может свидетельствовать об обнаружении явления высокотемпературной пассивации материала за счет модифицирования состава фторидного расплава и снижения его коррозионной активности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Росатом № 20-21-00022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // *Расплавы*. 2000. № 2. С. 59–65.
2. LeBlanc D. // *Nucl. Eng. Des.* 2010. **240**. P. 1644–1656.
<https://doi.org/10.101j.nucengdes.2009.12.033>
3. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. P. 30–37.
4. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. *PAM Review*. 2019.
5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. P. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O., Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // *Prog. Nucl. Energy*. 2014. **77**. P. 308–319.
7. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Ядерные реакторы. Ч. 3. Материалы для ядерных реакторов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
9. Менли В., Кубс Д., де Ван Д, Дуглас Д., Инуи Х., Пэтриарка П., Роч Т., Скотт Д. Металлургические проблемы, связанные с использованием расплавленных систем фторидов // *Ядерное горючее и реакторные материалы*. 1959. С. 36–52.
10. Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P. Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.
11. Игнатьев В.В., Крюков О.В., Хаперская А.В. и др. Жидкосольевой реактор для замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // *Атомная энергия*. 2018. **125**. № 5. С. 251–255.
12. Young D.J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier Science, 2016.
13. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Material Science*. 2018. **97**. P. 448–487.

14. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. **13**. P. 4891–4900.
15. DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
16. Karfidov E., Nikitina E., Erzhakov M. and other // Materials. 2022. **15**. № 3. P. 761. <https://doi.org/10.3390/ma15030761>
17. Janz G.J. // Molten Salts Handbook. 1967. P. 383–387. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>
18. Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chem. 2009. **130**. P. 67–73.
19. Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // J. Nucl. Eng. Radiat. Sci. 2015. **1**. № 4. P. 041010. <https://doi.org/10.1115/1.4030963>
20. Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. **46**. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/J.jnucmat.2015.03.004>
21. Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // Corrosion Sci. 2016. **109**. P. 62–67. <https://doi.org/10.1016/J.corsci.2016.03.029>
22. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel–molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
23. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // Met. Sci. Heat Treat. 1985. **27**. № 3–4. P. 184–188.
24. Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // J. Nucl. Mater. 2013. **441**. P. 583–591.
25. Delepech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // Mater. Today. 2010. **13**. № 12. P. 34–41.
26. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // J. Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523–535.

CORROSION OF HASTELLOY C2000 ALLOY IN A FLUORIDE MELT OF ALKALI METALS WITH Li₂O CONTENT

E. V. Nikitina¹, E. A. Karfidov¹, Yu. P. Zaikov¹, K. E. Seliverstov¹

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

Even though alkali metal fluorides are among the most aggressive salts in terms of degradation of structural material used in reactor engineering, these salt melts have huge advantages due to high thermal conductivity, low viscosity, high boiling points, the highest heat capacity per unit volume and insensitivity to radiation. In most high-temperature technologies using molten salts, alloys containing high concentrations of chromium, silicon or aluminum are used, since these elements easily form passive oxide films. However, in molten halide salts, these oxides either do not form or are unstable due to the very low oxygen activity in the molten salts. In this regard, experiments were carried out to determine the corrosion rate of the Hastelloy C2000 alloy with different concentrations of O^{2–} (by adding lithium oxide to the melt in the concentration range from 0 to 5 wt %) in a fluoride melt. The formation of a protective oxygen-containing layer with a thickness of 10 microns has been established. The corrosion rate decreases by an order of magnitude at the concentration of oxygen anions in the melt from 0.14 to 0.28 wt %, which may indicate the detection of the phenomenon of high-temperature passivation of the material due to modification of the composition of the fluoride melt and reduction of its corrosion activity. In addition, for the Hastelloy C2000 alloy, the depth of corrosion damage in fluoride melts decreases when lithium oxide is introduced into the melt due to the formation of oxygen-containing compounds of sufficient thickness on the surface.

Keywords: corrosion, candidate materials for LSR, alkali metal halide melt, high-temperature passivation, spinel-type oxides

REFERENCES

1. Komarov V.E., Smolensky V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavov soley v radio-khimicheskikh tekhnologiyakh [Prospects for the use of salt melts in radiochemical technologies] // Rasplav. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].
2. LeBlanc D. // Nucl. Eng. Des. 2010. **240**. P. 1644–1656.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>.
3. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // J. Fluorine Chemistry. 2009. **130**. P. 30–37.
4. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. PAM Review. 2019.
5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fuelled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. **146**. P. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O., Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // Prog. Nucl. Energy. 2014. **77**. P. 308–319.
7. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Yadernyye reaktory. Ch. 3. Materialy dlya yadernykh reaktorov [Nuclear reactors. Part 3. Materials for nuclear reactors]. M.: Izd-vo inostrannoy literatury. 1956. [In Russian].
9. Manly V., Kubs D., de Van D., Douglas D., Inui H., Patriarca P., Roch T., Scott D. Metallurgicheskiye problemy, svyazannyye s ispol'zovaniyem rasplavlennyykh sistem fluoridov [Metallurgical problems associated with the use of molten fluoride systems] // Yadernoye goryucheye i reaktornyye materialy. 1959. P. 36–52. [In Russian].
10. Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P., Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.
11. Ignatiev V.V., Kryukov O.V., Khaperskaya A.V. Zhidkosolevoy reaktor dlya zamykaniya yadernogo toplivnogo tsikla po vsem aktinoidam [Liquid-salt reactor for closing the nuclear fuel cycle for all actinides] // Atomnaya Energiya. 2018. **125**. № 5. P. 251–255. [In Russian].
12. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier Science, 2016.
13. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Material Science. 2018. **97**. P. 448–487.
14. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. **13**. P. 4891–4900.
15. DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
16. Karfidov E., Nikitina E., Erzhentkov M. and other // Materials. 2022. **15**. № 3. P. 761.
<https://doi.org/10.3390/ma15030761>
17. Janz G.J. // Molten Salts Handbook. 1967. P. 383–387.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>
18. Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chem. 2009. **130**. P. 67–73.
19. Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // J. Nucl. Eng. Radiat. Sci. 2015. **1**. № 4. P. 041010.
<https://doi.org/10.1115/1.4030963>
20. Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. **46**. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/J.jnucmat.2015.03.004>
21. Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // Corrosion Sci. 2016. **109**. P. 62–67.
<https://doi.org/10.1016/J.corsci.2016.03.029>
22. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel–molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
23. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // Met. Sci. Heat Treat. 1985. **27**. № 3–4. P. 184–188.
24. Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // J. Nucl. Mater. 2013. **441**. P. 583–591.
25. Delpech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // Mater. Today. 2010. **13**. № 12. P. 34–41.
26. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // J. Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523–535.

УДК 544.32

**ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ
ИОНОВ La^{3+} И Ni^{2+} В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ПРИ 973 К**© 2022 г. Х. Б. Кушхов^а, *, М. К. Виндижева^а, Р. А. Мукожева^а, Ф. А. Кишева^а^аКабардино-балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

Методами циклической хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения) исследовано совместное электровосстановление ионов лантана и никеля на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия при температуре 973 К. Показано, что из расплавленной системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3$ металлический лантан на инертном вольфрамовом электроде выделяется при потенциалах $-2.1\ldots-2.2$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения в одну трехэлектронную стадию, контролируемой стадией массопереноса при скоростях поляризации меньших 0.1 В/с. При более высоких скоростях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда. При совместном содержании ионов лантана и никеля в эквимольном расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при 973 К на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов никеля при потенциалах $0.0\ldots-0.1$ В, ионов лантана при потенциалах $-1.85\ldots-1.9$ В. Помимо этих волн на вольтамперной зависимости имеются две волны восстановления при потенциалах $-1.5\ldots-1.6$ и $-1.75\ldots-1.8$ В. Появление последних двух волн связано с восстановлением ионов лантана с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля, с образованием интерметаллических фаз лантана и никеля различного состава La_xNi_y : $x\text{LaCl}_6^{3-} + y\text{Ni} \rightarrow \text{La}_x\text{Ni}_y + 6x\text{Cl}^-$. На волне при потенциалах $-1.85\ldots-1.9$ В имеет место электровосстановление хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} на интерметаллиде La_xNi_y с образованием фаз интерметаллида с более высоким содержанием лантана за счет взаимодействия интерметаллида La_xNi_y с металлическим лантаном: $\text{La}_x\text{Ni}_y + z\text{La} \rightarrow \text{La}_{x+z}\text{Ni}_y$. На $(E-t)$ зависимостях хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения) выявлены плато задержки потенциала, соответствующие растворению отдельных фаз интерметаллидов лантана и никеля. На основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей расплавленной системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3-\text{NiCl}_2$ и $(E-t)$ зависимостей, полученных прямым хронопотенциометрическим методом и хронопотенциометрией разомкнутой цепи можно сделать заключение, что электрохимический синтез интерметаллидов лантана с никелем возможно реализовать только в кинетическом режиме, а именно электровосстановлением ионов LaCl_6^{3-} на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлическом никеле, с образованием в результате реакционной диффузии фаз интерметаллидов La_xNi_y .

Ключевые слова: хлорид лантана, хлорид никеля, совместное электровосстановление, циклическая хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, хронопотенциометрия разомкнутой цепи, хлоридный расплав

DOI: 10.31857/S0235010622060081

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов получения интерметаллических соединений редкоземельных металлов является электролиз расплавленных солей. В этом методе электрохимический синтез осуществляется в результате совместного электровыделения компонентов синтезируемого интерметаллида из ионного расплава на катоде и их последующего взаимодействия на атомарном уровне с образованием нано-, субмикро-, микродисперсных порошков интерметаллидов [1, 2]. В литературе имеется недостаточная информация о процессах получения интерметаллидов лантана и никеля посредством электроосаждения из ионных расплавов. По сравнению с термическим восстановлением электролиз расплавленных солей с преимуществами непрерывности, низкой себестоимости, низкого электропотребления и экономичности является более привлекательным.

Как правило, для электрохимического получения интерметаллических соединений редкоземельных металлов можно использовать два процесса. В первом процессе электроосаждение редкоземельного металла проводят на реакционноспособном катоде с определенной деполаризацией [3, 4]. Так авторами Nagazajon et al [5] было обнаружено, что электровосстановление лантана La(III) на алюминиевом катоде происходит при более высоком анодном потенциале, чем на инертном вольфрамовом электроде, за счет образования интерметаллического соединения $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, интерметаллического соединения диспрозия с железом [6, 7] и диспрозия с никелем [8–12]. Во втором процессе осуществляется совместное электровосстановление ионов редкоземельного металла с ионами металла интерметаллида на инертном электроде. В работе [13] в эвтектическом расплаве KCl-LiCl , содержащем LaCl_3 и AlCl_3 , осуществлено совместное электровосстановление ионов La^{3+} и Al^{3+} и реализован электрохимический синтез интерметаллических соединений AlLa_3 , AlLa , Al_2La , Al_3La , $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. Также в работах [14–18] авторами показана принципиальная возможность электрохимического синтеза интерметаллидов самария, лантана, гольмия, церия с кобальтом и никелем. Позже были проведены исследования по совместному электровосстановлению ионов диспрозия Dy^{3+} с ионами Al^{3+} [19], ионов Ho^{3+} с ионами Al^{3+} [20], ионов Sm^{3+} с ионами Ni^{2+} [21]. Насколько нам известно, совместное электровосстановление ионов лантана и никеля в ионных расплавах в литературных источниках не освещалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрохимическая ячейка и электроды

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Для исключения попадания следов кислорода в атмосферу аргона в электрохимическую ячейку помещали циркониевую стружку в качестве геттера кислорода. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель объемом 30 см^3 . В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{KCl-NaCl} (1 : 1) - \text{AgCl} (2.5\text{ мол. \%})$, помещенный в трубку из оксида циркония (стабилизированного оксидом церия). Катодом служила вольфрамовая проволока диаметром 1.0 мм. На вольфрамовую проволоку одевалась алундовая трубка, обнажающая 40 мм проволоки, а площадь рабочего электрода рассчитывали по глубине погружения в расплав (10–15 мм). Подготовка и сборка ячейки осуществлялась в атмосфере очищенного аргона в перчаточном боксе mBraun Labstar 25 (Германия). Для создания рабочей температуры 973 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом которой служили силитовые стрижки. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного регулятора ОВЕН-ТРМ-1 (Россия), используя хромель-алюмелевую термопару (точность поддержания температуры 1°C). Дополнительно темпера-

туру расплава контролировали хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в алюмооксидную гильзу, опущенную в исследуемый расплав. Циклические хроновольтамперограммы, хронопотенциограммы и измерения потенциала разомкнутой цепи были получены с использованием электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 фирмы Ecochemie (Нидерланды), оснащенного интерфейсом IF-030. Вольтамперограммы обрабатывались с помощью программного обеспечения GPES 4.9. Для определения фазового состава катодных осадков использовали рентгеновский дифрактометр D2 PHAZER (Bruker, Германия).

Приготовление электролита

В качестве фонового электролита был выбран эквимольный расплав KCl-NaCl . Для его приготовления использовали KCl , NaCl марки “ос. ч.”. Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном сушильном шкафу в течении 10 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течении 5 ч при температуре 450°C . В качестве источника ионов лантана и никеля использовали ультрасухие соли LaCl_3 , NiCl_2 марки “ос. ч.”, компания “Химкрафт” (Россия, Калининград).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изучение совместного электровосстановления ионов La^{3+} и Ni^{2+} в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 K

В работе [22] авторами изучено электровосстановление ионов лантана в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 K на активных электродных материалах (Ag , Pt). На этих электродах имеет место сплавообразование материала электрода с выделяющимся металлическим лантаном и образование интерметаллида лантана с серебром и платиной.

Для исключения сплавообразования металлического лантана с материалом электрода, а также факторов, обусловленных проведением экспериментов в различных условиях и использованием различных электродных материалов в качестве катода и электрода сравнения, мы сочли необходимым воспроизвести наши эксперименты по электровосстановлению ионов лантана и никеля по отдельности на фоне эквимольного расплава KCl-NaCl , а затем при тех же условиях изучили их совместное электровосстановление.

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы эквимольного расплава KCl-NaCl , содержащего $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ LaCl_3 на вольфрамовом электроде. Из расплавленной системы KCl-NaCl-LaCl_3 металлический лантан на инертном вольфрамовом электроде выделяется при потенциалах положительнее потенциалов разложения фонового электролита в одну трехэлектронную стадию $\text{LaCl}_6^{3-} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{La}^0 + 6\text{Cl}^-$.

При скоростях развертки потенциала до 0.1 В/с электродный процесс контролируется стадией массопереноса, а при более высоких скоростях развертки потенциала сказывается замедленность стадии переноса заряда.

На рис. 2 представлена хронопотенциограмма расплава KCl-NaCl , содержащего $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ LaCl_3 на вольфрамовом электроде. Близость потенциала восстановления хлоридных комплексов лантана к потенциалу разложения фонового электролита KCl-NaCl не позволяет четко выявить переходное время на хронопотенциометрической кривой.

Однако на кривых включения и выключения (хронопотенциометрия разомкнутой цепи, рис. 3) наблюдается задержка потенциала (плато потенциала), соответствующая потенциалу растворения металлического лантана. Затем потенциал электрода резко смещается к значению стационарного потенциала вольфрамового электрода относи-

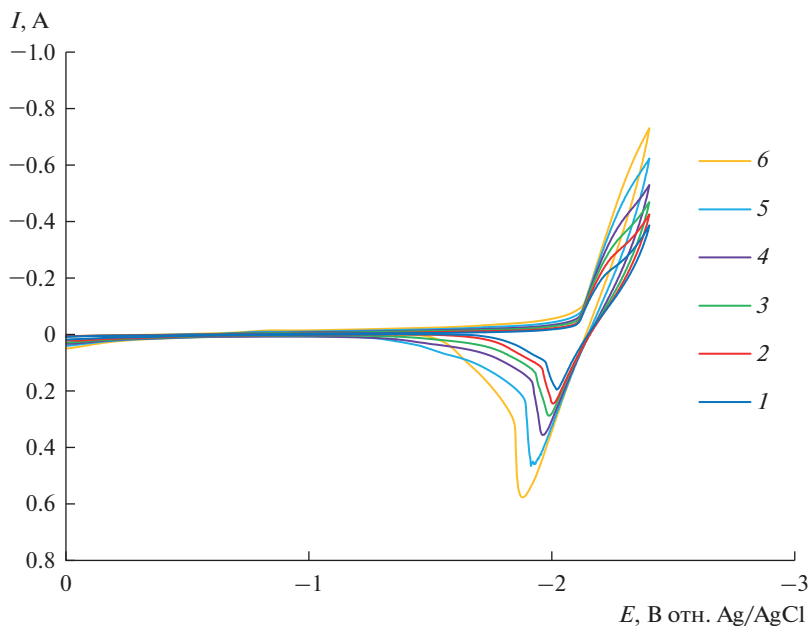


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl-LaCl_3 на вольфрамовом электроде при различных скоростях поляризации V , В/с: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1.0; 6 – 2.0. $C(\text{LaCl}_3) = 3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 973$ К, $S_{\text{катода}} = 0.315$ см².

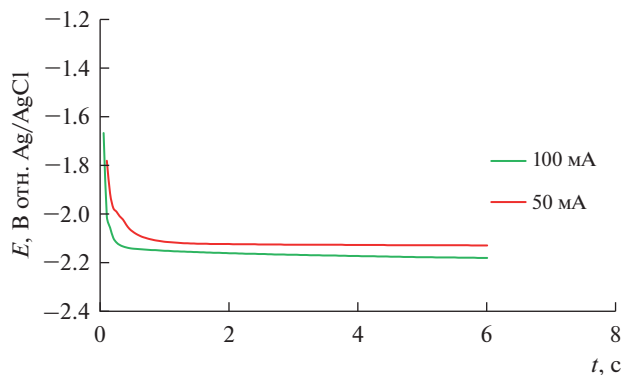


Рис. 2. Хронопотенциограмма расплава KCl-NaCl-LaCl_3 ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на вольфрамовом электроде. $T = 973$ К, $S_{\text{катода}} = 0.315$ см².

тельно хлорсеребряного электрода сравнения. При этом длительность плато потенциала (время задержки потенциала) на кривых выключения зависит от продолжительности гальваностатического импульса поляризации.

Согласно результатам исследований авторов [23] электровосстановление ионов Ni^{2+} на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl происходит в об-

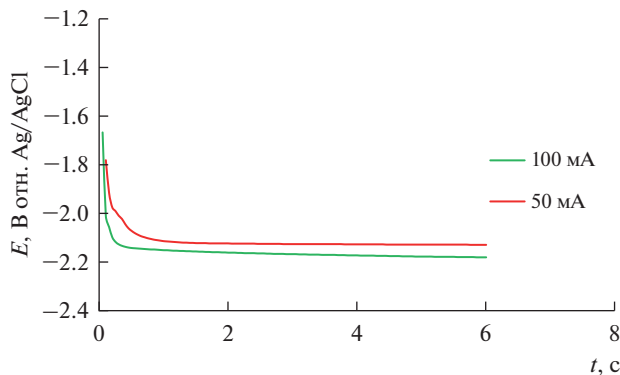


Рис. 3. Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплаве KCl-NaCl-LaCl_3 ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³). $T = 973$ К, $S_{\text{катода}} = 0.315$ см².

ласти потенциалов $-0.05 \dots -0.01$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения в одну двухэлектронную стадию: $\text{NiCl}_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}^0 + 4\text{Cl}^-$, что хорошо согласуется и с результатами ранее опубликованных работ [24, 25].

Из фазовой диаграммы двойной металлической системы La-Ni [26] следует, что лантан с никелем образует ряд интерметаллических соединений La_3Ni , La_7Ni_3 , LaNi , La_2Ni_3 , LaNi_2 , LaNi_3 , La_2Ni_7 , $\text{La}_{17}\text{Ni}_4$, LaNi_5 . Из всех фаз конгруэнтно плавящимися соединениями являются La_3Ni , La_7Ni_3 , LaNi , LaNi_5 , остальные фазы являются инконгруэнтно плавящимися соединениями, образующимися по различным перитектическим реакциям.

С целью определения возможности совместного электровосстановления ионов лантана и никеля нами проведены вольтамперные измерения эквимольного расплава KCl-NaCl , содержащего ионы лантана и никеля. Электрохимические измерения были проведены в различных вариантах. В первом варианте в эквимольный расплав KCl-NaCl добавляли определенное количество хлорида никеля и регистрировали вольтамперные зависимости процесса электровосстановления ионов никеля Ni^{2+} . Затем в этот расплав добавляли хлорид лантана LaCl_3 и снимали вольтамперную зависимость расплава при их совместном содержании в фоновом электролите KCl-NaCl (1 : 1). Во втором варианте вольтамперные измерения проводили в обратной последовательности. По третьему варианту для приготовления рабочего электролита в сухом боксе взвешивали расчетные количества необходимых прекурсоров — фоновое электролита KCl-NaCl , хлорида лантана и никеля, смешивали их в сухом виде, засыпали в стеклогуглеродный тигель и при постоянном повышении температуры расплавляли в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона, доводили температуру до 973 К. Проведенные эксперименты показали, что последовательность приготовления рабочего электролита не влияет на характер вольтамперных зависимостей процессов совместного электровосстановления ионов лантана и никеля и поэтому, в основном, эксперименты проводили по третьему варианту.

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы процесса совместного электровосстановления хлоридных комплексов лантана и никеля. При совместном содержании ионов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 К на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов никеля (волна E) при потенциалах $-0.0 \dots -0.1$ В, а также ионов лантана (волна B) при потенциалах

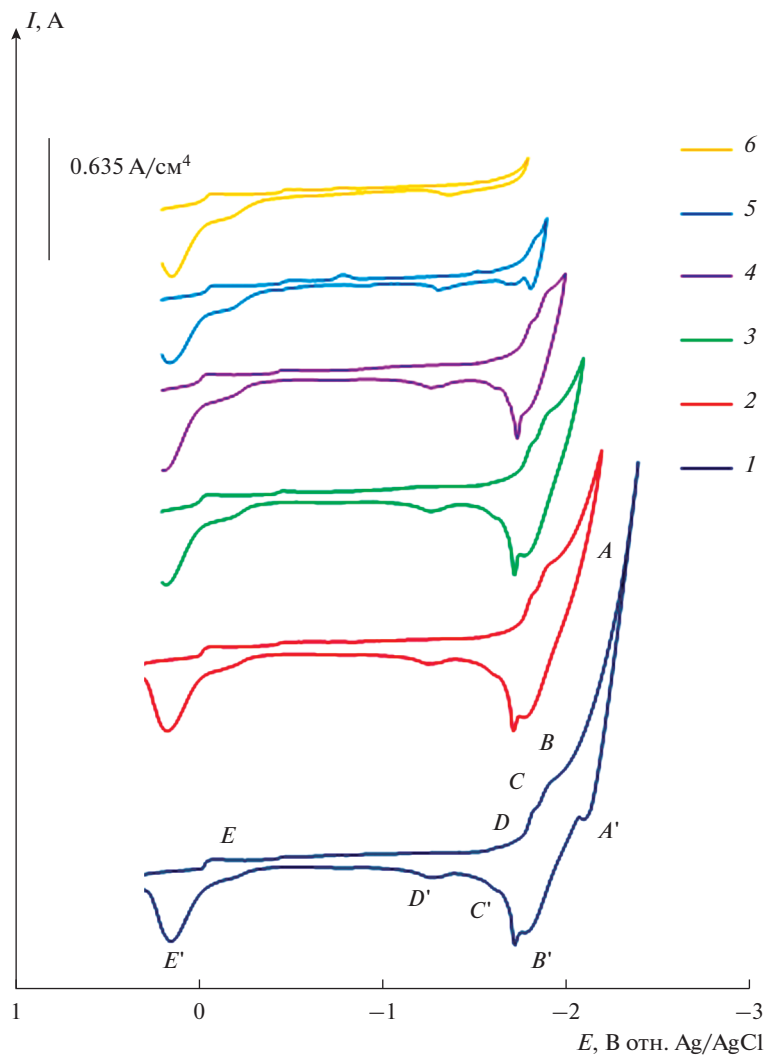


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов лантана и никеля на вольфрамовом электроде (относительно Ag/AgCl) в эквимольном расплаве KCl–NaCl при различных потенциалах возврата, В: 1 – –2.4; 2 – –2.2; 3 – –2.1; 4 – –2.0; 5 – –1.9; 6 – –1.8. Скорость поляризации 0.2 В/с, $C(\text{LaCl}_3) = 3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(\text{NiCl}_2) = 0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 973$ К, $S_{\text{катода}} = 0.315$ см².

–1.85...–1.9 В. Помимо этих волн на вольтамперной кривой имеются две волны восстановления волна *C* при потенциале –1.75...–1.8 В и нечетко выраженная волна *D* при потенциалах –1.5...–1.6 В. Волна *B* соответствует процессу выделения чистого металлического лантана (рис. 1). Появление волн *D* и *C* на вольтамперной зависимости мы связываем с электровосстановлением ионов лантана с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля (волна *E*). На этих волнах происходит образование интерметаллических фаз лантана и никеля различного фазового состава La_xNi_y . На волне *A* имеет место выделение щелочного металла. На анодной ветви циклической вольтамперограммы (рис. 4) также наблюда-

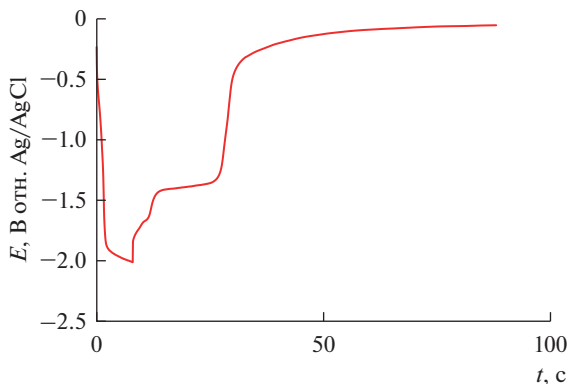
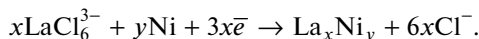


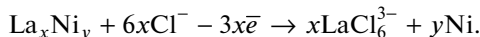
Рис. 5. Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3$ ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³)- NiCl_2 ($0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), ток поляризации -0.2 А, продолжительность поляризации 8 с. $T = 973$ К, $S = 0.315$ см².

ется 5 волн A' , B' , C' , D' , E' . Соответствие катодных волн восстановления и анодных волн электроокисления продуктов катодного цикла нами подтверждены снятием вольтамперных кривых до различных потенциалов возврата, соответствующих завершению каждой волны восстановления (рис. 4, кривые 1–6).

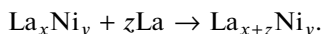
Как отмечено выше на волнах D и C происходит электровосстановление ионов LaCl_6^{3-} на вольфрамовом электроде, покрытом никелем с определенной деполяризацией с образованием интерметаллидов лантана с никелем состава La_xNi_y .



Соответствующая волна $D'C'$ в анодной части циклической вольтамперограммы связана с анодным растворением более электроотрицательного элемента лантана из интерметаллидов различного состава



Появление волны B на хроновольтамперограмме связываем с электровосстановлением хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} на интерметаллиде La_xNi_y с образованием металлического лантана. При этом не исключаем возможность образования фаз интерметаллида с более высоким содержанием лантана за счет взаимодействия интерметаллида La_xNi_y с металлическим лантаном



На волне B' имеет место электроокисление металлического лантана из фазы интерметаллида с образованием хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} .

На $(E-t)$ зависимостях хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения, рис. 5) наблюдается плато задержки потенциала. При отключении гальваностатического импульса тока 0.2 А (кривая 1) продолжительностью 8 с. потенциал с -2.0 В падает мгновенно до -1.8 В, соответствующий потенциалу электроокисления металлического лантана из фазы интерметаллида с наибольшим содержанием лантана. Затем скорость падения потенциала замедляется до $\sim -1.65 \dots -1.7$ В, причем в этом интервале потенциала наблюдается тенденция раздвоения. После достижения по-

тенциала $-1.65...-1.7$ В опять наблюдается резкое падение потенциала до $-1.5...-1.45$ В. В этой области происходит растворение металлического лантана из фазы интерметаллида с меньшим содержанием лантана. В течение $10-15$ с значение потенциала электрода остается постоянным, а затем за короткий промежуток времени смещается к стационарному потенциалу вольфрамового электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Таким образом на основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей на вольфрамовом электроде в расплавленной смеси $KCl-NaCl-LaCl_3$, $KCl-NaCl-LaCl_3-NiCl_2$ и $(E-t)$ зависимостей, полученных прямым хронопотенциометрическим методом и хронопотенциометрией разомкнутой цепи (кривые включения и выключения), можно сделать заключение, что при потенциалах $-1.5...-1.6$ В происходит электровосстановление ионов $LaCl_6^{3-}$ на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля с образованием в результате реакционной диффузии интерметаллида La_xNi_y .

При гальваностатическом режиме электролиза при плотностях катодного тока меньшей плотности предельного диффузионного тока электровосстановления ионов никеля или потенциостатическом электролизе до потенциалов достижения предельного тока электровосстановления ионов никеля на катоде по данным рентгенофазового анализа выделяется металлическая фаза никеля. В случае электролиза с плотностью катодного тока выше предельного диффузионного тока по ионам никеля и в потенциостатическом режиме при потенциалах соответствующих волн D , C , B на вольтамперограммах наряду с фазами металлического никеля при электролизе образуются фазы интерметаллидов лантана с никелем: La_7Ni_3 , La_2Ni_3 , $LaNi_2$, $LaNi_3$, La_7Ni_{16} , La_2Ni_7 , $LaNi_5$. Чем выше плотность катодного тока или отрицательнее потенциал электролиза, тем содержание металлической фазы никеля в катодном осадке уменьшается и увеличивается содержание фаз интерметаллидов, так и фаз интерметаллидов более богатых лантаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kushkhov Kh. B., Tlenkopachev M.R. Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare-earth metals in ionic melts: Achievements and prospects // *Curr. Top. Electrochem.* 2020. **22**. P. 57–77.
2. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р. Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижение и перспективы // *Журн. общей химии.* 2021. **91**. № 2. С. 301–325.
3. Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А. Получение сплавов – покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве $LiCl-KCl-DyCl_3$ // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2016. **3**. С. 51–57.
4. Ковалевский А.В., Илюшенко Н.Г., Варкин В.Н., Сорокина В.В. Диффузионное насыщение никеля и кобальта цирконием, лантаном и итрием в галогенидных расплавах // *Изв. Вузов. Цветная металлургия.* 1988. № 5. С. 20–22.
5. Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Ye G.-A., Kui-Liu, Zhu L., Zhang M.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in $LiCl-KCl$ eutectic // *Electrochimica Acta.* 2014. **147**. P. 104–113.
6. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Formation of Dy–Fe alloys films by molten salt electrochemical process // *Electrochim. Acta.* 2002. **47**. P. 3533–3539.
7. Guankun L., Yexiang T., Huichan H. Electrochemical investigation on the formation of Dy–Fe alloy in molten chlorides // *J. Rare Earths.* 1997. **4**. P. 271–275.
8. Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. Thermodynamic properties of Dy–Ni intermetallic compounds // *Electrochim. Acta.* 2003. **48**. P. 1403–1408.
9. Konishi H., Nohira T. Morphology control of Dy–Ni alloy films by electrochemical displantation // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. **5**. P. 37–39.
10. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Kinetics of $DyNi_2$ film growth by electrochemical implantation // *Electrochimica Acta.* 2003. **48**. P. 563–568.
11. Konishi H., Usui T., Nohira T. Electrochemical formation of Dy alloy films in a molten $LiCl-KCl-DyCl_3$ system // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. **165**. 012060.

12. Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // *Electrochim. Acta*. 2013. **106**. P. 293–300.
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. Electrochemical behaviour of LaCl₃ at tungsten and aluminium cathodes in LiCl–KCl eutectic melt // *Electrochimica Acta*. 2012. **59**. P. 245–255.
14. Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Р.А., Тленкопачев М.Р., Кушхов Х.Б. Электрохимический синтез интерметаллидов на основе самария и кобальта в ионных расплавах // *Перспектив. матер.* 2010. **9**. С. 255–257.
15. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н. Электрохимический синтез дисперсных порошков боридных фаз лантана из галогенидных расплавов // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. **2**. Р. 11–16.
16. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х., Кярова З.Х. Исследование механизма электровосстановления ионов церия и фторборат-ионов на вольфрамовом электроде и синтез соединений на их основе в эвтектическом расплаве К, Na, Cs/Cl при 823 K // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2016. **1**. С. 52–59.
17. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction Co(II), Ni(II) and codeposition with La(III) in urea–NaBr melt // *Rare Metals*. 2000. **19**. P. 237–241.
18. Кушхов Х.Б., Карданова Р.А. Электрохимический способ получения наноразмерных порошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах. Патент РФ RU2621508C2.
19. Su L.L., Liu K., Liu Y.L., Wang L., Yuan L.Y., Wang L., Li Z.J., Zhao X.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // *Electrochim. Acta*. 2014. **147**. P. 87–95.
20. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Wang L., Wang L., Li Z.J., Chai Z.F., Shi W.Q. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and Ho₃Al₂ intermetallic compounds in the LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2015. **174**. P. 15–25.
21. Liu Y.-H., Yan Y.-D., Zhang M.-L., Zheng J.-N., Zhao Y., Wang P., Yin T.-Q., Yun Xue Y., Jing X.-Y., Han W. Electrochemical syntheses of Sm–Ni alloy magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Ni(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–NiCl₂ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D672–D681.
22. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К. Механизмы электровосстановления хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов лантана в галогенидных расплавах // *Укр. Хим. Журн.* 2000. **66**. № 5. С. 49–52.
23. Kushkhov Kh., Ali Zh., Khotov A., Kholkina A. Mechanism of Dy³⁺ and Nd³⁺ ions electrochemical coreduction with Ni²⁺, Co²⁺, and Fe³⁺ ions in chloride melts // *Materials*. 2021. **14**. P. 7440.
24. Кушхов Х.Б., Супаташвили Д.Г., Шаповал В.И., Новоселова И.А., Гасвиани Н.А. Совместное электровосстановление молибдат-иона с катионами Ni и Co в хлоридных расплавах // *Электрохимия*. 1990. **26**. № 3. С. 300–304.
25. Sytchov J., Kushkhov H. Voltammetric investigation of the reduction processes of nickel cobalt and iron ions chloride and chlorofluoride melts // *Computer Sci. Conf. Miskolc*. 2000. P. 69.
26. An X.H., Gu Q.F., Zhang J.Y., Chen S.L., Yu X.B., Li Q. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La–Ni and LaNi₅–H systems // *Calphad*. 2013. **40**. P. 48–55.

STUDY OF THE JOINT ELECTROREDUCTION OF La³⁺ AND Ni²⁺ IONS IN EQUIMOLE KCl–NaCl MELT AT 973 K

Kh. B. Kushkhov¹, M. K. Vindizheva¹, R. A. Mukozheva¹, F. A. Kisheva¹

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

Using the methods of cyclic chronovoltammetry, chronopotentiometry, and open-circuit chronopotentiometry (turn-on and turn-off curves), the joint electroreduction of lanthanum and nickel ions on a tungsten electrode in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides at a temperature of 973 K was studied. It was investigated that on an inert tungsten electrode the joint electroreduction is released at potentials of – 2.1...–2.2 V relative to the silver chloride reference electrode. The mechanism of the process in one three-electron stage which controlled by diffusion transfer stage at polarization rates less than 0.1 V/s. At higher polarization rates, the charge transfer stage is slower. With a shared content of lanthanum and nickel ions in an equimolar KCl–NaCl melt at 973 K, the current-voltage dependences show a wave of nickel reduction at potentials of 0.0...–0.1 V, lanthanum ions at potentials of –1.85...–1.9 V. In addition to these waves, there are two recovery waves on the current-voltage dependence at potentials of –1.5...–1.6 V and –1.75...–1.8 V. The appear-

ance of the last two waves is associated with the reduction of lanthanum ions with depolarization on pre-deposited metallic nickel on a tungsten electrode, with further formation of intermetallic phases of lanthanum and nickel La_xNi_y (various compositions):

$x\text{LaCl}_6^{3-} + y\text{Ni} \rightarrow \text{La}_x\text{Ni}_y + 6x\text{Cl}^-$. At a wave at potentials of $-1.85\ldots-1.9$ V, electroreduction of LaCl_6^{3-} (chloride complexes on the La_xNi_y intermetallic compound takes place with the formation of intermetallic phases with a higher content of lanthanum due to the interaction of the La_xNi_y intermetallic compound with metallic lanthanum: $\text{La}_x\text{Ni}_y + z\text{La} \rightarrow \text{La}_{x+z}\text{Ni}_y$. The $(E - t)$ dependences of open circuit chronopotentiometry (on and off curves) revealed potential delay plateaus corresponding to the dissolution of individual phases of lanthanum and nickel intermetallic compounds. Based on the results of the analysis of the cyclic current–voltage dependences of the molten system $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3-\text{NiCl}_2$, $(E - t)$ dependences obtained by the direct chronopotentiometric method and open circuit chronopotentiometry, it can be concluded that the electrochemical synthesis of lanthanum–nickel intermetallides can be realized only in the kinetic mode, namely, electroreduction of LaCl_6^{3-} ions on pre-deposited metallic nickel on a tungsten electrode with the formation of La_xNi_y intermetallic phases as a result of diffusion reaction.

Keywords: lanthanum chloride, nickel chloride, joint electroreduction, cyclic chronovoltammetry, chronopotentiometry, open circuit chronopotentiometry, chloride melt

REFERENCES

1. Kushkhov Kh. B., Tlenkopachev M.R. Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare-earth metals in ionic melts: Achievements and prospects // *Curr. Top. Electrochem.* 2020. **22**. P. 57–77.
2. Kushkhov Kh.B., Tlenkopachev M.R. Elektrokhimicheskiy sintez intermetallicheskikh i tugoplavkikh soedineniy na osnove redkozemel'nykh metallov v ionnykh rasplavakh: dostizheniya i perspektivy [Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare earth metals in ionic melts: achievement and prospects] // *Zhurnal obshchey khimii*. 2021. **91**. № 2. P. 301–325. [In Russian].
3. Kovalevsky A.V., Kondratiev D.A. Polucheniye splavov – pokrytiy na nikel i kopal'te metodom diffuzionnogo nasyshcheniya disproziyem v rasplave $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ [Obtaining alloys – coatings on nickel and cobalt by the method of diffusion saturation with dysprosium in the $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ melt] // *Izv. vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya*. 2016. **3**. P. 51–57. [In Russian].
4. Kovalevsky A.V., Ilyushenko N.G., Varkin V.N., Sorokina V.V. Diffuzionnoye nasyshcheniye nikel'ya i kopal'ta tsirkoniyem, lantanom i itriyem v galogenidnykh rasplavakh [Diffusion saturation of nickel and cobalt with zirconium, lanthanum, and yttrium in halide melts] // *Izv. Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1988. № 5. P. 20–22. [In Russian].
5. Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Ye G.-A., Kui-Liu, Zhu L., Zhang M.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic // *Electrochimica Acta*. 2014. **147**. P. 104–113.
6. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Formation of Dy–Fe alloys films by molten salt electrochemical process // *Electrochim. Acta*. 2002. **47**. P. 3533–3539.
7. Guankun L., Yexiang T., Huichan H. Electrochemical investigation on the formation of Dy–Fe alloy in molten chlorides // *J. Rare Earths*. 1997. **4**. P. 271–275.
8. Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. Thermodynamic properties of Dy–Ni intermetallic compounds // *Electrochim. Acta*. 2003. **48**. P. 1403–1408.
9. Konishi H., Nohira T. Morphology control of Dy–Ni alloy films by electrochemical displantation // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. **5**. P. 37–39.
10. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Kinetics of DyNi_2 film growth by electrochemical implantation // *Electrochimica Acta*. 2003. **48**. P. 563–568.
11. Konishi H., Usui T., Nohira T. Electrochemical formation of Dy alloy films in a molten $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ system // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. **165**. 012060.
12. Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ // *Electrochim. Acta*. 2013. **106**. P. 293–300.
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. Electrochemical behaviour of LaCl_3 at tungsten and aluminium cathodes in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt // *Electrochimica Acta*. 2012. **59**. P. 245–255.

14. Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., R.A., Tlenkopachev M.R., Kushkhov Kh.B. Elektrokhimicheskii sintez intermetallidov na osnove samariya i kobal'ta v ionnykh rasplavakh [Electrochemical synthesis of intermetallic compounds based on samarium and cobalt in ionic melts] // Perspektiv. Mater. 2010. **9**. P. 255–257. [In Russian].
15. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N. Elektrokhimicheskii sintez dispersnykh poroshkov boridnykh faz lantana iz galogenidnykh rasplavov [Electrochemical synthesis of dispersed powders of lanthanum boride phases from halide melts] // Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya. 2014. **2**. P. 11–16. [In Russian].
16. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Abazova A.Kh., Kyarova Z.Kh. Issledovaniye mekhanizma elektrovosstanovleniya ionov tseriya i fluorborat-ionov na vol'framovom elektrode i sintez soyedineniy na ikh osnove v evtekticheskom rasplave K, Na, Cs/Cl pri 823 K [Investigation of the mechanism of electroreduction of cerium ions and fluoroborate ions on a tungsten electrode and the synthesis of compounds based on them in the eutectic melt K, Na, Cs/Cl at 823 K] // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 2016. **1**. P. 52–59. [In Russian].
17. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction Co(II), Ni(II) and codeposition with La(III) in urea-NaBr melt // Rare Metals. 2000. **19**. P. 237–241.
18. Kushkhov Kh.B., Kardanova R.A. Elektrokhimicheskii sposob polucheniya nanorazmernykh poroshkov intermetallidov gol'miya i nikelya v galogenidnykh rasplavakh [Electrochemical method for obtaining nanosized powders of holmium and nickel intermetallic compounds in halide melts]. RF patent RU2621508C2. [In Russian].
19. Su L.L., Liu K., Liu Y.L., Wang L., Yuan L.Y., Wang L., Li Z.J., Zhao X.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 87–95.
20. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Wang L., Wang L., Li Z.J., Chai Z.F., Shi W.Q. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and Ho₃Al₃ intermetallic compounds in the LiCl–KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2015. **174**. P. 15–25.
21. Liu Y.-H., Yan Y.-D., Zhang M.-L., Zheng J.-N., Zhao Y., Wang P., Yin T.-Q., Yun Xue Y., Jing X.-Y., Han W. Electrochemical syntheses of Sm–Ni alloy magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Ni(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–NiCl₂ melt // J. Electrochem. Soc. 2016. **163**. P. D672–D681.
22. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K. Mekhanizmy elektrovosstanovleniya khloridnykh i khloridno-floridnykh kompleksov lantana v galogenidnykh rasplavakh [Mechanisms of electroreduction of chloride and chloride-fluoride complexes of lanthanum in halide melts] // Ukr. Khim. Zhurnal. 2000. **66**. № 5. P. 49–52. [In Russian].
23. Kushkhov Kh., Ali Zh., Khotov A., Kholkina A. Mechanism of Dy³⁺ and Nd³⁺ ions electrochemical coreduction with Ni²⁺, Co²⁺, and Fe³⁺ ions in chloride melts // Materials. 2021. **14**. P. 7440.
24. Kushkhov Kh.B., Supatashvili D.G., Shapoval V.I., Novoselova I.A., Gasviani N.A. Sovmestnoye elektrovosstanovleniye molibdat-iona s kationami Ni i Co v khloridnykh rasplavakh [Joint electroreduction of molybdate ion with Ni and Co cations in chloride melts] // Elektrokimiya. 1990. **26**. № 3. P. 300–304. [In Russian].
25. Sytchov J., Kushkhov H. Voltammetric investigation of the reduction processes of nickel cobalt and iron ions chloride and chlorofluoride melts // Computer Sci. Conf. Miskolc. 2000. P. 69.
26. An X.H., Gu Q.F., Zhang J.Y., Chen S.L., Yu X.B., Li Q. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La–Ni and LaNi₅–H systems // Calphad. 2013. **40**. P. 48–55.

УДК 54.057,54.061

СИНТЕЗ БОРИДА ГАДОЛИНИЯ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНОМ РАСПЛАВЕ

© 2022 г. Д. О. Чухванцев^{а, *}, Н. И. Шуров^а, Е. В. Никитина^{а, b}, Е. С. Филатов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: malogorka@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.06.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Экспериментально доказана возможность синтеза ультрадисперсного порошка гексаборида гадолиния из хлоридно-оксидного расплава путем электрохимического осаждения компонентов на инертном катоде. Ранее подобный синтез боридов осуществляли в хлоридно-фторидном расплаве, а в качестве источника ионов лантана использовали безводные фториды лантаноидов, которые в промышленности получают фторированием оксидов. Технологическими преимуществами нашего расплава являются: исключение промежуточного передела фторирования оксидов; возможность электролиза на воздухе без инертной атмосферы; использование простейшей конструкции электролизера и минимального набора дешевого оборудования. Все это позволит значительно уменьшить себестоимость синтезированных боридов. Все реактивы были заранее подготовлены, хранились до проведения эксперимента в инертном боксе, аттестованы химическим анализом и РФА. Предварительно определены оптимальные параметры процесса синтеза боридов: температура и концентрации оксидов B_2O_3 и Gd_2O_3 ; катодные плотности тока при получении боридов гадолиния. Эксперимент проводили в атмосфере воздуха. Простейшая конструкция электролизера состояла из инертного катода (молибденовая проволока), графитового анода и алундового тигля. Сначала проводили очистной электролиз при плотности тока 0.3 A/cm^2 на протяжении 15 мин для удаления остаточных следов влаги. Основной электролиз вели при плотности тока 0.4 A/cm^2 на протяжении 4–х часов, с заменой рабочего электрода с интервалом в один час. Полученный осадок отмывали декантацией в дистиллированной воде, подкисленной соляной кислотой, а затем при помощи вакуумного фильтрования отделяли твердую фазу и сушили. Методом РФА идентифицирован фазовый состав и морфология полученных боридов, методом SEM определены размеры кристаллов и их формы. Показано, что в процессе электролиза на катоде образуется смесь двух фаз GdB_6 (кубическая сингония, Pm-3m) и GdB_4 (тетрагональная сингония, P4/mbm). Предложены химические реакции растворения оксидов бора и гадолиния в хлориде кальция за счет межоксидного взаимодействия, а также электрохимические брутто–реакции образования боридов на катоде.

Ключевые слова: солевой расплав, хлорид кальция, оксид бора, гексаборид гадолиния, бориды

DOI: 10.31857/S0235010622060032

ВВЕДЕНИЕ

Бориды редкоземельных металлов (РЗМ) характеризуются высокой температурой плавления, химической и термической стабильностью, высокой твердостью. Кроме этого они обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление и низкий коэффициент линейного расши-

рения в широком температурном диапазоне [1–3]. Борид гадолиния находит применение в электронике в качестве катодных эмиттеров [4, 5]. Известно [6], что борид гадолиния обладает высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, а каркас из бора обеспечивает ему высокую прочность, что делает борид гадолиния одним из самых перспективных материалов для приготовления нейтронных экранов. Так же вызывают интерес его магнитные свойства [7, 8].

Известные способы получения гексаборидов лантаноидов можно условно разделить на химические и электрохимические, высокотемпературные ($>1500^{\circ}\text{C}$), средне-температурные ($600\text{--}850^{\circ}\text{C}$) и низкотемпературные ($200\text{--}400^{\circ}\text{C}$). Достаточно полный литературный обзор химических высокотемпературных методов синтеза гексаборидов РЗМ до 2013 г. представлен в работе Hasan et al. [9]. Для этих методов синтеза гексаборидов РЗМ необходимы специальные реакторы из дорогой высоколегированной жаропрочной стали с атмосферой защитного газа. Кроме этого, высокотемпературный синтез LnB_6 путем химического восстановления оксидов Ln_2O_3 карбидом бора сопровождается крайне нежелательным загрязнением гексаборида углеродом. Низкотемпературные газофазные и автоклавные методы синтеза часто не позволяют получить строго однофазные порошки гексаборидов [10].

Совершенствование электрохимических способов синтеза боридов [1, 2, 11, 12] шло в направлении поиска расплавов с хорошей электропроводностью, с пониженной температурой плавления, хорошо растворимого в воде от чисто оксидных к фторидно-оксидным, и, наконец, к хлоридно-фторидным [13–15].

В данной работе предложен хлоридно-оксидный расплав для синтеза боридов гадолиния на базе хлорида кальция. Преимуществом данного расплава по сравнению с хлоридно-фторидным является использование вместо дорогостоящих фторидов бора и гадолиния их оксидов, что позволило проводить электрохимический синтез боридов на воздухе, в простейшем по конструкции электролизере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовались следующие реактивы:

- хлорид кальция CaCl_2 (“ч.”), сушили при 200°C при вакуумировании, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C ;
- оксид бора B_2O_3 (“ч. д. а.”), сушили в твердом виде при 200°C под вакуумом;
- оксид гадолиния Gd_2O_3 (“ч. д. а.”), прокаливали при 600°C под вакуумом.

Готовые реактивы были аттестованы ICP-МС и рентгенофазовым анализом. Результаты подтвердили их чистоту и до проведения эксперимента они хранились в плотно закрытых ампулах в сухом боксе.

Для проведения опытов была собрана электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из корундового тигля (5) с расплавленной солью (6) ($\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$), графитового анода (1) и катода из молибденовой проволоки (2). Для защиты от окисления закрывали с помощью корундовых трубок, те части электродов, которые находились в зоне нагрева, за пределами расплава (3). Положение анода и катода во время опыта фиксировали специальными держателями, закрепленными на штативе.

В корундовый тигель загружали необходимое количество сухих $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$, и помещали эту смесь в шахтную печь, которую нагревали до 830°C . После расплавления электролита небольшими порциями засыпали на его поверхность $5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$, который после расплавления из-за меньшей плотности образовывал собственный слой над основным расплавом – (4) на рис. 1. После установления заданной температуры опускали в расплав анод, катод, подключали их к источнику тока Maisheng MP1520D и проводили очистной электролиз в течении 15 минут при плотно-

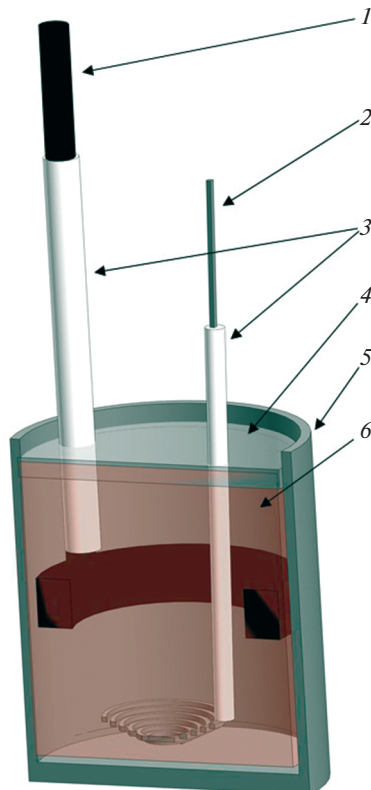


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – графитовый анод, 2 – молибденовый катод, 3 – защитные алуновые чехлы, 4 – оксид бора (B_2O_3), 5 – корундовый тигель, 6 – хлоридно-оксидный расплав.

сти тока 0.3 A/cm^2 для удаления следов влаги. Затем проводили электролиз при различных плотностях тока и установили, что минимальной плотностью тока, при которой начинается образование GdB_6 , является 0.3 A/cm^2 с выходом по току около 45%. Оптимальная плотность тока для осаждения борида GdB_6 была определена в 0.4 A/cm^2 , при этом выход по току составлял около 86%. Дальнейшее увеличение плотности тока привело к видимым разрушениям алунового тигля и значительному росту загрязнения получаемого продукта оксидом алюминия.

После определения оптимальных параметров для электросинтеза GdB_6 проводили основной электролиз на протяжении 4 ч при плотности тока 0.4 A/cm^2 , каждый час проводя замену рабочего молибденового электрода.

Осадок отделяли от катода (рис. 2) с помощью дистиллированной воды. Полученный раствор со взмученным осадком подкисляли соляной кислотой. Нагревали его на электрической плитке и кипятили 15 мин, затем с помощью декантации отделяли твердую фазу и добавляли новую порцию подкисленной дистиллированной воды. После повторения данной процедуры несколько раз, медленно выливали раствор со взмученным осадком в воронку Бюхнера на бумажный фильтр и проводили вакуумное фильтрование. Дополнительно промывая осадок дистиллированной водой, во время откачки для удаления остатков кислоты, проверяя среду лакмусовой бумажкой.



Рис. 2. Осадок на катоде после проведения эксперимента.

Осадок на бумажном фильтре сушили спиртом, а затем в сушильном шкафу. Полученный порошок взвешивали, определяли выход по току, затем подвергали различным методам анализа для определения его химического и фазового состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

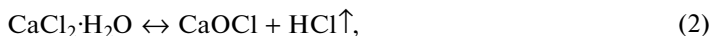
Выход по току рассчитанный по известной формуле составил 86%:

$$\text{ВТ} = \frac{m_f \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \times 100\%, \quad (1)$$

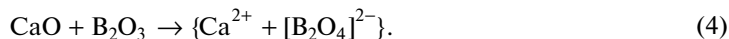
где $n = 21$ — число электронов, участвующих в электродном процессе; $M = 222$ — молярная масса, г/моль; $F = 26.8$ — число Фарадея, $\text{А} \cdot \text{ч}$; $m_f = 1.7$ — масса фактически осажденного материала, г; $t = 1$ — время проведения опыта, ч; $I = 5$ — сила тока, А.

На диаграмме состояния системы гадолиний–бор [16] имеется пять соединений — GdB_2 , Gd_2B_5 , GdB_4 , GdB_6 , GdB_{66} . Пределы областей гомогенности не установлены.

Товарный “хлорид кальция безводный” всегда содержит связанную воду, что при нагревании на воздухе приводит к появлению в расплаве CaO [17] по последовательным реакциям:



Ранее в [18] нами было показано, что B_2O_3 растворяется в CaCl_2 только в присутствии CaO за счет обменных реакций с образованием метабората $[\text{CaB}_2\text{O}_4]$, который диссоциирует по формуле (4):



Из справочника [19] известны соединения метаборатов лантаноидов $[\text{LnBO}_3]$, которые могут растворяться в расплаве CaCl_2 с диссоциацией подобно $[\text{CaB}_2\text{O}_4]$



В экспериментах по растворению Gd_2O_3 в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ в осадке, полученном после опытов, нам удалось методом РФА (рис. 3) зафиксировать наиболее ин-

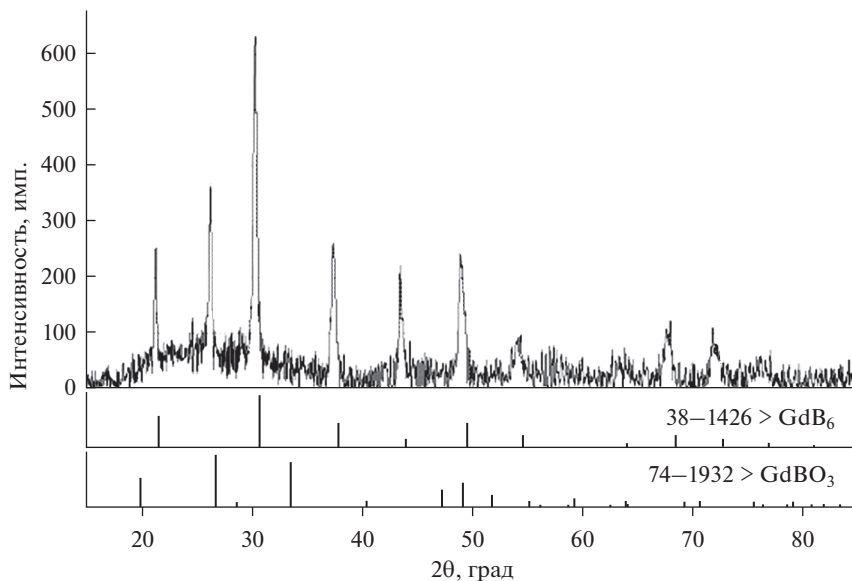
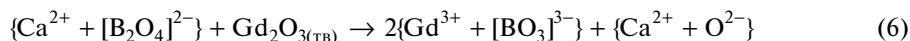
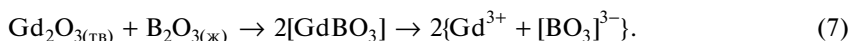


Рис. 3. Дифрактограмма осадка полученного после первого часа электролиза и первичной отмывки.

тенсивную линию, соответствующую метаборату GdBO_3 , образование которого в расплаве возможно по представить обменной реакцией:



либо (что менее вероятно из-за кинетических затруднений) за счет прямого взаимодействия оксидов бора и гадолиния:



Из законов электрохимической термодинамики следует, что первым на инертном катоде должен выделяться бор. Далее, по данным Uchida [20], даже при небольшом сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону происходит совместное выделение бора и гадолиния с образованием боридов GdB_6 и GdB_4 . Этот потенциал много меньше потенциала выделения чистого гадолиния из его оксида на инертном катоде. Подобную последовательность электродных процессов мы наблюдали раньше [21, 22] при выделении на катоде гексаборидов CaB_6 и LaB_6 .

В соответствии с классификацией Барабошкина [23], если потенциалы выделения элементов на катоде различаются более чем на 0.2 В, то процесс образования сплава или соединения происходит в кинетическом режиме и будет необратимым.

Полученный после отмывки осадок был исследован методом РФА на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2. Излучение — медное, хроматизированное кремниевым монохроматизатором, диапазон измерений (2θ) — 15° – 85° , ширина щелей — 1 и 0.25 мм. Исследование показало (рис. 4), что все линии для осадка, извлеченного из расплава после первого часа электролиза, соответствуют фазе GdB_6 (кубическая сингония, $\text{Pm}-3\text{m}$). Далее, в связи с отсутствием поступления в расплав новых добавок B_2O_3 или CaO и как следствие недостатка ионов бора в приэлектродном слое катода при дальнейшем электролизе происходит совместное образова-

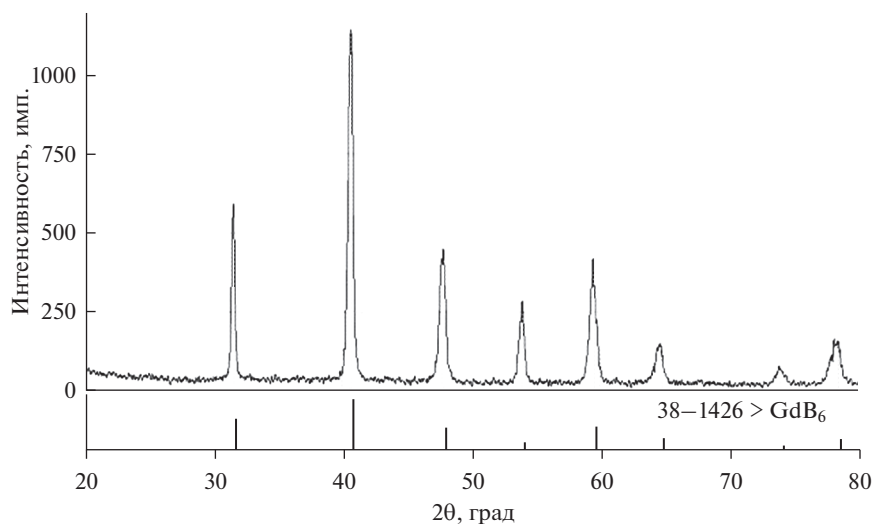


Рис. 4. Дифрактограмма осадка полученного после первого часа электролиза и тщательной отмывки.

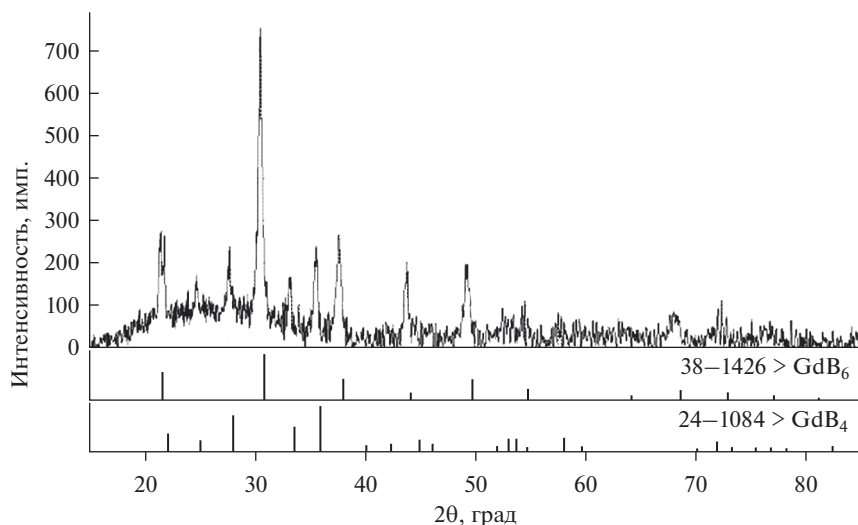


Рис. 5. Дифрактограмма осадка, получаемого после дальнейшего электролиза и тщательной отмывки.

ние GdB_6 (кубическая сингония, $Pm-3m$) и GdB_4 (тетрагональная сингония, $P4/mbm$). Поэтому в осадке, извлеченном из расплава после второго часа электролиза (и в дальнейшем), зафиксированы все линии, соответствующие фазе GdB_6 , наиболее интенсивные для фазы GdB_4 (рис. 5).

Так как на данный момент не существует способов, которые позволят описать отдельные последовательные и/или параллельные этапы многостадийного необратимо-

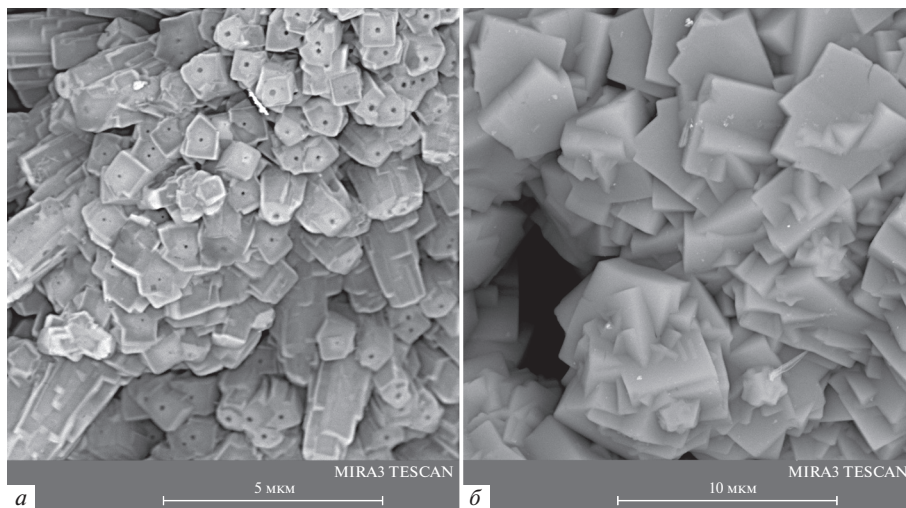
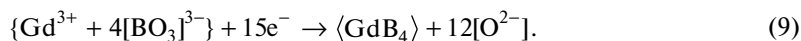
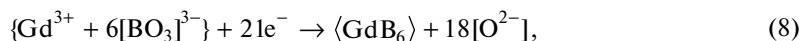
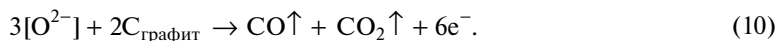


Рис. 6. Изображения со сканирующего электронного микроскопа в BSE режиме: *а* – осадок тетрагональной сингонии, *б* – осадок кубической сингонии.

го процесса разряда с образованием боридов, мы вынуждены их представить в виде брутто-реакции катодного электроосаждения по следующим схемам:



Ионы $[\text{O}^{2-}]$ в ионных солевых расплавах показанные в формулах (8) и (9) могут лишь кратковременно оказываться в “свободном состоянии” в момент перехода из одних комплексов в другие [24], разряжаются на графитовом аноде в момент перехода.



Образование двухфазного продукта на катоде — обычное явление для электрохимического синтеза, так как электродные реакции (8) и (9) могут идти параллельно. По законам электрохимической термодинамики, первым должно образовываться соединение наиболее богатое по бору, поэтому возможно, что дополнительные небольшие (до 0.5 мас. %) добавки оксида кальция в процессе электролиза ускорят растворимость B_2O_3 и увеличат концентрацию растворенных ионов бора в расплаве. Это может “кратковременно” повысить вероятность образования однофазного GdB_6 .

СЭМ изображения порошковых боридов, полученные в BSE-режиме на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU представлены на рис. 6. Отчетливо видно, что частицы имеют как кубическую, так и тетрагональную морфологию.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что порошок состоит из элементов B, Gd и O. Наличие таких легких элементов как бор не позволяет использовать данный анализ в роли количественного. Так как другие методы анализа не подтвердили наличие посторонних оксидных примесей, мы можем предположить наличие тонкого аморфного слоя из оксида бора на поверхности кристаллов, как показано в работе [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность электрохимического синтеза боридов гадо-линия из хлоридно-оксидного расплава на базе CaCl_2 в атмосфере воздуха. Выбраны оптимальные технологические параметры синтеза — температура, состав электролита и плотность тока.

Конечный продукт аттестован методами РФА и СЭМ. Он представляет собой смесь двух фаз: GdB_6 , имеющего кубическую морфологию и GdB_4 , имеющего тетрагональную морфологию. В оптимальном составе электролита при плотности тока 0.4 А/см^2 основным продуктом синтеза является GdB_6 .

Предложены химические реакции растворения оксидов B_2O_3 и Gd_2O_3 в расплаве CaCl_2 , а также электрохимические брутто-реакции образования боридов.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН за помощь в проведении анализов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90279.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
2. Matkovich V.I., Samsonov G.V., Hagenmuller P.L., Lundstrom T. Boron and Refractory Borides. N.Y.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
3. Segawa K., Tomita A. // J. Magn. Magn. Mat. 1992. **104**. P. 1233–1234.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90563-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90563-4)
4. Xu S., Jia F., Yang Y., Qiao L., Hu S., Singh D.J., Ren W. // Phys. Rev. B. 2019. **10**. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.100.104408>
5. Han W., Wang Z., LiQ., Liu H., Fan Q., Dong Y., Kuang Q., ZhaoY. // J. Solid State Chem. 2017. **256**. P. 53–59.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.026>
6. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. // Electrochem. Commun. 2005. **7**. P. 637–641.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2005.04.003>
7. Ali N. // J. Appl. Phys. 1988. **63**. P. 3583–3585.
<https://doi.org/10.1063/1.340701>
8. Coles B.R., Cole T., Lambe J., Laurance N. // Proc. Phys. Soc. 1962. **79**. P. 84–86.
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/1/312>
9. Hasan M., Sugo H., Kisi E. // J. Alloys Compd. 2013. **578**. P. 176–182.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.008>
10. Wang L., Xu L., Ju Z., Qian Y.A. // Crist. Eng. Comm. 2010. **12**. P. 3923–3928.
<https://doi.org/10.1039/c001167c>
11. Kamaludeen M., Selvaray I., Visuvasan A., Jayavel R. // J. Mater. Chem. 1998. № 8. P. 2205–2207.
<https://doi.org/10.1039/A802895H>
12. Kaptay C., Kuznetsov S.A. // Plasmas & Ions. 1999. **2**. P. 45–56.
[https://doi.org/10.1016/S1288-3255\(00\)87686-8](https://doi.org/10.1016/S1288-3255(00)87686-8)
13. Bukatova G., Kuznetsov S., Gaune-Escard M. // Russ. J. Electrochem. 2007. **43**. P. 929–935.
<https://doi.org/10.1134/S1023193507080113>
14. Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M. // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2014. **2**. P. 57–62.
<https://doi.org/10.4236/msce.2014.210010>
15. Kushkhov Kh. B., Uzdenova A.S., Saleh M.A., Uzdenova L.A. // SOP Transactions on Physical Chemistry. 2014. **1**. P. 23–29.
<https://doi.org/10.15764/PCHE.2014.01004>
16. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996.
17. Зайков Ю.П., Шуров Н.И., Суздальцев А.В. Высокотемпературная электрохимия кальция. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013.
18. Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Закирьянова И.Д., Каримов К.Р., Антонов Б.Д. Взаимодействие в системе $\text{CaCl}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ в расплавленном состоянии // Расплавы. 2015. № 6. С. 58–66.
19. Massalski T.B., Pops H. Phase diagrams. N.Y.: Academic Press, 1970.

20. Uchida K. Cathodic behavior in the electrodeposition of LaB_6 // *Surface Technol.* 1978. 7. P. 137–143.
21. Chernov Ya., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N. // *Metall. Mater. Trans. B.* 2019. 50. P. 1745–1751.
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
22. Chukhvantsev D.O., Filatov E.S., Shurov N.I., Rozhentsev D.A. // *Inorg. Mater.* 2021. 57. P. 14–19.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521010039>
23. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
24. Храмов А.П., Шуров Н.И. Современные представления о составе оксифторидных комплексов алюминия и схемах их перестройки при электролизе криолит-глиноземных расплавов // *Расплавы.* 2014. № 1. С. 3–19.
25. Yu Y., Wang S., Li W., Chen Zh. // *Powder Technol.* 2018. 323. P. 203–207.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.049>

SYNTHESIS OF GADOLINIUM HEXABORIDE IN A CHLORIDE-OXIDE MELTS

D. O. Chukhvantsev¹, N. I. Shurov¹, E. V. Nikitina^{1, 2}, E. S. Filatov¹

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

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The possibility of synthesizing an ultrafine powder of gadolinium hexaboride from a chloride-oxide melt by electrochemical deposition of components on an inert cathode has been experimentally proven. Previously, a similar synthesis of borides was carried out in a chloride-fluoride melt, and anhydrous lanthanide fluorides, which are produced industrially by fluorination of oxides, were used as a source of lanthanum ions. Technological advantages of our melt are: exclusion of the intermediate redistribution of oxide fluorination; the possibility of electrolysis in air without an inert atmosphere; the use of the simplest design of the electrolyzer and the minimum set of cheap equipment. All this will significantly reduce the cost of the synthesized borides. All reagents were preliminarily prepared and certified by chemical analysis and X-ray diffraction analysis and were stored in an inert box until the experiment. The optimal parameters of the boride synthesis process were preliminarily determined: temperature and concentrations of B_2O_3 and Gd_2O_3 oxides; cathodic current densities in the production of gadolinium borides. The experiment was carried out in an air atmosphere. The simplest electrolyzer design consisted of: an inert molybdenum wire cathode, a graphite anode, and an alumund crucible. First, a cleaning electrolysis was carried out at a current density of 0.3 A/cm^2 for 15 minutes to remove residual traces of moisture. The main electrolysis was carried out at a current density of 0.4 A/cm^2 for 4 hours, with the replacement of the working electrode with an interval of one hour. The resulting precipitate was washed by decantation in distilled water with acidified hydrochloric acid, then the solid phase was separated by vacuum filtration and dried. The phase composition and morphology of the obtained borides were identified by XRD, and the sizes of crystals and their shapes were determined by SEM. It is shown that during electrolysis, a mixture of two phases GdB_6 (cubic system, Pm-3m) and GdB_4 (tetragonal system, P4/mbm) is formed on the cathode. Chemical reactions of dissolution of boron and gadolinium oxides in calcium chloride due to interoxide interaction, as well as electrochemical gross reactions of formation of borides on the cathode are proposed.

Keywords: salt melt, calcium chloride, boron oxide, gadolinium hexaboride, borides

REFERENCES

1. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. *Boridy [Borides]*. M.: Atomizdat, 1975. [In Russian].
2. Matkovich V.I., Samsonov G.V., Hagenmuller P.L., Lundstrom T. *Boron and Refractory Borides*. N.Y.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
3. Segawa K., Tomita A. // *J. Magn. Magn. Mat.* 1992. 104. P. 1233–1234.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90563-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90563-4)

4. Xu S., Jia F., Yang Y., Qiao L., Hu S., Singh D.J., Ren W. // *Phys. Rev. B*. 2019. **10**. P. 1–8. <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.104408>
5. Han W., Wang Z., Li Q., Liu H., Fan Q., Dong Y., Kuang Q., Zhao Y. // *J. Solid State Chem.* 2017. **256**. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.026>
6. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. // *Electrochem. Commun.* 2005. **7**. P. 637–641. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2005.04.003>
7. Ali N. // *J. Appl. Phys.* 1988. **63**. P. 3583–3585. <https://doi.org/10.1063/1.340701>
8. Coles B.R., Cole T., Lambe J., Laurance N. // *Proc. Phys. Soc.* 1962. **79**. P. 84–86. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/1/312>
9. Hasan M., Sugo H., Kisi E. // *J. Alloys Compd.* 2013. **578**. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.008>
10. Wang L., Xu L., Ju Z., Qian Y.A. // *Crist. Eng. Comm.* 2010. **12**. P. 3923–3928. <https://doi.org/10.1039/c001167c>
11. Kamaludeen M., Selvaray I., Visuvasan A., Jayavel R. // *J. Mater. Chem.* 1998. № 8. P. 2205–2207. <https://doi.org/10.1039/A802895H>
12. Kaptay C., Kuznetsov S.A. // *Plasmas & Ions*. 1999. **2**. P. 45–56. [https://doi.org/10.1016/S1288-3255\(00\)87686-8](https://doi.org/10.1016/S1288-3255(00)87686-8)
13. Bukatova G., Kuznetsov S., Gaune-Escard M. // *Russ. J. Electrochem.* 2007. **43**. P. 929–935. <https://doi.org/10.1134/S1023193507080113>
14. Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M. // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2014. **2**. P. 57–62. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.210010>
15. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Saleh M.A., Uzdenova L.A. // *SOP Transactions on Physical Chemistry*. 2014. **1**. P. 23–29. <https://doi.org/10.15764/PCHE.2014.01004>
16. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallichesikh sistem* [State diagrams of binary metallic systems]. M.: Mashinostroyeniye, 1996. [In Russian].
17. Zaikov Yu.P., Shurov N.I., Suzdaltsev A.V. *Vysokotemperaturnaya elektrokimiya kal'tsiya* [High-temperature electrochemistry of calcium]. Yekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013. [In Russian].
18. Chernov Ya.B., Filatov E.S., Zakiryanova I.D., Karimov K.R., Antonov B.D. *Vzaimodeystviye v sisteme CaCl₂–B₂O₃–CaO v rasplavlennom sostoyanii* [Interaction in the CaCl₂–B₂O₃–CaO system in the molten state] // *Rasplavy*. 2015. № 6. P. 58–66. [In Russian].
19. Massalski T.B., Pops H. *Phase diagrams*. N.Y.: Academic Press, 1970.
20. Uchida K. Cathodic behavior in the electrodeposition of LaB₆ // *Surface Technolog.* 1978. **7**. P. 137–143.
21. Chernov Ya., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N. // *Metall. Mater. Trans. B*. 2019. **50**. P. 1745–1751. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
22. Chukhvantsev D.O., Filatov E.S., Shurov N.I., Rozhentsev D.A. // *Inorg. Mater.* 2021. **57**. P. 14–19. <https://doi.org/10.1134/S0020168521010039>
23. Baraboshkin A.N. *Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Electrocrystallization of metals from melted salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
24. Khramov A.P., Shurov N.I. *Sovremennyye predstavleniya o sostave oksifloridnykh kompleksov al'yuminiya i skhemakh ikh perestroyki pri elektrolize kriolit-glinozemnykh rasplavov* [Modern ideas about the composition of aluminum oxyfluoride complexes and schemes of their restructuring during the electrolysis of cryolite-alumina melts] // *Rasplavy*. 2014. № 1. P. 3–19. [In Russian].
25. Yu Y., Wang S., Li W., Chen Zh. // *Powder Technol.* 2018. **323**. P. 203–207. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.049>