

РАСПЛАВЫ

5

Сентябрь - Октябрь



2023

СОДЕРЖАНИЕ

Электрохимический синтез интерметаллических соединений U–Ga и U–Cd в расплавленной эвтектике LiCl–KCl–CsCl

А. В. Новоселова, В. В. Смоленский, А. Л. Бове 443

Получение и структура четырех TiZrVNb и пятикомпонентных TiZrHfVNb тугоплавких высокоэнтропийных сплавов

И. С. Сипатов, С. А. Петрова, Е. В. Игнатьева, А. А. Ремпель 454

Математическая модель кристаллизации катодного осадка $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций

В. Е. Кротов, Е. С. Филатов 467

Прогнозирование теплофизического поведения аморфных сплавов $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ и $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ по свойствам металлов

С. В. Терехов 479

Влияние материала катода на кинетику электровосстановления ионов кремния в расплаве KCl–CsCl– K_2SiF_6

Т. А. Гевел, Л. В. Горшков, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков 491

Вычисление предельной скорости электродной реакции на графитовом электроде алюминий-ионного источника тока с 1-этил-3-метилимидазолхлоридом

К. В. Дружинин, А. С. Кукин, К. Ю. Балакин 502

Синтез вольфрамата свинца в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$

З. А. Черкесов, Х. Б. Кушхов, А. А. Кяров 513

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии восстановительной и адсорбционной способности углеродных наноматериалов по выделению ионов Mn(VII)

В. А. Дорогова, Л. А. Елишина, В. И. Прякина 525

Электровосстановление смесей хлорида никеля(II), фторида кобальта(II) и оксида молибдена(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока

О. В. Волкова, В. В. Захаров, С. В. Першина, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов 540

Исаев Владимир Александрович (11.09.1951–04.06.2023) 550

CONTENTS

Electrochemical synthesis of intermetallic U–Ga and U–Cd compounds in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic <i>A. V. Novoselova, V. V. Smolenski, A. L. Bovet</i>	443
Synthesis and structure of four TiZrVNb and five-component TiZrHfVNb refractory high-entropy alloys <i>I. S. Sipatov, S. A. Petrova, E. V. Ignatieva, A. A. Rempel</i>	454
Mathematical model of crystallization of UO_2 – ZrO_2 cathode deposit with simultaneous electrochemical and chemical reactions on the electrode <i>V. E. Krotov, E. S. Filatov</i>	467
Prediction of the thermophysical behavior of amorphous of alloys $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ and $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ according to properties of metals <i>S. V. Terekhov</i>	479
Effect of the substrate material on the kinetics of silicon electroreduction in the KCl–CsCl– K_2SiF_6 melt <i>T. A. Gevel, L. V. Gorshkov, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov</i>	491
Calculation of the electrode reaction rate on a graphite cathode of aluminum-ion battery with 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride <i>K. V. Druzhinin, A. S. Kukin, K. Yu. Balakin</i>	502
Synthesis of lead tungstate in melts of the system $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{eut}}\text{--}\text{PbSO}_4$ <i>Z. A. Cherkesov, Kh. B. Kushkhov, A. A. Kyarov</i>	513
X-ray photoelectron spectroscopy study of the reduction and adsorption capacity of carbon nanomaterials by the release of Mn(VII) ions <i>V. A. Dorogova, L. A. Yolshina, V. I. Pryakhina</i>	525
Electroreduction of nickel (II) chloride, cobalt (II) fluoride and molybdenum (VI) oxide mixtures in a heat activated battery <i>O. V. Volkova, V. V. Zakharov, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov</i>	540
Necrologue	550

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ U–Ga И U–Cd В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl–KCl–CsCl

© 2023 г. А. В. Новоселова^{a, b, *}, В. В. Смоленский^{a, b}, А. Л. Бове^{a, b}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: alena_novoselova@list.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 02.04.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами изучены процессы катодного восстановления ионов U(III) до металла в низкотемпературном расплаве LiCl–KCl–CsCl в интервале температур 650–850 К на вольфрамовом, галлиевом и кадмиевом электродах в атмосфере инертного газа. В экспериментах использовали реактивы, не содержащие примесей влаги, кислорода и их соединений. Все основные операции проводили в сухом перчаточном боксе. Для анализа электрохимических процессов были использованы следующие методы: циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия, потенциометрия при нулевом токе. На циклической вольтамперограмме расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl₃ на инертном вольфрамовом электроде фиксируется только один катодный пик тока, соответствующий выделению металлического урана, и один анодный пик тока, связанный с растворением урана. Установлено, что потенциал катодного пика тока смещается в область более электроотрицательных значений с увеличением скорости сканирования. Катодный пик тока прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации, при этом данная зависимость не проходит через начало координат. Следовательно, система U(III)/U(0) является необратимой, и электрохимическая реакция протекает в одну стадию. На квадратно-волновых вольтамперограммах, снятых на активных галлиевом и кадмиевом электродах, в исследуемом “электрохимическом окне” наблюдается появление новых пиков тока при более электроположительных потенциалах в отличие от инертного электрода. Сдвиг потенциалов пиков тока связан с деполяризацией вследствие образования интерметаллических соединений урана с материалом активных электродов. Определены значения потенциалов сплавообразования. Для идентификации состава катодных осадков был проведен потенциостатический электролиз. Методом рентгенофазового анализа установлено, что на галлиевом электроде происходило образование интерметаллических соединений состава Ga₃U и Ga₂U, а на кадмиевом электроде – Cd₁₁U. Определены условия их образования при электролизе расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl₃. Исследована реакция электрохимической экстракции урана из расплавленного электролита LiCl–KCl–CsCl–UCl₃ и определена его степень извлечения на жидких активных электродах при различной продолжительности электролиза. Найдено, что степень извлечения урана превышает 97% как на Ga, так и на Cd электродах.

Ключевые слова: электрохимия, расплавы, катодные процессы, экстракция, сплавообразование, электролиз

DOI: 10.31857/S0235010623040047, EDN: XFVRJG

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в мире в связи с быстрым развитием промышленности и ростом населения наблюдается все больший спрос на разные виды энергии, что приводит к повышенной эксплуатации ископаемого топлива и возрастанию углеродного загрязнения планеты. Для устранения этого противоречия разрабатываются чистые, возобновляемые источники энергии, при этом предпочтение отдается ядерной энергетике. Однако все перспективы дальнейшего развития атомной энергетики полностью зависят от решения вопросов, связанных со следующими основными проблемами: безопасной эксплуатацией атомных электростанций (АЭС), безопасным обращением с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и безопасным обращением с радиоактивными отходами. АЭС производят экологически чистую энергию, уменьшая “парниковый эффект” и позволяя повторно использовать ядерное топливо, но при работе атомных электростанций происходит образование большого количества радиоактивных отходов, хранение и утилизация которых опасны и связаны с большими финансовыми затратами [1–3].

В настоящее время ядерный топливный цикл включает в себя множество стадий: от добычи урановой руды до переработки ОЯТ. В мире приняты две системы обращения с отработавшим ядерным топливом: его окончательное удаление (захоронение) — открытый ядерный топливный цикл и переработка ОЯТ — замкнутый ядерный топливный цикл (ЗЯТЦ). Разные государства придерживаются разных национальных программ, предусматривающих либо захоронение, либо переработку отработавшего ядерного топлива. Большинство стран, включая США, Канаду, Финляндию, Германию, Нидерланды, Швецию, Испанию, Чехию, ориентируется на окончательное захоронение ОЯТ, и только Россия, Франция, Индия, Япония, Великобритания занимаются переработкой отработавшего ядерного топлива. Одним из перспективных вариантов является создание ЗЯТЦ с использованием пирохимической переработки ОЯТ в расплавленных солях с электрохимическим отделением продуктов деления (ПД) от делящихся материалов (ДМ). Электролиз солевых расплавов, содержащих ПД и ДМ, может быть проведен с использованием как инертных, так и активных электродов. Применение жидкометаллических активных электродов позволяет повысить эффективность переработки отработавшего ядерного топлива. Изучение электрохимических процессов с участием урана, протекающих на инертных и активных электродах, получение новой информации по кинетике и термодинамике соединений урана в солевых расплавах разного состава необходимо для создания физико-химических основ замкнутого ядерного топливного цикла [4–7].

Электрохимическое поведение ионов урана в солевых расплавах исследовано в ряде публикаций. В работе [8] в расплавленной эвтектике LiCl-KCl изучено электровосстановление UCl_4 до металла, которое протекает в две последовательные стадии и включает перенос одного и трех электронов, соответственно. Рассчитаны коэффициенты диффузии и установлены некоторые термодинамические характеристики соединений урана. В статьях [9–13] приведены результаты исследований электрохимического поведения ионов урана на инертных электродах в расплавленных хлоридах щелочных металлов с целью получения металлического урана. На циклических вольтамперограммах наблюдаются два пика, соответствующие двум процессам: $\text{U(IV)} + \bar{e} \rightarrow \text{U(III)}$ и $\text{U(III)} + 3\bar{e} \rightarrow \text{U(0)}$, при этом первая реакция является обратимой, а вторая — квази-обратимой.

Электрохимические свойства урана в солевых расплавах на активных жидкометаллических электродах изучены с использованием различных электрохимических методов [14–26]. В ряде работ кадмий рассматривался в качестве материала активного электрода, главным образом, из-за его привлекательных физико-химических свойств. Однако, как было установлено, кадмий имеет низкие коэффициенты разделения (КР)

для пары актинид/лантаноид. В отличие от него алюминий и галлий являются перспективными катодными материалами с точки зрения больших КР [4], но алюминий имеет высокую температуру плавления и поэтому его использование в ряде случаев — неэффективно.

Данная работа посвящена изучению процессов, протекающих при экстракции урана из легкоплавкой тройной эвтектики LiCl-KCl-CsCl на активных жидком Ga и жидком Cd электродах, с использованием стационарных и нестационарных электрохимических методов исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали безводный хлорид лития (99.95%), хлорид калия и хлорид цезия квалификации “х. ч.”, металлический галлий (99.9999%) и кадмий (99.95%). Смеси солей заданного состава ($0.575\text{LiCl}-0.165\text{KCl}-0.260\text{CsCl}$) готовили сплавлением из отдельных компонентов в заполненном аргоном перчаточном боксе СПЕКС ГВ 02М (содержание кислорода <1 ppm и влаги <1 ppm).

Электрохимические опыты проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке в интервале температур 650–850 К в атмосфере очищенного инертного газа. Инертный рабочий электрод представлял собой вольфрамовую проволоку диаметром 1 мм, которая была погружена в расплав на глубину 5–7 мм. Исследуемый электролит $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ помещали в тигель из стеклоуглерода. В качестве активных рабочих электродов использовали жидкий галлий и жидкий кадмий (2–5 г), находящиеся в кварцевых микротиглях с наружным диаметром 3.0–3.5 мм. Тонкая молибденовая проволока диаметром 0.5 мм служила токоподводом к жидкому металлу. Противоелектрод представлял собой стеклоуглеродный стержень диаметром 3 мм. Измерения проводили относительно стандартного хлорного электрода сравнения.

Для анализа электрохимических процессов с участием ионов урана были использованы следующие методы: циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия, потенциометрия при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводили в тройной эвтектике LiCl-KCl-CsCl (0.575–0.165–0.260) с низкой температурой плавления 533 К, что позволяло изучать электрохимические процессы осаждения урана на инертных и активных электродах в широком интервале температур. Циклические вольтамперограммы расплавленной эвтектики LiCl-KCl-CsCl (красная линия) и раствора $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ (синяя, зеленая и черная линии) при 721 К на инертном W электроде приведены на рис. 1. В исследуемом “электрохимическом окне” для расплавленного растворителя (красная линия) был зарегистрирован только один пик тока, соответствующий восстановлению ионов щелочного металла. После добавления в расплав трихлорида урана на циклической вольтамперограмме наблюдаются дополнительные пики тока, связанные с реакциями осаждения и растворения металлического урана. Никаких других окислительно-восстановительных сигналов в этом “электрохимическом окне” не появляется. Следовательно, можно заключить, что электрохимическое восстановление ионов U(III) до металла на инертном W электроде представляет собой одностадийный процесс. Установлено, что потенциал катодного пика тока не является постоянной величиной и смещается в область более электроотрицательных значений с увеличением скорости сканирования. Катодный пик тока прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляри-

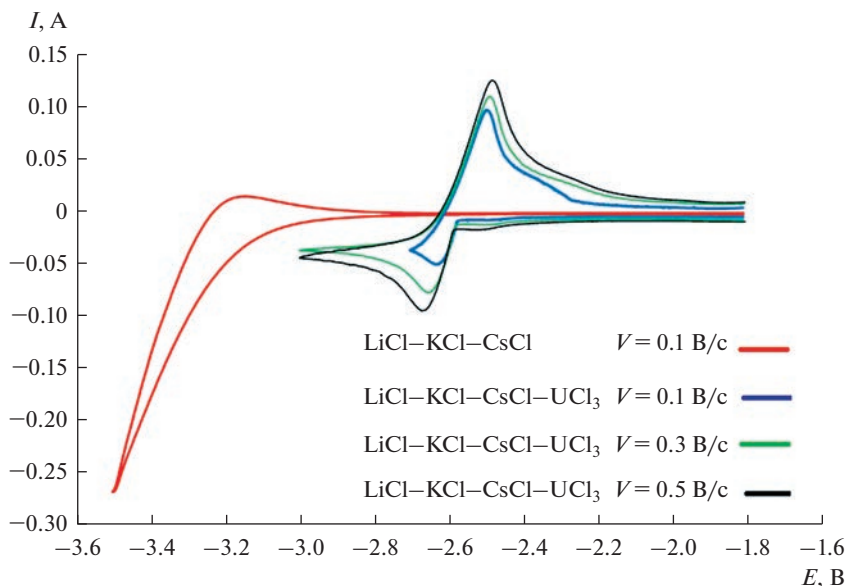


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl–KCl–CsCl (красная линия) и LiCl–KCl–CsCl–UCl₃ (синяя, зеленая и черная линии), полученные на W электроде ($S = 0.23 \text{ см}^2$) при разных скоростях сканирования при 721 К. $m(\text{UCl}_3) = 2.4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

зации, при этом данная зависимость не проходит через начало координат. Согласно теории циклической вольтамперометрии [27, 28] система U(III)/U(0) является необратимой, и электрохимическая реакция протекает в одну стадию. Таким образом, реакцию катодного электрохимического осаждения металлического урана на инертном электроде можно записать в виде:



Методом квадратно-волновой вольтамперометрии были исследованы катодные процессы электрохимического восстановления ионов U(III) на активных жидком Ga и жидком Cd электродах в эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl с целью изучения реакций, приводящих к образованию интерметаллических соединений Ga–U и Cd–U. На рис. 2 представлены полученные вольтамперограммы, снятые на инертном и активных электродах в исследуемом “электрохимическом окне”. Видно, что при поляризации активных электродов происходило появление новых пиков тока при более электроположительных потенциалах, рис. 2 (2, 3), в отличие от потенциала осаждения металлического урана при использовании инертного катода, рис. 2 (1). Вероятно, этот сдвиг потенциалов может быть связан с образованием сплавов или интерметаллических соединений урана с материалом активных электродов. Подобное явление описано в литературе ранее [15–20].

Для идентификации состава катодных осадков был проведен потенциостатический электролиз при потенциалах пиков тока, наблюдаемых на активных электродах, рис. 2 (2, 3). Известно, что на фазовой диаграмме U–Ga в исследуемом интервале температур присутствуют три интерметаллических соединения (Ga₃U, Ga₂U и Ga₃U₂) [29]. Потенциостатический электролиз на активном жидком галлиевом электроде в расплаве LiCl–KCl–CsCl–UCl₃ проводили в течение четырех часов при потенциале –2.09 В относительно хлорного электрода сравнения при температуре 736 К. После

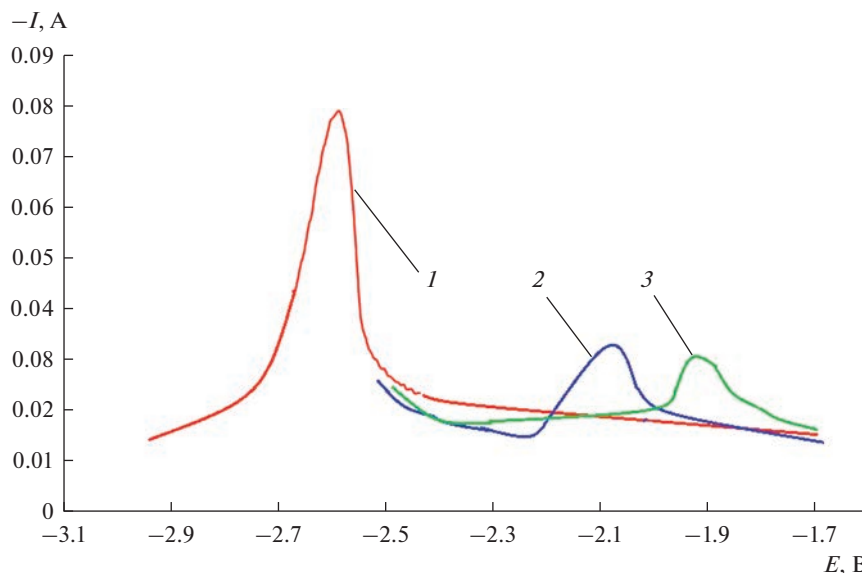


Рис. 2. Квадратно-волновые вольтамперограммы расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$, полученные на W (1) ($S = 0.15 \text{ см}^2$), Ga (2) ($S = 0.37 \text{ см}^2$) и Cd (3) ($S = 0.41 \text{ см}^2$) электродах при 725 К. Высота импульса 25 мВ; шаг потенциала 1 мВ; частота 12 Гц. $m(\text{UCl}_3) = 2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

электролиза катодный продукт, находящийся в тигле, представлял собой твердую губчатую массу серого цвета, которую легко можно было разделить на фрагменты. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный осадок состоял, в основном, из смеси двух интерметаллических соединений — Ga_3U и Ga_2U , рис. 3.

Потенциостатический электролиз на активном жидком кадмиевом электроде в расплаве $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ проводили в течение четырех часов при потенциале -1.91 В относительно хлорного электрода сравнения при температуре 710 К. Особо следует отметить, что согласно фазовой диаграмме U-Cd [29] существование единственного интерметаллического соединения Cd_{11}U возможно только при температуре ниже 746 К. Полученный осадок был сформирован в виде компактного слитка. Рентгенофазовый анализ показал, что он состоял из смеси кадмия и интерметаллического соединения Cd_{11}U , рис. 4.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что электролиз расплавленных растворов $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ на активных электродах приводит к образованию интерметаллических соединений согласно уравнениям реакций:



Результаты выполненных электрохимических исследований могут найти практическое применение при электрохимическом извлечении урана из расплавленных солей с использованием активных жидкометаллических электродов. Так, для изучения электрохимической экстракции урана из расплавленного электролита $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ проводили потенциостатический электролиз при потенциалах -1.91 В на кадмиевом и -2.09 В на галлиевом электродах относительно хлорного электрода срав-

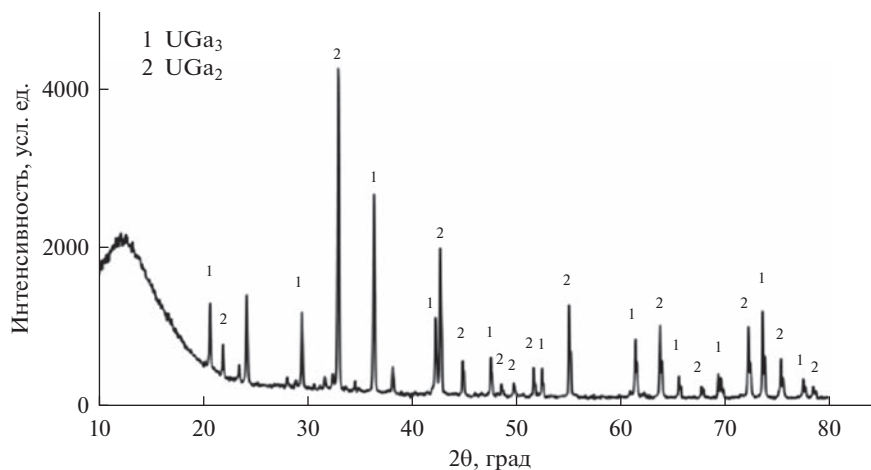


Рис. 3. Рентгенограмма осадка, полученного после потенциостатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ с использованием жидкого галлиевого катода при 736 К. Потенциал осаждения -2.09 В, $\tau = 4$ ч. $m(\text{UCl}_3) = 3.1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

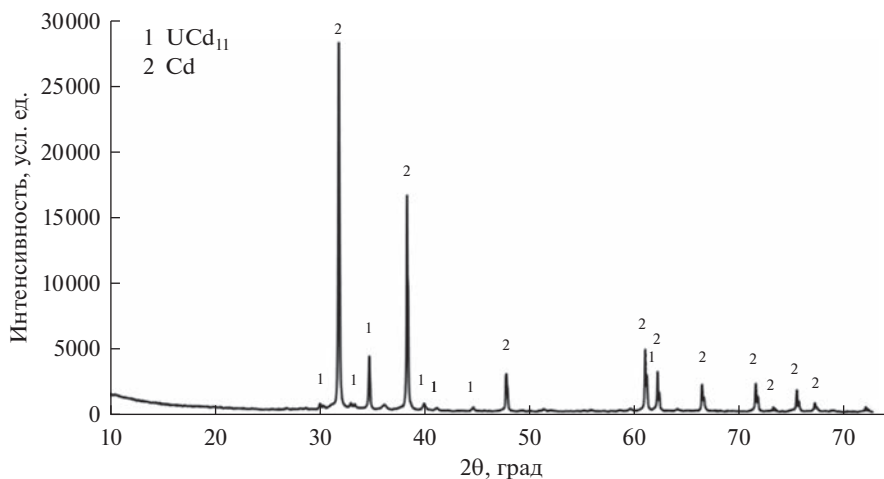


Рис. 4. Рентгенограмма осадка, полученного после потенциостатического электролиза расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ с использованием жидкого кадмиевого катода при 710 К. Потенциал осаждения -1.91 В, $\tau = 4$ ч. $m(\text{UCl}_3) = 3.4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

нения при температуре 730 К в течение двенадцати часов. Через равные промежутки времени из электролита отбирали пробы и анализировали их на содержание урана. Степень извлечения урана, (η), на жидких активных электродах рассчитывали с использованием следующего выражения:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $C_{\text{нач}}$ — начальная концентрация урана в расплаве; $C_{\text{кон}}$ — конечная концентрация урана в расплаве.

Таблица 1. Концентрация и степень извлечения урана при потенциостатическом электролизе расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl₃

Электрод	Время, ч	Концентрация урана, моль/кг	Степень извлечения (η), %
Ga	0	0.163	0
	6	0.071	56.44
	12	0.002	98.77
Cd	0	0.157	0
	6	0.081	48.41
	12	0.004	97.51

В табл. 1 приведена степень извлечения урана из солевого расплава на активных жидком Ga и жидком Cd электродах при различной продолжительности электролиза. Установлено, что степень извлечения урана превышает 97% как на Ga, так и на Cd электродах.

ВЫВОДЫ

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами изучены процессы катодного восстановления ионов U(III) до металла в низкотемпературном расплаве LiCl–KCl–CsCl в интервале температур 650–850 К на вольфрамовом, галлиевом и кадмиевом электродах в атмосфере инертного газа. Установлен механизм осаждения металлического урана на инертном W электроде. Доказано, что электродная реакция является необратимой и протекает в одну стадию.

Установлено, что на активных Ga и Cd электродах реакция электрохимического осаждения урана связана с процессом сплавообразования, который протекает с деполаризацией и предшествует выделению металлического урана. Найдены условия электрохимического получения интерметаллических соединений Ga₂U, Ga₃U и Cd₁₁U. Полученные результаты представляют интерес при разработке физико-химических основ неводной технологии переработки отработавшего ядерного топлива, а активные жидкометаллические электроды могут быть успешно использованы при электрохимической экстракции урана из солевого расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Msigwa G., Yang M., Osman A.I., Fawzy S., Rooney D.W., Yap P.S. Strategies to achieve a carbon neutral society: a review // Environ. Chem. Lett. 2022. **20**. P. 2277–2310.
2. Sun D., Xia J. Research on road transport planning aiming at near zero carbon emissions: Taking ruicheng county as an example // Energy. 2023. **263**. 125834.
3. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
4. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.

5. Kinoshita K., Tadafumi K., Tadashi I., Ougier M., Glatz J.P. Separation of actinides from rare earth elements by means of molten salt electrorefining with anodic dissolution of U–Pu–Zr alloy fuel // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **66**. P. 619–624.
6. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.
7. Zhang J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts-data review // *J. Nucl. Mater.* 2014. **447**. P. 271–284.
8. 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**. P. C203–C212.
9. Reddy B.P., Vandarkuzhali S., Subramanian T., Venkatesh P. Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2004. **49**. P. 2471–2478.
10. Xu M.H., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K.W., Yu J., Liu J.Y., Chen R.R., Zhang H.S., Zhang M.L., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten In/3LiCl–2KCl system // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 136506.
11. Serrano K., Taxil P. Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides // *J. Appl. Electrochem.* 1999. **29**. P. 497–503.
12. Rappleye D., Teaford K., Simpson M.F. Investigation of the effects of uranium(III)-chloride concentration on voltammetry in molten LiCl–KCl eutectic with a glass sealed tungsten electrode // *Electrochim. Acta*. 2016. **219**. P. 721–733.
13. Gao F., Wang C., Liu L., Guo J., Chang S., Chan L., Ouyang Y. Electrode processes of uranium ions and electrodeposition of uranium in molten LiCl–KCl // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. **280**. P. 207–218.
14. Koyama T., Iizuka M., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Electrodeposition of uranium in stirred liquid cadmium cathode // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 227–231.
15. Koyama T., Iizuka M., Shoji Y., Fujita R., Tanaka H., Kobayashi T., Tokiwai M. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1997. **34**. P. 384–393.
16. Iizuka M., Koyama T., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods // *J. Nucl. Mater.* 2007. **247**. P. 183–190.
17. Yin T., Liu K., Liu Y.L., Yan Y.D., Wang G.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical and Thermodynamic Properties of Uranium on the Liquid Bismuth Electrode in LiCl–KCl Eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. P. D722–D731.
18. Liu K., Tang H.B., Pang J.W., Liu Y.L., Feng Y.X., Chai Z.F., Shia W.Q. Electrochemical properties of uranium on the liquid gallium electrode in LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D554–D561.
19. Moriyama H., Yamana H., Nishikawa S., Miyashita Y., Moritani K., Mitsugashira T. Equilibrium distributions of actinides and lanthanides in molten chloride salt and liquid zinc binary phase system // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 197–202.
20. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium // *J. Alloys Compd.* 1996. **234**. P. 83–92.
21. Zhang J., Lahti E.A., Zhou W. Thermodynamic properties of actinides and rare earth fission products in liquid cadmium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. **303**. P. 1637–1648.
22. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Comp.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
23. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl–KCl molten salt phases // *Electrochim. Acta*. 2014. **133**. P. 354–358.
24. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A. Thermodynamics and separation factor of uranium from lanthanum in liquid eutectic gallium-indium alloy/molten salt system // *Electrochim. Acta*. 2014. **145**. P. 81–85.
25. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V., Luk'yanova Ya., Osipenko A., Bychkov A., Griffiths T.R. The effect of Al concentration on thermodynamic properties of Nd and U in Ga–Al-based alloys and the separation factor of Nd/U couple in a “molten salt-liquid metal system” // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. **311**. P. 687–693.

26. Novoselova A., Smolenski V. The influence of the temperature and Ga–In alloy composition on the separation of uranium from neodymium in molten Ga–In/3LiCl–2KCl system during the re-cycling of high-level waste // J. Nucl. Mater. 2018. **509**. P. 313–317.
27. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
28. Galus Z. *Theoretical Basis of Electrochemical Analysis*. Moscow: Mir, 1974.
29. ASM Binary Phase Diagrams, Software, ASM International, Copyright USA (1996). ISBN 0-87170-562-1.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF INTERMETALLIC U–Ga AND U–Cd COMPOUNDS IN MOLTEN LiCl–KCl–CsCl EUTECTIC

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

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

²*The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The processes of cathodic reduction of U(III) ions to metal in a low-melting LiCl–KCl–CsCl eutectic at the temperature range 650–850 K on tungsten, gallium and cadmium electrodes in an inert gas atmosphere have been studied by non-stationary and stationary electrochemical methods. Reagents without contain impurities of moisture, oxygen and their compounds were used in the experiments. All major operations were performed in a dry glove box. The following methods were used to analyze the electrochemical processes: cyclic voltammetry, square-wave voltammetry and potentiometry at zero current. On cyclic voltammogram of the molten LiCl–KCl–CsCl–UCl₃ solution on an inert tungsten electrode, one cathode current peak corresponding to the deposition of metallic uranium and one anode current peak associated with its dissolution were recorded. It was found that the potential of the cathode peak was shifted to a region of more negative values with an increase of the scan rate. The value of the cathode peak current was directly proportional vs. the square root of the polarization rate, but this dependence does not pass through the origin. Consequently, the system of U(III)/U(0) couple was irreversible and proceeds in one stage. It was found that on square-wave voltammograms in the studied “electrochemical window” the deposition of uranium on liquid reactive gallium and cadmium electrodes was carried out at more positive values than on inert tungsten electrode. It was established that this potential shift was associated with the formation of intermetallic compounds of uranium with the material of reactive electrodes. The values of the alloy formation potentials were determined. For identification of the composition of cathode deposits, potentiostatic electrolysis was performed. By X-ray diffraction analysis, it was found that the formation of the intermetallic compounds Ga₃U and Ga₂U occurs on the gallium reactive electrode, and Cd₁₁U occurs on the cadmium one. The conditions of their formation during the electrolysis of molten LiCl–KCl–CsCl–UCl₃ solutions were established. The reaction of the electrochemical extraction of uranium from molten LiCl–KCl–CsCl–UCl₃ electrolyte was investigated on liquid reactive electrodes at different duration of electrolysis. It was found that the electrochemical extraction of uranium exceeds 97% on both Ga and Cd electrodes.

Keywords: electrochemistry, molten salts, cathode processes, extraction, alloy formation, electrolysis

REFERENCES

1. Chen L., Msigwa G., Yang M., Osman A.I., Fawzy S., Rooney D.W., Yap P.S. Strategies to achieve a carbon neutral society: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2022. **20**. P. 2277–2310.
2. Sun D., Xia J. Research on road transport planning aiming at near zero carbon emissions: Taking ruicheng county as an example // *Energy*. 2023. **263**. 125834.
3. Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // *Rasplavy*. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].

4. Lebedev V.A. *Izbitatel'nost' zhidkometallicheskikh elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh* [Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halide]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. [In Russian].
5. Kinoshita K., Tadafumi K., Tadashi I., Ougier M., Glatz J.P. Separation of actinides from rare earth elements by means of molten salt electrorefining with anodic dissolution of U–Pu–Zr alloy fuel // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **66**. P. 619–624.
6. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.
7. Zhang J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts-data review // *J. Nucl. Mater.* 2014. **447**. P. 271–284.
8. 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**. P. C203–C212.
9. Reddy B.P., Vandarkuzhali S., Subramanian T., Venkatesh P. Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2004. **49**. P. 2471–2478.
10. Xu M.H., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K.W., Yu J., Liu J.Y., Chen R.R., Zhang H.S., Zhang M.L., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten In/3LiCl–2KCl system // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 136506.
11. Serrano K., Taxil P. Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides // *J. Appl. Electrochem.* 1999. **29**. P. 497–503.
12. Rappleye D., Teaford K., Simpson M.F. Investigation of the effects of uranium(III)-chloride concentration on voltammetry in molten LiCl–KCl eutectic with a glass sealed tungsten electrode // *Electrochim. Acta*. 2016. **219**. P. 721–733.
13. Gao F., Wang C., Liu L., Guo J., Chang S., Chan L., Ouyang Y. Electrode processes of uranium ions and electrodeposition of uranium in molten LiCl–KCl // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. **280**. P. 207–218.
14. Koyama T., Iizuka M., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Electrodeposition of uranium in stirred liquid cadmium cathode // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 227–231.
15. Koyama T., Iizuka M., Shoji Y., Fujita R., Tanaka H., Kobayashi T., Tokiwai M. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1997. **34**. P. 384–393.
16. Iizuka M., Koyama T., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods // *J. Nucl. Mater.* 2007. **247**. P. 183–190.
17. Yin T., Liu K., Liu Y.L., Yan Y.D., Wang G.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical and Thermodynamic Properties of Uranium on the Liquid Bismuth Electrode in LiCl–KCl Eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. P. D722–D731.
18. Liu K., Tang H.B., Pang J.W., Liu Y.L., Feng Y.X., Chai Z.F., Shia W.Q. Electrochemical properties of uranium on the liquid gallium electrode in LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D554–D561.
19. Moriyama H., Yamana H., Nishikawa S., Miyashita Y., Moritani K., Mitsugashira T. Equilibrium distributions of actinides and lanthanides in molten chloride salt and liquid zinc binary phase system // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 197–202.
20. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium // *J. Alloys Compd.* 1996. **234**. P. 83–92.
21. Zhang J., Lahti E.A., Zhou W. Thermodynamic properties of actinides and rare earth fission products in liquid cadmium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. **303**. P. 1637–1648.
22. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Compd.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
23. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl–KCl molten salt phases // *Electrochim. Acta*. 2014. **133**. P. 354–358.
24. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A. Thermodynamics and separation factor of uranium from lanthanum in liquid eutectic gallium–indium alloy/molten salt system // *Electrochim. Acta*. 2014. **145**. P. 81–85.

25. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V., Luk'yanova Ya., Osipenko A., Bychkov A., Griffiths T.R. The effect of Al concentration on thermodynamic properties of Nd and U in Ga–Al-based alloys and the separation factor of Nd/U couple in a “molten salt-liquid metal system” // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. **311**. P. 687–693.
26. Novoselova A., Smolenski V. The influence of the temperature and Ga–In alloy composition on the separation of uranium from neodymium in molten Ga–In/3LiCl–2KCl system during the recycling of high-level waste // J. Nucl. Mater. 2018. **509**. P. 313–317.
27. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
28. Galus Z. Theoretical Basis of Electrochemical Analysis. Moscow: Mir, 1974.
29. ASM Binary Phase Diagrams, Software, ASM International, Copyright USA (1996). ISBN 0-87170-562-1.

УДК 548.3, 546.82, 546.88

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ЧЕТЫРЕХ TiZrVNb И ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ TiZrHfVNb ТУГОПЛАВКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

© 2023 г. И. С. Сипатов^{a, *}, С. А. Петрова^a, Е. В. Игнатьева^a, А. А. Ремпель^a^aИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ivan.sipatov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.03.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 28.05.2023 г.

Высокоэнтروпийные сплавы привлекают внимание исследователей благодаря наличию комплекса новых свойств. В работе рассмотрены факторы, влияющие на структуру высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) на основе элементов Ti, Zr, Hf, V и Nb. Приведены данные о структуре четырехкомпонентного $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$ и пятикомпонентного $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}V_{20}Nb_{20}$ сплавов, полученных при одинаковых режимах плавки и охлаждения в дуговой печи. Данные энергодисперсионного химического анализа показали, что химический состав сплавов соответствовал номинальному. На основании анализа микрофотографий поверхности слитков сделан вывод о том, что использованный режим плавки приводил к перегреву четырехкомпонентного сплава, а пятикомпонентного — нет. Экспериментально обнаружено, что первичное формирование четырехкомпонентного сплава происходит быстрее, чем пятикомпонентного, однако дальнейший переплав в условиях перегрева приводит к образованию многофазной структуры. Максимальное содержание ОЦК твердого раствора (98%) в сплаве $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$ было достигнуто при первом переплаве, а другой фазой (2%) был ГЦК твердый раствор. Максимальное содержание ОЦК твердого раствора (95%) в сплаве $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}V_{20}Nb_{20}$ было получено при повторном переплаве, а ОЦК, ГПУ твердые растворы и фаза Лавеса присутствовали в количестве не более 3%. Параметры кристаллической решетки основных фаз с ОЦК структурой для сплавов $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$ и $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}V_{20}Nb_{20}$ имели соответственно следующие значения — 3.270 и 3.362 Å. Установлено, что наряду с соблюдением термодинамических условий при получении тугоплавких ВЭСов с однофазной структурой важен выбор термовременных условий плавки и кристаллизации для каждого конкретного состава сплава.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, ОЦК твердый раствор, дуговая плавка, структура, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0235010623050092, **EDN:** VTDNAO

ВВЕДЕНИЕ

Для создания новых металлических материалов одним из передовых подходов является разработка многокомпонентных сплавов без доминирующего компонента, которые обладают высокими значениями энтропии смешения (ΔS_{mix}). Такие сплавы относят к группе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), а внимание к ним обусловлено наличием комплекса полезных свойств [1–8]. Оценку возможности получения однофазных ВЭС проводят, исходя из результатов теоретических расчетов и анализа структуры синтезированных образцов.

С увеличением числа компонентов значение ΔS_{mix} возрастает, но само по себе это не гарантирует успешного синтеза однофазного ВЭС [1–18]. На основании величин ΔS_{mix} , энтальпии смешения ΔH_{mix} , различия в размерах атомов химических элементов δ , температуры плавления сплава T_m , обобщенного термодинамического параметра Ω и сопоставления экспериментальных данных в ряде работ формулируются условия, при которых возможно получение ВЭС с однофазной структурой. В работах [14, 15] указывается, что одновременно должны соблюдаться как минимум следующие условия: $-15 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ кДж/моль и $\delta \leq 6.6\%$. В работах [13, 15, 17, 18] сообщается о комбинации других параметров: $\Omega \geq 1.1$ и $\delta \leq 6.6\%$, тогда как при значениях параметров: $1.1 < \Omega < 10$ и $\delta > 3.8\%$ сплавы будут иметь многофазную структуру. Однако, встречаются и другие требования к параметрам, например в [19] указано, что твердые растворы образуются только в сплавах при значениях $\delta < 4.0\%$.

Исходя из указанных выше параметров, в работе [13] на основании расчетов для систем Ti–Zr–Hf–V–Nb, Gd–Ti–Zr–Nb–Al и Zr–Hf–V–Nb–Ni сделан вывод о том, что для сплавов с эквиатомным составом, то есть одинаковым содержанием в сплаве всех химических элементов, формирование однофазного ВЭС возможно только для первой системы. В работах [10, 17, 20] сообщается об удачном синтезе сплава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$ с ОЦК-структурой. Данный тугоплавкий материал рассматривается как перспективный накопитель водорода, т.к. все элементы поглощают водород в значительных количествах. Взаимодействие водорода с этой системой наблюдается и при исключении из нее одного из элементов [12, 18, 20], что следует учитывать при выборе области применения сплавов.

Авторы работы [18] изучали серию сплавов системы Ti–Zr–V–Nb, с различным содержанием элементов для установления возможности получения однофазного ОЦК- твердого раствора, а также для определения изменений структуры под действием высокого давления водорода. Было установлено, что увеличение содержания циркония способствует образованию однофазной структуры. В работе [12] представлена сложная многоступенчатая методика синтеза ОЦК твердого раствора $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$, однако в нем всегда имелось небольшое количество дополнительных фаз. В работах [1–3, 22] подробно исследовали структуру образцов $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}$, при различных режимах термообработки (от 6 до 1273 К, от 1 до 700 ч). Однако, влияние исключения одного из элементов системы Ti–Zr–Hf–V–Nb на формирование ВЭС с однофазной структурой изучено недостаточно.

Для исследования в настоящей работе были выбраны тугоплавкие сплавы $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$ и $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$ (далее – TiZrVNb, TiZrHfVNb). Цель работы заключалась в определении влияния гафния на возможность образования четырехкомпонентных однофазных эквиатомных ВЭС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для подготовки образцов применяли чистые металлы Ti, Zr (99.99 мас. %), Hf, V (99.93 мас. %), Nb (99.97 мас. %). Плавку навесок массой 8 г проводили в дуговой печи 5SA (Centorr Vacuum Industries) с одним нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поде в атмосфере аргона при силе тока 275 А, время выдержки при максимальной температуре 20 ± 1 с. Расплав охлаждался до температуры ~ 973 К со скоростью 150 ± 30 К/с. Для однородности состава слитки сплавов переплавили не менее 8 раз, при этом потеря массы составляла менее 0.1 мас. %. После изучения структуры образцы сплавов повторно переплавляли в первоначальных условиях и исследовали повторно. Для изучения структуры из центральной части слитка сплава вырезали на электроискровом станке цилиндр, а из него диски. В ходе полировки удаляли деформированный слой (не менее 200 мкм), а на последней стадии полировки

Таблица 1. Рассчитанные параметры для эквиатомных четырех- и пятикомпонентных сплавов

Номер	Сплав	ΔS_{mix} , Дж/(моль · К)	ΔH_{mix} , кДж/моль	T_m , К	δ , %	Ω
1	TiZrHfVNb	13.38	0.11	2302	6.42	186.8
2	TiZrVNb	11.53	–0.15	2250	6.27	173.0
3	ZrHfVNb		0.20	2392	7.04	141.4
4	TiZrHfV		–1.93	2190	7.04	13.06
5	TiHfVNb		0.28	2345	2.61	95.7
6	TiZrHfNb		2.38	2331	2.56	11.3

использовали смесь коллоидной SiO_2 суспензии (0.04 мкм) и перекиси водорода. Металлографический анализ сплавов проводили на микроскопе Olympus GX51 с использованием программного обеспечения (ПО) SIAMS 700. Для травления макроструктуры использовали смесь – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 80 : 15 : 5$ (об. %). Структуру сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom XL, оснащенный приставкой для энергодисперсионного химического анализа (EDX). Рентгенограммы получали при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance Bruker (Cu- $K\alpha$ излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β -фильтр) с использованием ПО DIFFRAC^{plus} [23, 24] и базы данных PDF4+ (Release 2020) международного центра дифракционных данных (ICDD) [25]. Расчет параметров элементарной ячейки проводили в ПО Celref [26].

Для определения значений параметров (ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , δ , T_m , Ω), использовали математический аппарат и значения исходных величин из работ [13–16, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения параметров (ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , T_m , δ , Ω) для сплава TiZrHfVNb и других четырехкомпонентных эквиатомных сплавов системы Ti–Zr–Hf–V–Nb приведены в табл. 1. Из сопоставления рассчитанных параметров с критериями, обозначенными во введении, можно сделать следующие выводы. Для всех сплавов значения Ω удовлетворяют указанным критериям, но образование твердых растворов маловероятно в сплавах № 3 и № 4 из-за относительно высоких значений размерного параметра δ (более 6.6%). Вероятно, наиболее легкое формирование твердых растворов будет наблюдаться для сплавов № 5 и № 6, для которых δ существенно меньше критической величины, а остальные параметры также укладываются в рамки общепринятых значений. В пользу этого свидетельствует, например, большое количество экспериментальных работ [1–3, 22], в которых были получены твердые растворы в сплавах № 5 и 6.

Параметр δ для сплавов TiZrHfVNb и TiZrVNb находится вблизи критического значения, но у пятикомпонентного сплава естественно выше величина ΔS_{mix} , что должно способствовать более легкому формированию однофазной структуры. Кроме этого на фазовый состав ВЭС влияют такие факторы как чистота исходных компонентов, близость значений электроотрицательности элементов, концентрации валентных электронов и другое. Учитывая неоднозначность критериев, применяемых для определения вероятности образования однофазной структуры в многокомпонентных сплавах, за основу были взяты минимально необходимые условия из работ [13, 14], и для исследования были выбраны сплавы TiZrHfVNb и TiZrVNb.

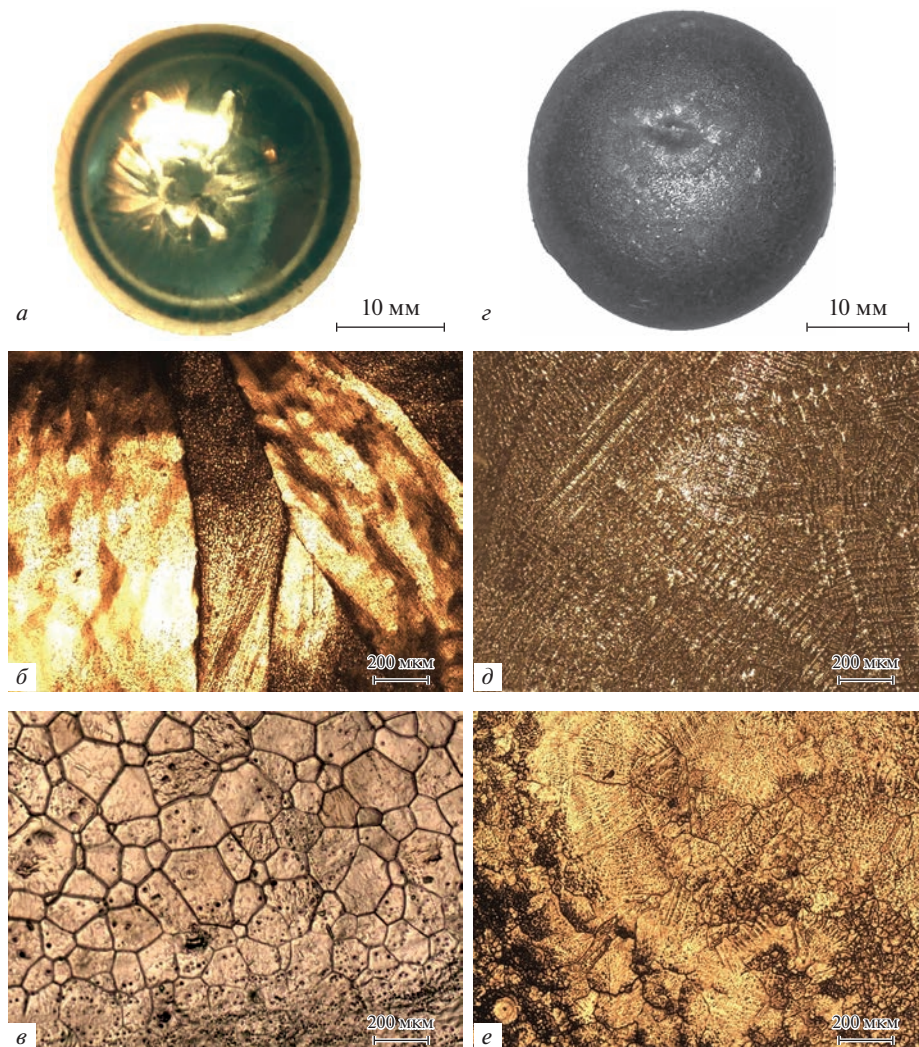


Рис. 1. Сплав TiZrHfVNb общий вид (*a*), вид сверху (*б*), донная часть (*в*) и сплав TiZrVNb общий вид (*з*), вид сверху (*д*), донная часть (*е*).

При одинаковых условиях плавки вид поверхности верхних и донных участков слитков TiZrHfVNb и TiZrVNb сплавов различался (рис. 1). Если для сплава TiZrHfVNb характерны металлический блеск и крупнозернистая структура (рис. 1*a*, 1*б*), то сплав TiZrVNb имел дендритную структуру с хаотичным расположением ветвей и матовую поверхность со слабым металлическим блеском (рис. 1*з*, 1*д*). Сравнительно гладкая поверхность дна слитка TiZrHfVNb, непосредственно прилегавшая к поду при последнем переплаве, имеет ячеистую структуру, формирующуюся при концентрационном переохлаждении (рис. 1*в*). Шероховатость отдельных ячеек в виде ребристости и бугорчатости связана с неустойчивостью растущих поверхностей из-за термических флуктуаций, несовершенств кристалла и неоднородности кристаллизационной среды [27]. Увеличение скорости охлаждения приводит к увеличению степени шероховато-

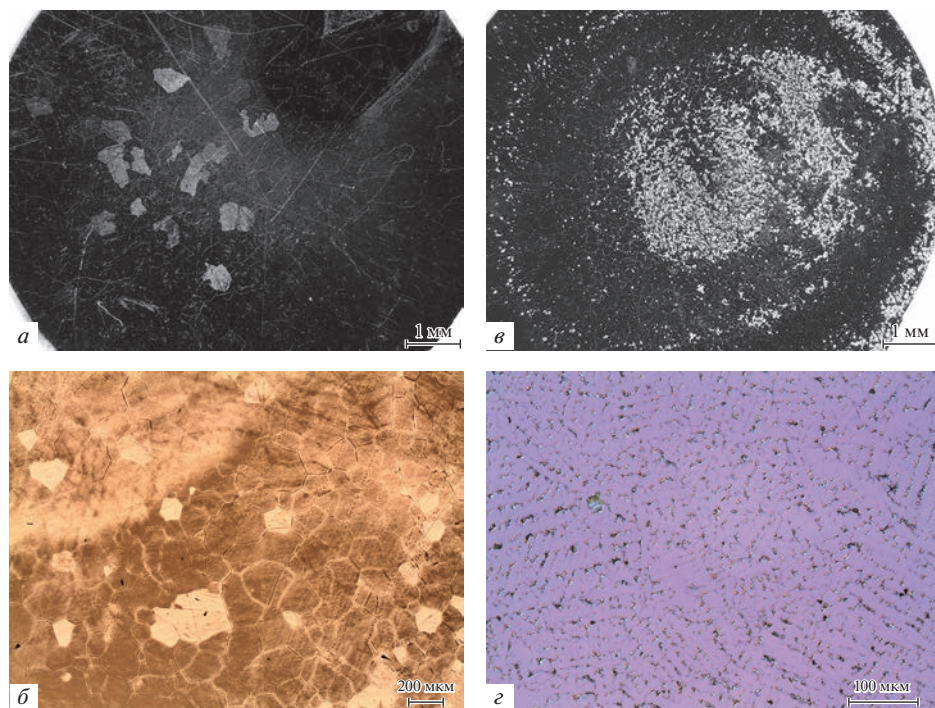


Рис. 2. Микрофотографии шлифов после травления: сплав TiZrHfVNb при увеличении $\times 50$ (а) и $\times 200$ (б), сплав TiZrVNb при увеличении $\times 50$ (в) и $\times 500$ (з).

сти [28], что в большей степени наблюдается на поверхности дна слитка TiZrVNb, имеющего значительную радиальную неоднородность, когда помимо появления неправильной ячеистой структуры имеют место участки с сильным изъязвлением, типа “апельсиновая корка” и сферические образования, напоминающие по форме кратеры (рис. 1е). Этим же объясняется сравнительно высокая шероховатость и тусклый металлический блеск поверхности сплава TiZrVNb. Дефект “апельсиновая корка” обычно связан с длительностью нагрева и/или с перегревом сплава. Различия структуры слитков сплавов объясняется различием кинетики их кристаллизации.

Микрофотографии продольных сечений центральных областей слитков представлены на рис. 2. Зерна в центральной части слитков имеют неправильную форму (рис. 2а, 2в), характерную для кристаллизации в неравновесных условиях. Сплав TiZrHfVNb более гомогенный и плотный по сравнению со сплавом TiZrVNb (рис. 2б, 2з). В образце TiZrHfVNb встречаются в небольшом количестве выделения второй фазы, которые малы по размеру (до 10–20 мкм в поперечнике) и располагаются преимущественно на границах зерен. Для сплава TiZrVNb характерна грубая дендритная структура, где выделения второй фазы размерами до 50–70 мкм локализованы в рыхлых междендритных прослойках (рис. 2з). Кроме того, на полученных слитках наблюдалась значительная зональная ликвация. После травления сплавов на макроструктуру были выявлены: неоднородная травимость, разноосность и разноразмерность зерен по сечению слитка. По краям образцов встречались участки с аномально крупными зернами, что вероятно обусловлено успевающей пройти собирательной рекристаллизацией.

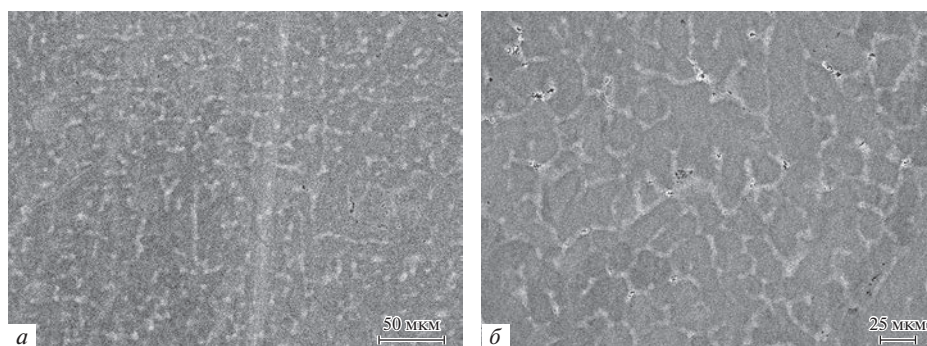


Рис. 3. Микрофотографии сплавов TiZrVNb при увеличении $\times 500$ (а) и $\times 1250$ (б).

На изображениях в обратно отраженных электронах (рис. 3а, 3б) образца сплава TiZrVNb, вырезанного из центральной части слитка, отчетливо видно присутствие как минимум двух фаз. Результаты определения химического состава сплавов приведены в табл. 2. Относительно номинального состава темная фаза содержит существенно больше ванадия и ниобия, тогда как светлая область обогащена цирконием. Сравнительно высокое содержание ванадия в обеих фазах сплава TiZrVNb, а также низкое содержание титана в исследованном сечении может быть связано с отмеченной ранее ликвацией.

На изображениях центральных участков сплава TiZrHfVNb (рис. 4а, 4б) отчетливо видны дендриты, которые идентичны представленным в работах [1–3] для литого однофазного ВЭС TiZrHfNb. Проведенный по сечению (рис. 4б) энерго-дисперсионный анализ показал, что химический состав (рис. 4в, 4г) на этом участке изменяется незначительно, и хорошо согласуется с дендритной структурой, а наблюдающийся контраст обусловлен кристаллографической ориентацией зерен. Таким образом, данный сплав в центральной части слитка, имеет структуру твердого раствора переменного состава.

Рентгенофазовый анализ (РФА), выполненный в донной и центральной частях слитков сплавов TiZrVNb, подтвердил наличие ликвации, показав различие фазового состава. В донной части образца TiZrVNb кроме четырех различных ОЦК (пр. гр. $Im-3m$) твердых растворов со следующими параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ), $a_{bcc} = 3.274$, $a_{bcc+} = 3.285$, $a_{bcc1} = 3.379$ и $a_{bcc2} = 3.152$ Å, составляющих в сумме почти 91 мас. % (от количества всех идентифицированных фаз), обнаружено около 5 мас. % титана. Ввиду близости ПЭЯ фаз bcc и $bcc+$, последняя на рис. 5 и 6 не отмечена.

Кроме указанных фаз в образце присутствуют две ГЦК-фазы (пр. гр. $Fm-3m$, $a_{fcc1} = 4.225$ и $a_{fcc2} = 4.824$ Å) и неизвестная фаза (предположительно нагар, см. рис. 1е).

Таблица 2. Химический состав сплавов TiZrVNb и TiZrHfVNb

Сплав	Цвет фазы	Ti, ат. %	Zr, ат. %	Hf, ат. %	V, ат. %	Nb, ат. %
TiZrVNb	Светлая фаза	19.7	35.2	—	25.9	19.2
	Темная фаза	21.0	14.7	—	31.1	33.3
TiZrHfVNb	Серая фаза	16.2	19.9	20.3	19.1	24.5

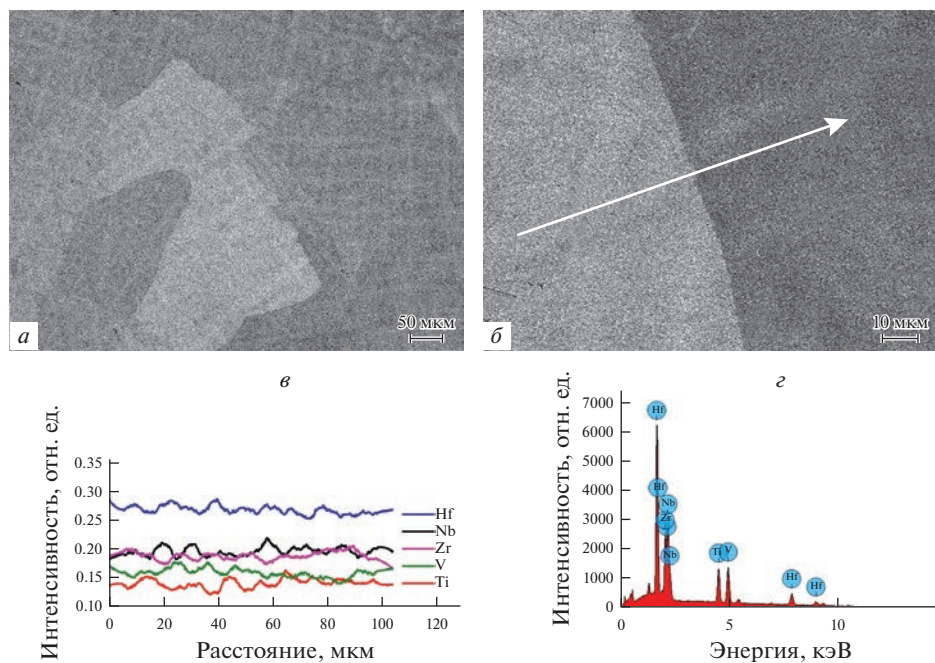


Рис. 4. Сплав TiZrHfVNb: общий вид при увеличении $\times 1250$ (а), $\times 3200$ (б), результаты EDX сканирования по линии (в), рентгеновский спектр EDX (г).

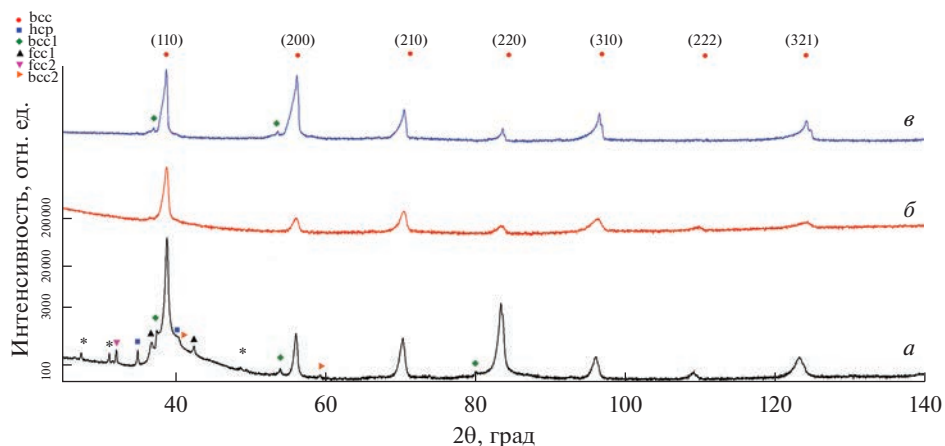


Рис. 5. Дифрактограммы сплава TiZrVNb: донная часть слитка (а), центральная часть слитка после первого (б) и последнего (в) переплава.

В образце из центральной части слитка после первого переплава установлено наличие двух фаз с ОЦК и ГЦК-структурами (рис. 5), значения их ПЭЯ приведены в табл. 3. ПЭЯ основной ОЦК-фазы существенно меньше значения $3.3226 \text{ \AA}$, определенного по правилу Вегарда (при учете ПЭЯ $\beta\text{-Ti}$ и $\beta\text{-Zr}$) для данного сплава. В работе [18] в ре-

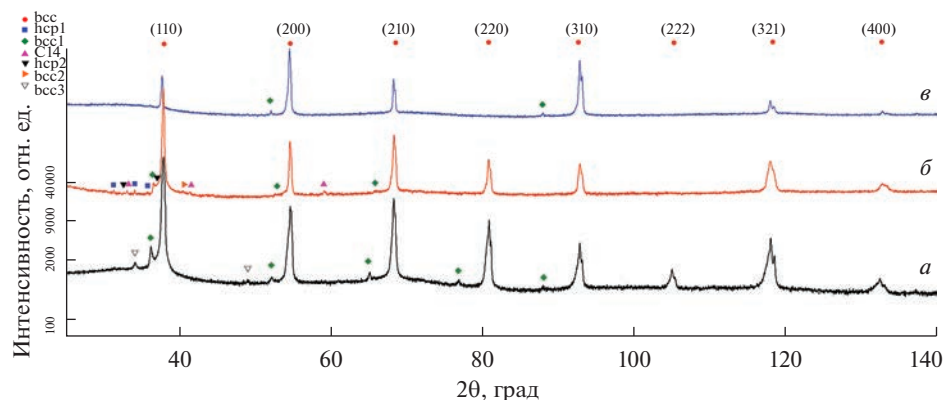


Рис. 6. Дифрактограммы сплава TiZrHfVNb: донная часть слитка (а), центральная часть слитка после третьего (б) и последнего (в) переплава.

зультате вакуумно-дугового переплава был получен ОЦК твердый раствор TiZrVNb с эквиатомным (номинальным) составом, который имел ПЭЯ равный 3.3076(2) Å. Для получения однофазной структуры сплава были проведены многократные переплавы синтезированного образца, но это не привело к формированию однофазного твердого раствора. Наоборот, появилось расслоение основной ОЦК-структуры (табл. 3, фазы *bcc* и *bcc+*), хотя фаза с ГЦК-структурой исчезла и вместо нее также образовалась ОЦК-структура. Формирование многофазной структуры сплава TiZrVNb в нашей работе, по-видимому, связано с выбранным режимом плавки.

Таблица 3. Данные о фазовом составе донной и центральной частей сплава TiZrVNb

№	Твердый р-р на основе	PDF4 [22]	Пр. гр.	Обозн. рис. 5	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	мас. %
Дно слитка*								
1	Zr _{0.48} Ti _{0.48} Nb _{0.04}	04-016-5017	<i>Im-3m</i>	bcc	3.274	4.629	35.11	45.7
2	Ti _{0.67} Nb _{0.33}	04-021-8198	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.285		35.45	36.6
3	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.379		38.59	4.8
4	Zr _{0.2} Nb _{0.8}	04-018-8009	<i>Im-3m</i>	bcc2	3.152		31.32	3.7
5	Ti	04-004-8449	<i>P63/mmc</i>	hcp	2.961		35.15	4.6
6	Zr _{0.33} V _{0.67}	04-016-6787	<i>Fm-3m</i>	fcc1	4.225		75.43	2.7
7	Zr _{0.88} Nb _{0.12}	04-007-3728	<i>Fm-3m</i>	fcc2	4.824		112.23	1.8
Середина слитка (первый переплав)								
1	Zr _{0.48} Ti _{0.48} Nb _{0.04}	04-016-5017	<i>Im-3m</i>	bcc	3.270		34.97	98.0
2	Zr _{0.33} V _{0.67}	04-016-6787	<i>Fm-3m</i>	fcc1	4.219		75.09	2.0
Середина слитка (последний переплав)								
1	Zr _{0.48} Ti _{0.48} Nb _{0.04}	04-016-5017	<i>Im-3m</i>	bcc	3.263		34.73	77.7
2	Ti _{0.67} Nb _{0.33}	04-021-8198	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.286		35.47	20.9
3	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.408		39.59	1.4

* Количественное соотношение между известными фазами.

Таблица 4. Данные о фазовом составе донной и центральной частей сплава TiZrHfVNb

	Твердый р-р на основе	PDF4 [22]	Пр. гр.	Обозн. рис. 6	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	мас. %
Дно слитка								
1	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc	3.362		38.00	82.7
2	(NbTiZr) _{0.333}	01-074-6010	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.374		38.39	14.2
3	Hf	04-006-2608	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.508		43.16	2.6
4	Zr	04-004-8948	<i>Im-3m</i>	bcc3	3.721		51.50	0.5
Середина слитка (промежуточный переплав)								
1	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc	3.362		38.01	94.7
2	Hf _{0.68} Nb _{0.32}	04-018-6061	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.474		41.94	0.4
3	Ti _{0.35} V _{0.65}	04-018-5035	<i>Im-3m</i>	bcc2	3.119		30.33	0.5
4	ZrNbV	04-017-6134	<i>P63/mmc</i>	C14	5.483	8.514	221.66	0.9
5	Zr	04-004-2989	<i>P63/mmc</i>	hcp1	3.212	5.266	47.06	0.3
6	Zr _{0.7} Ti _{0.3}	04-004-8478	<i>P63/mmc</i>	hcp2	3.125	5.052	42.74	3.2
Середина слитка (последний переплав)								
1	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc	3.363		38.03	91.6
2	(NbTiZr) _{0.333}	01-074-6010	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.374		38.41	8.0
3	Hf	04-006-2608	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.509		43.21	0.4

В донной части сплава TiZrHfVNb, как и в сплаве TiZrVNb, основной фазой являлся ОЦК твердый раствор (рис. 6, *bcc*), но с большим ПЭЯ ($a = 3.360 \text{ \AA}$), вместе с близкой по ПЭЯ второй ОЦК-фазой (*bcc*+) их доля составила порядка 97 мас. % (табл. 4). Кроме них в донной части присутствуют еще две ОЦК-фазы с ПЭЯ $a_{bcc1} = 3.508$, $a_{bcc3} = 3.721 \text{ \AA}$. В центральной части слитка сплава содержание основной ОЦК-фазы после одного из промежуточных переплавов составляло около 95 мас. % с увеличением практически до 100 мас. % к последнему переплаву (табл. 4). Полученное значение ПЭЯ для сплава TiZrHfVNb ($a = 3.362 \text{ \AA}$) несколько меньше, чем значения для литых образцов сплава данного состава с ОЦК-структурой, где ПЭЯ равны 3.377(2) [17], 3.3663(4) [20] и 3.371 $\text{\AA}$ (расчет по правилу Вегарда) [17] и соответствуют ПЭЯ твердого раствора на основе ZrTiNb (PDF4 #03-065-7192). Это различие в значениях ПЭЯ может быть обусловлено наличием дополнительных фаз — двух ГПУ-структур и фазы Лавеса (табл. 4). Подтверждением этого служат результаты работы [17], в которой сплав TiZrHfVNb, закаленный в воду после 48 ч выдержки при 1473 К, имел небольшое количество дополнительной фазы наряду с основной ОЦК-фазой с ПЭЯ равным 3.368(2) $\text{\AA}$.

Таким образом, очевидно, что при выбранных условиях получения (за счет перегрева) первичное формирование четырехкомпонентного сплава происходит быстрее, чем пятикомпонентного, однако дальнейший переплав в условиях перегрева приводит к расслоению и формированию многофазной структуры. Необходимо отметить, что формирование пятикомпонентного сплава происходит через образование ГПУ-структур и фазы Лавеса C14, чего в четырехкомпонентном сплаве не наблюдалось.

В заключение отметим, что исследованию сплава TiZrHfVNb посвящено существенно большее количество работ [10, 13, 17, 19], чем для сплава TiZrVNb [12, 18]. В работе [12] представлена сложная многоступенчатая методика синтеза ОЦК твердого раствора TiZrVNb, однако, и в нем присутствовало небольшое количество дополнительных фаз. В работе [21] сплав TiZrVNb был получен по более простой методике синтеза, но и он имел дендритную структуру. Таким образом, для получения однофазной структуры в сплавах TiZrHfVNb, TiZrVNb необходима разработка индивидуальных методик синтеза, которые бы определяли термовременные условия плавки и кристаллизации, а также число переплавов для каждого конкретного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены условия, влияющие на возможность формирования однофазного ВЭС на основе элементов Ti, Zr, Hf, V и Nb, учитывающие разницу атомных радиусов химических элементов, энтропию и энтальпию смешения, и другие термодинамические параметры.

В настоящей работе изучена возможность получения ВЭС TiZrVNb и TiZrHfVNb с ОЦК структурой путем дугового переплава в одинаковых условиях. Изучение фазового состава сплавов показало, что основной фазой в образцах TiZrVNb и TiZrHfVNb были ОЦК твердые растворы со значениями ПЭЯ соответственно 3.270 и 3.362 Å, а их доли составляли до ~98 и 95 мас. %. В ходе экспериментального исследования установлено, что первичное формирование четырехкомпонентного сплава происходит быстрее, чем пятикомпонентного, однако дальнейший переплав в условиях перегрева приводит к образованию многофазной структуры. На основании металлографического анализа и данных электронной микроскопии показано, что использованный режим плавки (без повторного переплава) для сплава TiZrVNb является близким к оптимальному, а для того, чтобы получить однофазный твердый раствор TiZrHfVNb с ОЦК решеткой следует оптимизировать термовременные условия плавки и кристаллизации.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

Исследование микроструктуры и микрорентгеноспектральный анализ выполнены на сканирующем электронном микроскопе Phenom XL, любезно предоставленном ООО “Мелитэк”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T. et al. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // *Materials Letters*. 2014. **130**. P. 277–280.
2. Ryltsev R.E., Estemirova S.K., Gaviko V.S. et al. Structural evolution in TiZrHfNb high-entropy alloy // *Materialia*. 2022. **21**. P. 101311.
3. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A. et al. Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2022. **140**. P. 107394.
4. Shen H., Zhang J., Hu J., et al. A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage // *Nanomaterials*. 2019. **9**. P. 1–9.
5. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G. et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *J. Alloys Compounds*. 2014. **591**. P. 11–21.
6. Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В. и др. Особенности кристаллизации, структуры и термической стабильности высокоэнтروпийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY // *Расплавы*. 2022. **5**. С. 443–453.
7. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A. et al. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russian Chemical Reviews*. 2022. **91**. № 6. P. RCR5023.
8. Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishev G.A. et al. Influence of thermal treatment on structure and hardness of high-entropy alloys CoCrFeNiMnV_x (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) // *The Physics of Metals and Metallography*. 2017. **118**. № 6. P. 579–590.
9. Stepanov N., Shaysultanov D., Yurchenko N. et al. Microstructure refinement on the CoCrFeNiMn high entropy alloy under plastic straining // *Materials Science Forum*. 2017. **879**. P. 1853–1858.

10. Fazakas E., Zadorozhnyy V., Varga L.K. et al. Experimental and theoretical study of $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{X}_{20}$ (X = V or Cr) refractory high-entropy alloys // *International J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. **47**. P. 131–138.
11. Senkov O.N., Woodward C.F. Microstructure and properties of a refractory $\text{NbCrMo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy // *Materials Science Engineering A*. 2011. **529**. P. 311–320.
12. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. et al. Low-density, refractory multi- principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: microstructure and phase analysis // *Acta Materials* 2013. **61**. P. 1545–1557.
13. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Ilinykh N.I. et al. Analysis of the probability of synthesizing high-entropy alloys in the systems Ti–Zr–Hf–V–Nb, Gd–Ti–Zr–Nb–Al, and Zr–Hf–V–Nb–Ni, *Physical Mesomechanics*. 2021. **24**. P. 701–706.
14. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multicomponent alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2008. **10**. № 6. P. 534–538.
15. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G. et al. Guidelines in Predicting Phase Formation of High-Entropy Alloys // *Communications*. 2014. **4**. №. 12. P. 57–62.
16. Mityushova Y.A., Gibadullina A.F., Zhilina E.M. et al. thermodynamic estimation of the formation of a high-entropy Al–Nb–Ti–V–Zr // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 187–191.
17. Pacheco V., Lindwall G., Karlsson D. et al. Thermal stability of the HfNbTiVZr high-entropy alloy // *Inorganic Chemistry*. 2019. **58**. P. 811–820.
18. Nygård M.M., Ek G., Karlsson D. et al. Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 55. P. 29140–29149.
19. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. **121**. P. 733–764.
20. Sleiman S., Huot J. Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy // *J. Alloys Compounds*. 2021. **861**. P. 158615.
21. Montero J., Ek G., Sahlberg M. et al. Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti–V–Zr–Nb refractory high entropy alloy // *Scripta Materialia*. 2021. **194**. P. 113699.
22. Hu Y.M., Liu X.D., Guo N.N. et al. Microstructure and mechanical properties of NbZrTi and NbHfZrTi alloys // *Rare Metals*. 2019. **38**. P. 840–847.
23. DIFFRAC. Eva V5. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbrückenstraße 50, D – 76187, Karlsruhe, Germany. 2019.
24. DIFFRAC^{Plus}. TOPAS. Bruker AX. GmbH, Ostliche. Rheinbrückenstraße 50, D – 76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
25. Gates-Rector S., Blanton T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database // *Powder Diffraction*. 2019. **34**. P. 352–360.
26. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Physique.
27. Фришберг И.В., Кватер Л.И. Обменные процессы при кристаллообразовании. Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. С. 191–211.
28. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF FOUR TiZrVNb AND FIVE-COMPONENT TiZrHfVNb REFRACTORY HIGH-ENTROPY ALLOYS

I. S. Sipatov¹, S. A. Petrova¹, E. V. Ignatieva¹, A. A. Rempel¹

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

High-entropy alloys attract researcher's attention due to the presence of a set of new properties. The paper considers the factors affecting the structure of high-entropy alloys (HEAs) based on the elements Ti, Zr, Hf, V, and Nb. The structure data of four-component $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$ and five-component $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$ alloys, which were obtained under the same melting and cooling conditions in an arc furnace, are presented. The data of the EDX analysis showed that the chemical composition of the alloys corresponded to the nominal one. Analysis of micrographs of the ingots surface allows us to conclude that the applied melting mode led to overheating of the four-component alloy, but not for the five-component one. It was experimentally found that the primary formation of the four-component alloy occurs faster than that of the five-component one, but further remelting under overheating conditions leads to multiphase structure formation. The maximum content of BCC solid solution (98%) in $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$ alloy was achieved during the first remelting, another phase was FCC solid solution (2%). The maximum content of BCC solid solution

(95%) in $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$ alloy was obtained by repeated remelting, BCC, HCP solid solutions, and the Laves phase were presented in the amount of 3% or less. The crystal lattice parameters of the BCC main phases for the $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$ and $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$ alloys were 3.270 and 3.362 Å, respectively. It was established that to obtain refractory HEAs with a single-phase structure it is important both fulfilment of thermodynamic conditions and correct choice of time-temperature conditions of melting and crystallization for each specific alloy composition.

Keywords: high-entropy alloy, BCC solid solution, arc melting, structure, phase composition

REFERENCES

1. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T. et al. A refractory $\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // *Materials Letters*. 2014. **130**. P. 277–280.
2. Ryltsev R.E., Estemirova S.K., Gaviko V.S. et al. Structural evolution in TiZrHfNb high-entropy alloy // *Materialia*. 2022. **21**. P. 101311.
3. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A. et al. Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2022. **140**. P. 107394.
4. Shen H., Zhang J., Hu J., et al. A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage // *Nanomaterials*. 2019. **9**. P. 1–9.
5. Salishev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G. et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *Journal of Alloys Compounds*. 2014. **591**. P. 11–21.
6. Uporov S.A., Estemirova S.Kh., Sterkhov E.V. et al. Osobennosti kristallizatsii, struktury i termicheskoj stabil'nosti vysokoentropiynykh splavov GdTbDyHoSc i GdTbDyHoY [Features of crystallization, structure and thermal stability of high-entropy alloys GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY] // *Raspilavy*. 2022. № 5. P. 443–453. [In Russian].
7. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A. et al. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russian Chemical Reviews*. 2022. **91**. № 6. P. RCR5023.
8. Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishev G.A. et al. Influence of thermal treatment on structure and hardness of high-entropy alloys CoCrFeNiMnV_x ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) // *The Physics of Metals and Metallography*. 2017. **118**. № 6. P. 579–590.
9. Stepanov N., Shaysultanov D., Yurchenko N. et al. Microstructure refinement on the CoCrFeNiMn high entropy alloy under plastic straining // *Materials Science Forum*. 2017. **879**. P. 1853–1858.
10. Fazakas E., Zadorozhnyy V., Varga L.K. et al. Experimental and theoretical study of $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{X}_{20}$ ($\text{X} = \text{V}$ or Cr) refractory high-entropy alloys // *International J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. **47**. P. 131–138.
11. Senkov O.N., Woodward C.F. Microstructure and properties of a refractory $\text{NbCrMo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy // *Materials Science Engineering A*. 2011. **529**. P. 311–320.
12. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: microstructure and phase analysis // *Acta Materials*. 2013. **61**. P. 1545–1557.
13. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Ilinykh N.I. et al. Analysis of the probability of synthesizing high-entropy alloys in the systems Ti–Zr–Hf–V–Nb, Gd–Ti–Zr–Nb–Al, and Zr–Hf–V–Nb–Ni, *Physical Mesomechanics*. 2021. **24**. P. 701–706.
14. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multicomponent alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2008. **10**. № 6. P. 534–538.
15. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G. et al. Guidelines in Predicting Phase Formation of High-Entropy Alloys // *Communications*. 2014. **4**. № 12. P. 57–62.
16. Mityushova Y.A., Gibadullina A.F., Zhilina E.M. et al. Thermodynamic estimation of the formation of a high-entropy Al–Nb–Ti–V–Zr // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 187–191.
17. Pacheco V., Lindwall G., Karlsson D. et al. Thermal stability of the HfNbTiVZr high-entropy alloy // *Inorganic Chemistry*. 2019. **58**. P. 811–820.
18. Nygård M.M., Ek G., Karlsson D. et al. Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 55. P. 29140–29149.
19. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. **121**. P. 733–764.

20. Sleiman S., Huot J. Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy // *Journal of Alloys Compounds*. 2021. **861**. P. 158615.
21. Montero J., Ek G., Sahlberg M. et al. Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti–V–Zr–Nb refractory high entropy alloy // *Scripta Materialia*. 2021. **194**. P. 113699.
22. Hu Y.M., Liu X.D., Guo N.N. et al. Microstructure and mechanical properties of NbZrTi and NbHfZrTi alloys // *Rare Metals*. 2019. **38**. P. 840–847.
23. DIFFRAC. Eva V5. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D–76187, Karlsruhe, Germany. 2019.
24. DIFFRAC^{Plus}, TOPAS. Bruker AX. GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D–76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
25. Gates-Rector S., Blanton T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database // *Powder Diffraction*. 2019. **34**. P. 352–360.
26. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Physique.
27. Frishberg I.V., Kvater L.I. Obmennie process pri cristalloobrazovanii [Exchange processes during formation of crystals]. Processy realnogo cristalloobrazovaniya [Processes of real crystal formation]. M.: Nauka. 1977. P. 191–211. [In Russian].
28. Timofeeva V.A. Rost crystallov iz rastvorov-rasplavov [Crystal growing from solutions-melts]. M: Nauka. 1978. [In Russian].

УДК 544.6.018.23-143:546.791'831-31

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАТОДНОГО ОСАДКА $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРОТЕКАНИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЙ

© 2023 г. В. Е. Кротов^а, *, Е. С. Филатов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vekro@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 03.06.2023 г.

Представлена математическая модель электролитического синтеза кристаллического катодного осадка $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ при одновременном и непрерывном протекании на электроде электрохимической и химической реакций. Диоксид урана образуется по электрохимической реакции восстановления ионов уранила UO_2^{2+} , цирконий попадает в осадок по химической реакции обмена. При использовании уравнений Фарадея и Фика получено выражение для расчета содержания диоксида циркония в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$. Оно адекватно описывает процесс синтеза в расплаве $\text{NaCl--KCl--UO}_2\text{Cl}_2\text{--ZrCl}_4$. Установлено качественное совпадение геометрической формы зависимостей, и, в ряде случаев, количественное соответствие расчетных и экспериментальных значений концентрации диоксида циркония от условий процесса (концентрации ZrCl_4 , плотности тока электролиза и температуры). Расхождение величин объяснено улетучиванием части ZrCl_4 из электролита при электролизе, что не учитывалось при выводе аналитического уравнения.

Ключевые слова: солевой расплав, электрохимическая и химическая реакции, математическая модель, катодный осадок, $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$, аналитическое уравнение, диоксид циркония

DOI: 10.31857/S0235010623050067, EDN: ZQZOKN

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена созданию математической модели процесса кристаллизации катодного осадка $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций с получением аналитического выражения для расчета содержания ZrO_2 . Его адекватность будет проверена при сопоставлении расчетных и экспериментальных зависимостей и значений концентрации диоксида циркония от плотности тока электролиза и его длительности, температуры и концентраций UO_2Cl_2 и ZrCl_4 при электролитическом получении кристаллической системы $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ в расплавленном электролите $\text{NaCl--KCl--UO}_2\text{Cl}_2\text{--ZrCl}_4$.

Известны, и хорошо изучены электрохимические реакции, которые сопровождаются предшествующими или последующими химическими реакциями. Появились публикации и об электрохимических реакциях, когда химические реакции протекают на электроде совместно с ними [1–5]. Так, при электролизе хлоридной расплавленной эквимольной смеси NaCl--KCl , содержащей добавки UO_2Cl_2 , ZrCl_4 и ThCl_4 , получены

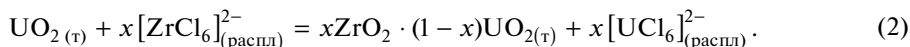
кристаллические катодные осадки $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ [1–4], $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$ и $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--ThO}_2$ [5]. При этом диоксид урана образуется в результате электрохимической реакции, а цирконий и торий попадают в твердую фазу по химической реакции. Отличительной особенностью этих электрохимических реакций является то, что ZrO_2 и ThO_2 присутствуют в катодном осадке в виде кристаллического продукта, в то время как при обычных условиях они являются порошкообразными веществами.

Образование указанных систем наряду с научным может представлять и практический интерес для атомной энергетики [6]. Более подробно исследовано электролитическое получение катодных осадков $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$. Концентрация диоксида циркония в них изменялась в широких пределах, и достигала 98 мол. % [3].

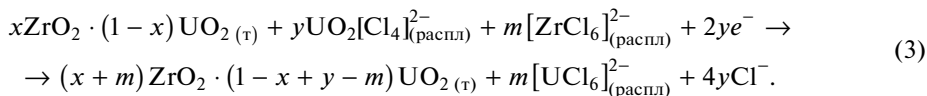
Механизм синтеза кристаллического осадка в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ приведен в работе [2]. Упрощенно его можно представить следующим образом. При включении тока первой на инертном катоде появляется индивидуальная фаза UO_2 по электрохимической реакции (1):



Образовавшиеся кристаллы диоксида урана взаимодействуют с ионами циркония, которые присутствуют в расплавленном электролите, с образованием кристаллического твердого раствора UO--ZrO_2 по химической реакции (2):



Цирконий замещает уран в кристаллической решетке диоксида, а в солевую фазу переходит эквивалентное количество ионов урана U(IV) . Последующая кристаллизация UO_2 до окончания электролиза будет происходить на поверхности твердого раствора, состав которого может меняться. Диоксид урана выделяется уже не в виде индивидуальной фазы, он входит с деполаризацией в кристаллическую решетку твердого раствора. Ионы циркония будут взаимодействовать уже с диоксидом урана, который является составной частью поверхностного слоя бинарной оксидной системы $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$. При этом электрохимическая и химическая реакции будут протекать не последовательно, как в начальный момент, а одновременно. Процесс синтеза кристаллического твердого раствора происходит теперь в соответствии с уравнением (3):



Количественный состав катодного осадка $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ зависит от соотношения скоростей электрохимической (1) и химической (2) реакций. Скорость электрохимической реакции определяется плотностью тока электролиза. Чем она выше, тем больше доля UO_2 в оксидной фазе при прочих равных условиях. Скорость химической реакции лимитируется диффузией ионов циркония из объема электролита к поверхности катодного осадка. Она следует закону Фика и линейно зависит от их концентрации. Рост концентрации Zr^{4+} в жидкой фазе будет способствовать увеличению доли циркония в катодном продукте. Предельное содержание ZrO_2 в кристаллической фазе определяется термодинамикой химической реакции обмена. Представленный механизм позволяет связать состав катодного осадка с составом солевой фазы и условиями электролиза, и получить в итоге математическое уравнение процесса.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В КАТОДНОМ ОСАДКЕ $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$

При выводе уравнения были приняты следующие допущения:

- UO_2 и твердый раствор $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ образуются в виде сплошного осадка;
- концентрация ионов Zr(IV) на поверхности раздела фаз катодный осадок/расплав близка к нулю; это условие соблюдается, т.к. константа равновесия химической реакции полной замены диоксида урана на диоксид циркония равна 170 при 700°C [3].

Мольное содержание диоксида циркония, $b(\text{ZrO}_2)$, в кристаллическом катодном осадке $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ можно рассчитать по уравнению (4):

$$b(\text{ZrO}_2) = \frac{v(\text{ZrO}_2)}{v(\text{UO}_2) + v(\text{ZrO}_2)} \cdot 100\%, \text{ мол. \%} \quad (4)$$

здесь v — количество вещества, моль.

Цирконий попадает в твердый раствор по химической реакции. Массу и количество вещества циркония и, соответственно, количество вещества диоксида циркония можно определить с помощью закона Фика по формуле (5), зная время электролиза τ :

$$v(\text{ZrO}_2) = v(\text{Zr}) = \frac{m(\text{Zr})}{M(\text{Zr})} = \frac{D(\text{Zr}_{(\text{IV})}) \cdot c(\text{Zr}_{(\text{IV})}) \cdot S \cdot \tau}{M(\text{Zr}) \cdot \delta}, \text{ моль}, \quad (5)$$

где m — масса, и M — молярная масса, D — коэффициент диффузии ионов, c — концентрация в расплавленной солевой фазе в г/см^3 , S — площадь поверхности электрода, δ — толщина диффузионного слоя ионов циркония. Концентрация ионов c связана с массовой концентрацией ω , соотношением (6):

$$c = \frac{m(\text{Zr})}{V(\text{распл})} = \frac{m(\text{Zr})}{P(\text{распл})} \cdot d(\text{распл}) = \frac{\omega(\text{Zr}_{(\text{IV})}) \cdot d(\text{распл})}{100\%}, \text{ г/см}^3, \quad (6)$$

где V , d и P — объем, плотность и масса солевого расплава соответственно.

Подставляя уравнение (6) в формулу (5), получаем выражение (7) для расчета количества вещества диоксида циркония в кристаллическом катодном осадке $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$

$$v(\text{ZrO}_2) = v(\text{Zr}) = \frac{D(\text{Zr}_{(\text{IV})}) \cdot \omega(\text{Zr}_{(\text{IV})}) \cdot d \cdot S \cdot \tau}{100\% \cdot \delta}, \text{ моль}. \quad (7)$$

Знаменатель уравнения (4) является суммой количества веществ диоксидов урана и циркония в твердом растворе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$. С учетом уравнения (2), она равна исходному количеству вещества диоксида урана, который появляется на катоде по электрохимической реакции (1). Его можно рассчитать с привлечением уравнения Фарадея по формуле (8):

$$v(\text{UO}_2) + v(\text{ZrO}_2) = v(\text{UO}_2)_{\text{исходн}} = \frac{m(\text{UO}_2)}{M(\text{UO}_2)} = \frac{I \cdot \tau \cdot \eta(\text{UO}_2)}{53.6}, \text{ моль}, \quad (8)$$

где I — сила тока, τ — время электролиза, η — выход по току и $M(\text{UO}_2)/2 \cdot 26.8$ электрохимический эквивалент диоксида урана.

В итоге получаем уравнение (9):

$$b(\text{ZrO}_2) = \frac{53.6 \cdot D \cdot \omega \cdot d(\text{распл}) \cdot S \cdot \tau}{100\% \cdot \delta \cdot M(\text{Zr}) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta} \cdot 100\%, \text{ мол. \%}. \quad (9)$$

Оно позволяет рассчитать мольное содержание диоксида циркония в катодном осадке $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций, если известны значения всех входящих в него величин.

ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ УРАВНЕНИЯ

Адекватность уравнения проверяли при сопоставлении экспериментальных и рассчитанных по уравнению (9) значений содержания ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 и их зависимостей от условий процесса. При этом другие параметры, за исключением исследуемого, оставались неизменными. В уравнение входит ряд величин, точные значения которых неизвестны. Физико-химические свойства расплавленного электролита в этом случае полагали равными аналогичным величинам для расплавленной эквимольной смеси $NaCl-KCl$, а также для этого электролита с добавками $ZrCl_4$ либо UO_2Cl_2 . Так значение плотности расплава $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ взяли в работе [8] для этой солевой смеси без $ZrCl_4$. Она составляет для условий наших опытов $1.66-1.97 \text{ г/см}^3$. В расчетах приняли плотность величиной постоянной и равной 1.7 г/см^3 . При этом максимальная относительная ошибка не превышает 11%.

В литературе имеется всего несколько публикаций о толщине диффузионного слоя ионов в солевых расплавах [9–13]. Показано, что δ зависит от плотности тока, температуры, и геометрии электрода [11, 12]. В хлоридном расплаве $NaCl-KCl$ ее значения для ионов Ag^+ составляли 0.17; 0.18 и 0.19 мм при 660, 760 и 860°C соответственно [9]. Для нитратного расплавленного электролита $NaNO_3-KNO_3$, содержащего 2 мас. % $AgNO_3$, они изменялись от 0.11 до 0.33 мм в диапазоне температур $230-340^\circ\text{C}$ [12]. Более высокое значение δ найдено для ионов $Zr(IV)$ в эквимольной смеси $NaCl-KCl$ с добавкой 0.3 мас. % K_2ZrF_6 [10]. Толщина диффузионного слоя оказалась равна 0.43 мм при 700°C . В расчетах по уравнению (9) использовали величину 0.3 мм, что соответствует, примерно, среднему из указанных выше значений. Принятая величина может повлиять на расчетное содержание оксида циркония в катодном осадке UO_2-ZrO_2 , но не должна сказаться на геометрической форме зависимостей состава оксидной фазы от условий процесса.

Значения коэффициентов диффузии ионов циркония рассчитывали по уравнению (10), которое приведено в работе [14] для расплава $NaCl-KCl-ZrCl_4$

$$D = \exp(-2.35 - 2230/T), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (10)$$

Они оказались равны $2.3 \cdot 10^{-5}$, $3.0 \cdot 10^{-5}$ и $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для 700, 750 и 790°C соответственно. В расчетах полагали, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации тетрахлорида циркония, что оправдано для разбавленных по $ZrCl_4$ расплавленных электролитов в условиях наших опытов.

Менее определенной является площадь поверхности катодного осадка. В течение электролиза она изменяется в несколько раз в результате кристаллизации UO_2-ZrO_2 . В расчетах мы использовали ее среднее значение, равное половине суммы площади боковой поверхности цилиндрического электрода до, $S(0)$, и после, $S(\tau)$, электролиза

$$S = 0.5 \cdot [S(0) + S(\tau)]. \quad (11)$$

Начальный радиус катода, $r(0)$, равнялся 0.05 см. Радиус электрода с осадком после окончания электролиза, $r(\tau)$, определяли, полагая, что катодный осадок образуется только на боковой поверхности электрода, остается гладким и сохраняет цилиндрическую форму. Это схематично показано на рис. 1. Даже в случае гладкой поверхности катодного осадка затруднительно оценить относительную ошибку определения величины поверхности. Еще сложнее это сделать из-за образования на ней дендритов. По-видимому, относительная ошибка определения величины поверхности может быть не менее 50%.

Размеры катодного осадка определяют преимущественно диоксидом урана с учетом того, что близки радиусы ионов урана и циркония в степени окисления +4. Из ри-

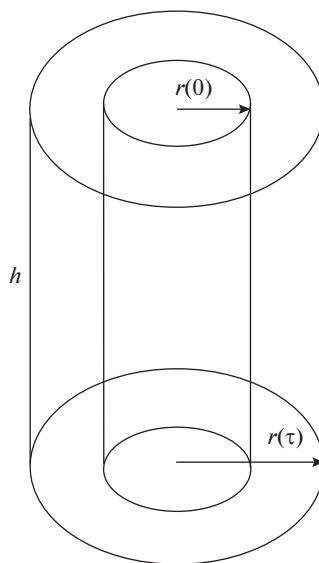


Рис. 1. Платиновый катод с осадком кристаллического твердого раствора $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$.

сунка следует, что объем твердого раствора, V , можно определить, как разность объемов внешнего и внутреннего цилиндров. С учетом уравнения Фарадея он равен

$$V = \pi \cdot h \cdot [r(\tau)^2 - r(0)^2] = \frac{m(\text{UO}_2)}{\rho(\text{UO}_2)} = \frac{M(\text{UO}_2) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta(\text{UO}_2)}{53.6 \cdot \rho}, \quad (12)$$

где ρ — плотность кристаллического диоксида урана; h — высота катода.

Отсюда

$$S(\tau) = 2 \cdot \pi \cdot h \cdot \sqrt{r_0^2 + \frac{M(\text{UO}_2) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta(\text{UO}_2)}{53.6 \cdot \rho \cdot \pi \cdot h}}. \quad (13)$$

Плотность кристаллического диоксида урана составляет (г/см^3): 10.85 [15], 10.85–10.90 [16] и 10.92 ± 0.04 [17], что близко к теоретическому значению для индивидуального диоксида — 10.96 [18]. В расчетах приняли величину 10.9 г/см^3 . Выход по току диоксида урана предположили равным 100%.

Влияние плотности тока электролиза

Влияние плотности тока электролиза исследовали в интервале значений $0.1\text{--}0.5 \text{ А/см}^2$ при температуре 750°C и концентрации ионов Zr(IV) в солевом расплаве 1.2 мас. %. Продолжительность электролиза была неизменной, и составляла 5 ч. Расчетная зависимость представлена на рис. 2 в виде сплошной линии. Здесь же приведены экспериментальные значения содержания диоксида циркония для трех значений плотности тока 0.14, 0.28 и 0.42 А/см^2 (ток электролиза равен 55, 110 и 165 мА соответственно). Исходный электролит содержал 5.5 мол. % UO_2Cl_2 .

Видно, что концентрация диоксида циркония в осадке уменьшается при увеличении плотности тока. Такое ее изменение обусловлено возрастанием скорости электрохимической реакции восстановления ионов UO_2^{2+} до диоксида урана и увеличением его массы. Расчетная зависимость является нелинейной. Аналогично нелинейно

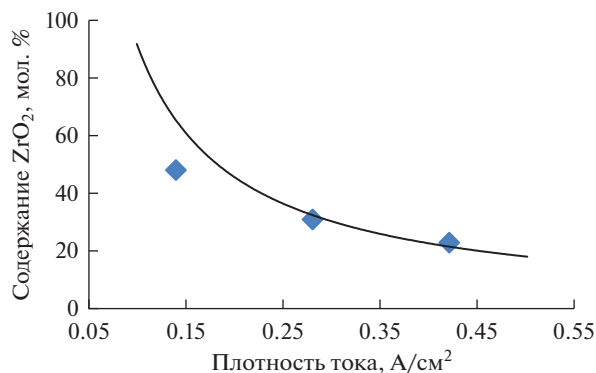


Рис. 2. Влияние плотности тока на содержание ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 . Расплав $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$, ($Zr(IV)$ – 1.2 мас. %), $750^\circ C$, τ – 5 ч. Линия – расчет, квадраты – эксперимент.

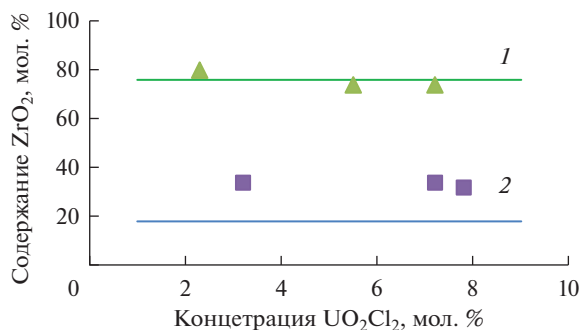


Рис. 3. Влияние концентрации UO_2Cl_2 в расплаве $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ на содержание ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 . Линии – расчет, фигуры – эксперимент. 1 – $700^\circ C$, $0.08 A/cm^2$, 8.3 ч, $Zr(IV)$ – 1.0 мас. %; 2 – $750^\circ C$, $0.63 A/cm^2$, 1.0 ч, $Zr(IV)$ – 1.4 мас. %.

располагаются и экспериментальные данные. Установлено совпадение расчетных и экспериментальных величин при плотностях тока 0.28 и $0.42 A/cm^2$.

Влияние концентрации UO_2Cl_2 в солевом расплаве

Влияние концентрации UO_2Cl_2 в солевом расплаве исследовали в интервале значений 1–9 мол. % при 700 и $750^\circ C$. Содержание ионов $Zr(IV)$ в жидкой фазе составляло 1.0 и 1.2 мас. %. Результаты приведены на рис. 3, где расчетные значения представлены линиями, а экспериментальные – геометрическими фигурами.

Расчетные значения содержания диоксида циркония в катодном осадке не зависят от концентрации хлорида уранила в солевом расплаве, что и следовало ожидать из уравнения (9). Концентрация UO_2Cl_2 в него не входит. Ее изменение может повлиять на плотность электролита. Следует ожидать, что в исследованном небольшом интервале концентраций UO_2Cl_2 от 1 до 9 мол. % плотность солевого расплава практически не меняется. Линейно располагаются и экспериментальные величины содержания

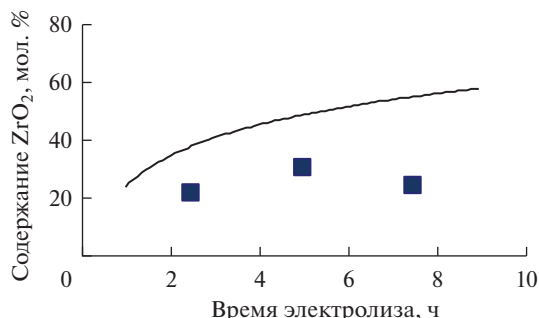


Рис. 4. Влияние времени электролиза на содержание ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 . Расплав $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ ($Zr(IV)$ — 1.2 мас. %), $750^\circ C$, плотность тока 0.28 A/cm^2 . Линия — расчет, квадраты — эксперимент.

ZrO_2 в твердом растворе. Установлено совпадение экспериментальных и расчетных значений состава катодного осадка UO_2-ZrO_2 при $700^\circ C$.

Влияние продолжительности электролиза

Влияние продолжительности электролиза изучали при $750^\circ C$ и плотности тока 0.28 A/cm^2 . Длительность электролиза изменяли от 2.5 до 7.5 ч. Концентрация ионов циркония в расплавленной фазе составляла 1.2 мас. %. Результаты представлены на рис. 4, где расчетная зависимость показана линией, а экспериментальные данные — прямоугольными фигурами. Вычисленные по уравнению (9) значения содержания ZrO_2 возрастали с увеличением продолжительности электролиза. Зависимость является нелинейной. Нелинейно, но по-иному, и экстремально располагаются экспериментальные данные. Концентрация ZrO_2 в катодных осадках сначала возрастала при увеличении времени электролиза, а после пяти часов она начала снижаться. Такое изменение состава UO_2-ZrO_2 можно связать с дополнительным уменьшением в расплаве содержания тетраоксида циркония, которое не связано с протеканием химической реакции. Согласно уравнению (2) молярные концентрации циркония(IV) и урана(IV) в солевом электролите должны изменяться равным образом. Однако, это наблюдается в расплаве $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ только при $700^\circ C$ и длительности электролиза равной одному часу [20, 21]. В остальных случаях концентрация $ZrCl_4$ изменялась более значительно. Расхождение между изменениями концентраций тетраоксидов урана и циркония в расплаве возрастало при увеличении длительности электролиза и при повышении температуры [20, 21] в результате высокой летучести $ZrCl_4$ из солевого расплава [19]. Поэтому, в условиях наших опытов, процесс кристаллизации UO_2-ZrO_2 протекал при более низкой концентрации тетраоксида в электролите по сравнению с отсутствием испарения его из солевой фазы. Это может быть причиной снижения концентрации диоксида циркония в осадке при длительности электролиза свыше 5 ч. Изменение концентрации $ZrCl_4$ в электролите за счет его летучести не учитывали при выводе уравнения (9). Можно считать близкими расчетные и экспериментальные значения состава катодного осадка при длительности электролиза до 5 ч. Они различаются в 1.6 раза.

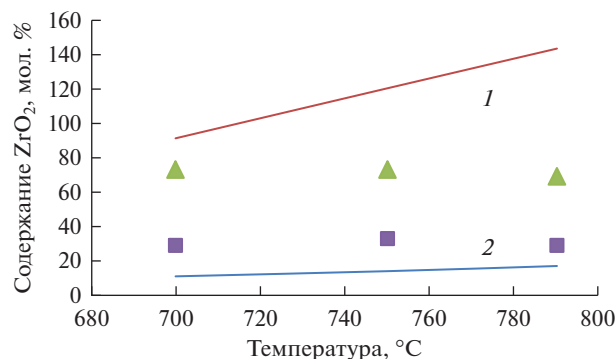


Рис. 5. Влияние температуры на содержание ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 , расплав $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ ($Zr(IV)$ — 1.2 мас. %). Линии — расчет, фигуры — эксперимент. 1 — 0.08 A/cm^2 , 8.3 ч; 2 — 0.63 A/cm^2 , 1 ч.

Влияние температуры электролита

Влияние температуры электролита исследовали в интервале значений $700-790^\circ\text{C}$. Результаты приведены на рис. 5 для двух плотностей тока. Концентрация ионов циркония(IV) была одной и той же, и составляла 1.2 мас. %. Расчетные величины содержания ZrO_2 в оксидной фазе возрастали линейно в 1.6 раза при увеличении температуры до 790°C за счет повышения во столько же раз коэффициента диффузии ионов циркония в электролите. Однако, зависимости имеют разный температурный коэффициент из-за того, что не равны были значения содержания диоксида циркония при 700°C .

Экспериментальные значения практически не зависели от температуры. Ее повышение не повлияло на величину содержания ZrO_2 , несмотря на увеличение коэффициента диффузии ионов циркония. Постоянство состава катодного осадка можно связать с высокой летучестью тетрахлорида циркония, которая возрастает при повышении температуры электролита [19]. Соответственно, процесс электролиза протекает при снижающейся концентрации $ZrCl_4$ за счет его испарения из жидкой фазы. А увеличение коэффициента диффузии ионов циркония компенсирует их уменьшение, в результате чего состав катодного осадка UO_2-ZrO_2 практически не меняется.

Экспериментальные и расчетные значения оказались близки при плотности при 0.08 A/cm^2 (прямая 2), но значительно отличались при плотности тока 0.08 A/cm^2 (прямая 1). С ростом температуры расхождение между ними увеличивалось. При этом значения ряда рассчитанных величин оказались выше 100%, что также можно объяснить высокой летучестью $ZrCl_4$, которое не учитывалось. Не исключено, что оно является следствием допущений, сделанных при выводе уравнения (9) и значений величин, входящих в него.

Влияние концентрации $ZrCl_4$ в расплавленном электролите

В этом исследовании концентрацию $ZrCl_4$ в исходном электролите изменяли от 0.5 до 13 мас. %, при этом содержание $Zr(IV)$ составляло 0.2–5 мас. %. Из уравнения (9) следует линейная зависимость концентрации ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 в случае постоянства остальных параметров процесса. Однако, экспериментально установлено ее нелинейное изменение [3]. При этом содержание $ZrCl_4$ в электролите

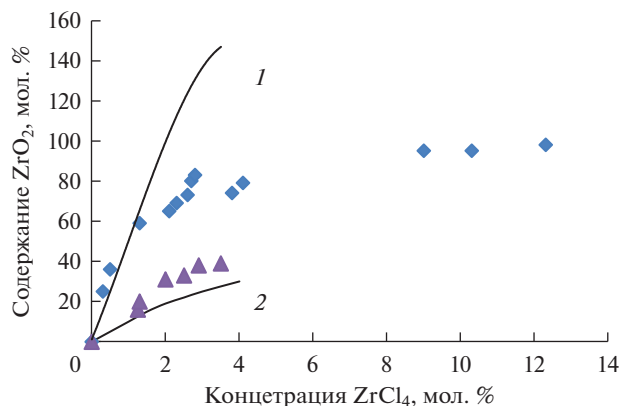


Рис. 6. Влияние концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ на содержание ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 . Линии — расчет, фигуры — эксперимент. 1 — $750^\circ C$, 0.08 A/cm^2 , 8.3 ч; 2 — $700^\circ C$, 0.28 A/cm^2 , 2.3 ч.

составляло 0.2–4.3 мол. %. Маловероятно, что такие небольшие его добавки могут повлиять на физико-химические характеристики солевого расплава. Однако, они существенно сказались на выходе диоксида урана по току [4]. Его значения изменялись нелинейно от 60 до 100% с двумя экстремумами в этом интервале концентраций $ZrCl_4$ [4]. Поэтому влияние концентрации $ZrCl_4$ на состав катодного осадка исследовали по уравнению (14), в котором учтено также изменение выхода по току UO_2 :

$$b(ZrO_2) = A \cdot \frac{\omega}{\eta}, \text{ мол. \%}, \quad (14)$$

где A — константа.

Результаты графически представлены на рис. 6. Расчетные зависимости являются нелинейными, их геометрическая форма согласуется с экспериментом. Как и следовало ожидать, содержание ZrO_2 в оксидной фазе возрастает при увеличении концентрации $ZrCl_4$ в результате увеличения диффузионного потока его ионов из объема электролита к поверхности катодного осадка. Расчетные величины оказались близки к экспериментальным значениям при $700^\circ C$ и длительности электролиза 2.3 ч (кривая 2). Они удовлетворительно совпадают и при более высокой температуре, когда концентрация $ZrCl_4$ в солевом расплаве не превышает 1.5 мас. % (кривая 1). При ее увеличении наблюдается существенное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями. Его можно объяснить дополнительным существенным снижением количества $ZrCl_4$ в электролите за счет перехода части его в паровую фазу. Оно может быть также связано с допущениями, которые сделаны при расчетах по уравнению (9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена математическая модель электролитического процесса кристаллизации катодного осадка UO_2-ZrO_2 из расплавленного солевого электролита. Его отличительной особенностью является одновременное протекание на электроде электрохимической и химической реакций. При использовании уравнений Фарадея и Фика получено аналитическое выражение для расчета содержания ZrO_2 в катодном продук-

те. Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений концентрации диоксида циркония и их зависимостей от условий электролиза и состава солевого расплава $\text{NaCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4$. Модель адекватно описывает процесс синтеза кристаллического осадка $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$. Установлено качественное совпадение геометрической формы зависимостей, а также, в некоторых случаях, и количественное значений содержания ZrO_2 в катодном продукте. Расхождение величин объяснено улетучиванием ZrCl_4 из расплава в течение электролиза, что не учитывалось при выводе аналитического уравнения. Не исключено, что оно связано также с использованием в расчетах приблизительных значений величин, точные значения которых неизвестны. Модель может представлять научный интерес при исследовании электрохимических процессов, когда совместно с ними на электроде протекают химические реакции. Она может быть положена в основу контролируемого процесса синтеза катодных осадков заданного состава при осуществлении на катоде этого класса электрохимических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кротов В.Е. Влияние состава расплава $\text{NaCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4\text{-UCl}_4$ на среднее содержание диоксидов урана и циркония в катодном осадке $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ // *Расплавы*. 2011. № 2. С. 40–48.
2. Krotov V.Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ cathode deposit formation // *Electrochim. Acta*. 2014. **115**. P. 28–30.
3. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ cathode deposit // *Electrochim. Acta*. 2014. **116**. P. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert ZrCl_4 on UO_2 current efficiency during electrolysis in $(\text{NaCl-KCl})_{\text{equim}}\text{-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4$ melt // *Electrochim. Acta*. 2014. **145C**. P. 254–258.
5. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ and $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$ solutions from salt melts // *Electrochem. Society*. 2020. **167**. P. 162507.
6. Самойлов А.Г., Каштанов А.И., Волков И.С. Дисперсионные тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1965.
7. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
8. Комаров В.Е., Хохлова А.М. Плотность расплавов хлоридов щелочных металлов с уранилхлоридом // *Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах*. 1984. С. 40–44.
9. Барабошкин А.Н., Виноградов-Жабров О.Н. Хронопотенциометрия с реверсированием тока. Переключение из стационарного состояния // *Тр. Института электрохимии УФАН СССР*. 1970. № 15. С. 118–125.
10. Бердников И.А. и др. Потенциостатический и импульсно потенциостатический электролиз системы $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{ZrF}_6$. Свердловск. УПИ им. С.М. Кирова. 1977.
11. Поляков П.В., Исаева Л.А., Анохина В.С. Исследование диффузионного слоя методом голографической интерферометрии в расплавленных солях // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*. 1976. № 5. С. 60–65.
12. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Овчинников А.В. Температурная зависимость толщины диффузионного пограничного слоя при электролизе расплавленных солей // *Электрохимия*. 1980. № 16. С. 1705–1709.
13. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Рогозин Ю.Н. Диффузионный слой у жидкого и твердого металлических электродов в расплавленных солях // *Электрохимия*. 1982. **18**. № 12. С. 1697–1699.
14. Барабошкин А.Н., Смирнов М.В., Салтыкова Н.А. Измерение коэффициентов диффузии ионов серебра и циркония в расплаве хронопотенциометрическим методом // *Тр. Института электрохимии УФАН СССР*. Свердловск. 1970. № 15. С. 118–125.
15. Chalkley I.R. The pilot plant production of electrolytic uranium dioxide // *J. Less-Common Metals*. 1961. **3**. P. 98–109.
16. Schlechter M., Kool J., Billian R., Charlier R.A., Dumont G.L. The preparation of UO_2 by fused salt electrolyses using or UF_4 as starting material // *J. Nucl. Mater*. 1965. **15**. P. 189–200.
17. Eichler B. Herstellung von grobkristallinem UO_2 hoher Dichte durch elektrochemische Reduktion von UO_2Cl_2 in KCl-NaCl – Schmelze // *Kernenergie*. 1971. **14**. P. 253–256.

18. Справочник химика. Том II. Химия, Ленинградское отделение, 1971.
19. Lister R.S., Flengas S.N. On the relationship between equilibrium pressures and the phase diagram of a reactive system the systems: $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$, $\text{KCl}-\text{K}_2\text{ZrCl}_6$, $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ // Canadian journal of chemistry. 1965. **43**. P. 2947–2969.
20. Кротов В.Е., Филатов Е.С. Изменение количественного состава расплава $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{UO}_2\text{Cl}_2-\text{ZrCl}_4$ при его электролизе // Расплавы. 2016. № 6. С. 489–499.
21. Krotov V.E., Filatov Ye.S. Change in the quantitative composition of the $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{UO}_2\text{Cl}_2-\text{ZrCl}_4$ melt during its electrolysis // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 214–219.

MATHEMATICAL MODEL OF CRYSTALLIZATION OF UO_2-ZrO_2 CATHODE DEPOSIT WITH SIMULTANEOUS ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL REACTIONS ON THE ELECTRODE

V. E. Krotov¹, E. S. Filatov¹

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

A mathematical model is presented for the electrolytic synthesis of a crystalline cathode deposit UO_2-ZrO_2 with simultaneous and continuous electrochemical and chemical reactions occurring on the electrode. Uranium dioxide is formed by an electrochemical reaction during the reduction of uranyl ions UO_2^{2+} , zirconium is emerges by a chemical exchange reaction. Using the Faraday and Fick's equations, an expression was obtained for calculating the content of zirconium dioxide in the UO_2-ZrO_2 system, which adequately describes the process of its synthesis in the $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{UO}_2\text{Cl}_2-\text{ZrCl}_4$ melt. Qualitative coincidence of the geometric shape of the dependences, and, in some cases, quantitative correspondence of the calculated and experimental values of the zirconium dioxide concentration on the process conditions (ZrCl_4 concentration, current density and duration of electrolysis, temperature) was established. The discrepancy between the values is explained by the volatilization of a part of ZrCl_4 from the electrolyte during electrolysis, which was not taken into account when deriving the analytical equation.

Keywords: salt melt, electrochemical and chemical reactions, mathematical model, cathode deposit, UO_2-ZrO_2 , analytical equation, ZrO_2 content

REFERENCES

1. Krotov V.E. Vliyaniye sostava rasplava $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{UO}_2\text{Cl}_2-\text{ZrCl}_4-\text{UCl}_4$ na sredneye sodержaniye dioksidov urana i tsirkoniya v katodnom osadke UO_2-ZrO_2 [Influence of the composition of the $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{UO}_2\text{Cl}_2-\text{ZrCl}_4-\text{UCl}_4$ melt on the average content of uranium and zirconium dioxides in the cathode deposit UO_2-ZrO_2] // Rasplavy. 2011. № 2. P. 40–48. [In Russian].
2. Krotov V.Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of UO_2-ZrO_2 cathode deposit formation // Electrochim. Acta. 2014. **115**. P. 28–30.
3. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the UO_2-ZrO_2 cathode deposit // Electrochim. Acta. 2014. **116**. P. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert ZrCl_4 on UO_2 current efficiency during electrolysis in $(\text{NaCl}-\text{KCl})_{\text{equim}}-\text{UO}_2\text{Cl}_2-\text{ZrCl}_4$ melt // Electrochim. Acta. 2014. **145C**. P. 254–258.
5. Krotov V.Ye., Filatov Ye.S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline UO_2-ThO_2 and $\text{UO}_2-\text{ThO}_2-\text{ZrO}_2$ solutions from salt melts // Electrochem. Society. 2020. **167**. P. 162507.
6. Samoilov A.G., Kashtanov A.I., Volkov I.S. Dispersionnyye teplovyydelayushchiye elementy yadernykh reaktorov [Dispersion fuel elements of nuclear reactors]. M.: Atomizdat, 1965. [In Russian].
7. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
8. Komarov V.E., Khokhlova A.M. Plotnost' rasplavov khloridov shchelochnykh metallov s uranilkhloridom [Density of melts of alkali metal chlorides with uranyl chloride. Physical chemistry and electrochemistry of rare metals in salt melts] // Fizicheskaya khimiya i elektrokimiya redkikh metallov v solevykh rasplavakh. 1987. P. 40–44. [In Russian].

9. Baraboshkin A.N., Vinogradov-Zhabrov O.N. Khronopotentsiometriya s reversirovaniyem toka. Pereklyucheniye iz statsionarnogo sostoyaniya [Chronopotentiometry with current reversal] // Tr. Instituta elektrokhimii UFAN SSSR. 1970. № 15. P. 118–125. [In Russian].
10. Berdnikov I.A. Potentsiostaticheskiy i impul'sno potentsiostaticheskiy elektroliz sistemy KCl–NaCl–K₂ZrF₆ [Potentiostatic and pulsed potentiostatic electrolysis of the KCl–NaCl–K₂ZrF₆ system]. Sverdlovsk, 1977. [In Russian].
11. Polyakov P.V., Isaeva L.A., Anokhina V.S. Issledovaniye diffuzionnogo sloya metodom golograficheskoy interferometrii v rasplavlennykh solyakh [Study of the diffusion layer by holographic interferometer in molten salts] // Izv. Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 1976. № 5. P. 60–65. [In Russian].
12. Isaeva L.A., Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Ovchinnikov A.V. Ovchinnikov A.V. Temperaturная zavisimost' tolshchiny diffuzionnogo pogrannichnogo sloya pri elektrolize rasplavlennykh soley [Temperature dependence of the thickness of the diffusion boundary layer in the electrolysis of molten salts] // Elektrokhiimiya. 1980. № 16. P. 1705–1709. [In Russian].
13. Isaeva L.A., Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Rogozin Yu.N. Diffuzionnyy sloy u zhidkogo i tverdogo metallicheskiikh elektrodov v rasplavlennykh solyakh [Diffusion layer at liquid and solid metal electrodes in molten salts] // Elektrokhiimiya. 1982. 18. № 12. P. 1697–1699. [In Russian].
14. Baraboshkin A.N., Smirnov M.V., Saltykova N.A. Izmereniye koeffitsiyentov diffuzii ionov serebra i tsirkoniya v rasplave khronopotentsiometricheskim metodom [Measurement of the diffusion coefficients of silver and zirconium ions in the melt by the chronopotentiometric method] // Tr. Instituta elektrokhimii UFAN SSSR. Sverdlovsk. 1970. № 15. P. 118–125. [In Russian].
15. Chalkley I.R. The pilot plant production of electrolytic uranium dioxide // J. Less-Common Metals. 1961. 3. P. 98–109.
16. Schlechter M., Kool J., Billian R., Charlier R.A., Dumont G.L. The preparation of UO₂ by fused salt electrolyses using or UF₄ as starting material // J. Nucl. Mater. 1965. 15. P. 189–200.
17. Eichler B. Herstellung von grobkristallinem UO₂ hoher Dichte durch elektrochemische Reduktion von UO₂Cl₂ in KCl–NaCl–Schmelze // Kernenergie. 1971. 14. P. 253–256.
18. Spravochnik khimika. T. II. Khimiya, [Handbook of a chemist. Vol. II, Chemistry]. Leningrad branch, 1971. [In Russian].
19. Lister R.S., Flengas S.N. On the relationship between equilibrium pressures and the phase diagram of a reactive system the systems: NaCl–Na₂ZrCl₆, KCl–K₂ZrCl₆, NaCl–KCl–ZrCl₄ // Canadian j. chemistry. 1965. 43. P. 2947–2969.
20. Krotov V.E., Filatov E.S. Izmeneniye kolichestvennogo sostava rasplava NaCl–KCl–UO₂Cl₂–ZrCl₄ pri yego elektrolize [Change in the quantitative composition of the NaCl–KCl–UO₂Cl₂–ZrCl₄ melt during its electrolysis] // Rasplavy. 2016. № 6. P. 489–499. [In Russian].
21. Krotov V.E., Filatov Ye.S. Change in the quantitative composition of the NaCl–KCl–UO₂Cl₂–ZrCl₄ melt during its electrolysis // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 214–219.

УДК 541.11

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ И $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$
ПО СВОЙСТВАМ МЕТАЛЛОВ**

© 2023 г. С. В. Терехов*

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, ДНР

**e-mail: svlter@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 07.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Аморфные сплавы (металлические стекла) получают путем сверхбыстрого охлаждения расплавов. В результате этого процесса “замораживается” хаотическое распределение атомов в пространстве при сохранении ближнего порядка, характерного для жидкостей. Высокая однородность твердого состояния приводит к уникальным механическим, магнитным и другим физическим свойствам. Изделия из разработанных дешевых металлических стекол заменили на некоторых производствах ряд аналогов из дорогих традиционных материалов. С другой стороны, существенными недостатками неупорядоченных сред являются температурная и временная нестабильности. Решение этой проблемы возможна при знании теплофизических свойств аморфных сплавов: теплоемкости, коэффициента теплового расширения, теплопроводности и температуропроводности. Но даже оценка их температурных зависимостей представляет собой сложную и актуальную задачу. Поэтому в данной работе предложено использовать правило смешения компонентов, теплофизические свойства которых известны. Это позволяет предсказать температурные зависимости теплоемкости, коэффициента теплового расширения и температуропроводности металлических стекол при известных значениях их теплопроводности для разных температур. Отметим, что на рассчитанные кривые для теплоемкости аморфного сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ достаточно хорошо укладываются известные из научной литературы экспериментальные данные в низкотемпературной области.

Ключевые слова: аморфные сплавы, Ni, Zr, La, Al, диаграмма состояния, интерметаллид, теплоемкость, коэффициент теплового линейного расширения, теплопроводность, температуропроводность

DOI: 10.31857/S0235010623050109, **EDN:** VTDPRY

ВВЕДЕНИЕ

Закаленные с очень высокой скоростью расплавы из двух и более металлов с определенным типом диаграммы состояния образуют аморфный сплав (металлическое стекло). Он сохраняет все свойства жидкого состояния: неупорядоченное расположение атомов при наличии ближнего порядка. Зачастую в таких системах формируется механическая смесь компонентов, фаз или фаз компонентов с интерметаллидами (соединениями металлов). Многие металлические стекла обладают уникальными характеристиками: изотропны, высокопрочны, достаточно пластичны, коррозионно- и износостойки [1], их электросопротивление выше, чем у кристаллических аналогов, а самое главное, их производство достаточно дешево. Поэтому в ряде случаев ими заменяют традиционные материалы. В частности, сплав типа металл–металлоид $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

используют для изготовления маховиков в двигателях внутреннего сгорания, а также сердечников трансформаторов. Аморфные сплавы типа металл–металл применяют, например, в мембранных технологиях водородной [2–4] и ядерной энергетики.

Широкое применение металлических стекол сдерживается их температурной и временной нестабильностью. С термодинамической точки зрения они являются неравновесными системами, склонными к температурному и временному старению [5, 6], а также к кристаллизации при достаточно сильных воздействиях со стороны внешней среды [7, 8]. Поэтому стабильная работа изделия возможна при температуре и других условиях, не выше заданных, причем в течении строго определенного промежутка времени.

В этой связи важным вопросом теории неупорядоченных сред является исследование теплофизических и других свойств аморфных сплавов (см., например, термодинамические свойства стекол Ni_2B [9] и $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ [10], аморфной системы $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ [11]; сплава Гейслера, легированного алюминием, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$ [12] и др.). Для решения проблемы температурной устойчивости аморфного металлического сплава надо знать такие теплофизические характеристики, как тепло- и температуропроводность, теплоемкость и коэффициент теплового расширения [13]. Для аморфных сплавов их можно измерить или рассчитать в рамках той или иной модели, что связано с меньшими материальными и временными затратами. Одним из подходов к прогностической оценке теплофизических свойств аморфных сплавов является их вычисление по аналогичным данным для их компонентов [11, 14].

Целью данной работы является проведение расчета теплофизических свойств аморфных сплавов $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ и $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ в рамках модели двухфазной локально-равновесной области [15], используя вычисленные по ее соотношениям теплоемкостям и коэффициентам теплового расширения компонентов [16], а также правило смещения [17] компонентов для расчета теплофизических характеристик металлических стекол.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Время перехода неравновесного аморфного сплава в состояние термодинамического равновесия достаточно велико по сравнению с временами установления равновесия в локальных областях. Кроме того, их размеры малы по сравнению с наименьшим линейным размером образца, что обеспечивает медленное и плавное изменение термодинамических величин при переходе от одной локально-равновесной области к другой. Следовательно, к отдельно взятой области можно применить все соотношения равновесной термодинамики. Следующей гипотезой в модели [15] было принято сосуществование при температуре T двух не взаимодействующих между собой фаз с объемными долями $x_1 = x$ и $x_2 = 1 - x$.

Разность этих величин определяет параметр порядка, по которому была проведена минимизация энергии Гиббса фаз g

$$g = \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i = \mu_{20} + \Delta\mu \cdot x + k_B T [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)], \quad (1)$$

здесь $\mu_{i0} = \mu_{i0} + k_B T \ln x_i$ – химический потенциал фазы i ($i = 1, 2$), μ_{i0} – стандартные значения химических потенциалов, k_B – постоянная Больцмана, $\Delta\mu = \mu_{10} - \mu_{20}$. В результате принятых приближений было получено выражение для температурной зависимости фазового состава

$$x = [1 - \text{th}\{a_0[(T_{x0}/T) - 1]\}]/2, \quad (2)$$

где a_0 и T_{x0} – теоретические параметры.

Воспользовавшись классическим определением теплоемкости, были получены температурные зависимости теплоемкости как при отсутствии фазовых (структурных, полиморфных, магнитных и агрегатных) переходов [18]

$$C_b = k_1 T + k_2 x, \quad (3)$$

так и при их наличии [19] –

$$C_p = C_b + k_3 T u, \quad (4)$$

где k_i ($i = 1, 2, 3$) – постоянные коэффициенты, $u = dx/dT$ – первая производная по температуре от фазового состава. В формуле (3) первое слагаемое описывает вклад в теплоемкость электронной и ей подобных подсистем, а второе слагаемое – вклад подсистем, ответственных за упорядочение и структурные переходы. Известно, что частные производные функции характеризуют поведение функции в точке и некоторой ее малой окрестности. Поэтому формула (3) описывает температурное поведение локальной теплоемкости, так как ее вычисление проводилось с использованием частных производных от (1) при неизменном фазовом составе x . Формула (4) получена с использованием полных производных по температуре от (1), т.е. при изменяющемся фазовом составе от области к области. В формуле (4) дополнительное слагаемое описывает ямы и пики других фазовых переходов.

Использование второго правила Грюнайзена (см., например, [20, с.13]) позволяет вычислять коэффициент теплового линейного расширения металла по формулам вида (3) и (4): при отсутствии фазовых переходов

$$\alpha_b \cdot 10^6 = q_1 T + q_2 x, \quad (5)$$

а при их наличии –

$$\alpha \cdot 10^6 = \alpha_b \cdot 10^6 + q_3 T u, \quad (6)$$

где q_i ($i = 1, 2, 3$) – постоянные коэффициенты.

Данные по теплопроводности λ элемента при разных температурах дают возможность рассчитать его температуропроводность a по формуле (см., например, [21, с. 58])

$$a = \lambda / (c_p \cdot \rho), \quad (7)$$

где λ , Вт/(м · К) = кг · м/(с³ · К) – теплопроводность; $c_p = C_p/m_a$, Дж/(кг · К) = м²/(с² · К) – изобарная удельная теплоемкость; m_a , г/моль = 10⁻³ кг/моль – атомная масса металла; ρ , кг/м³ – плотность.

Для оценки характеристики A сплава по аналогичным величинам A_i ($i = 1, 2$) компонентов воспользуемся правилом смешения [17]

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2, \quad (8)$$

где n_i ($i = 1, 2$) – массовые доли компонентов. Параметры и коэффициенты модели, а также теплофизические свойства металлов Ni, Zr, La, Al приведены в [16].

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

1. Сплав Ni_{0.333}Zr_{0.667}. По диаграмме состояния Ni–Zr [22, с. 672] состав аморфного сплава Ni_{0.333}Zr_{0.667} соответствует образованию интерметаллического соединения NiZr₂ [11]. Расплав компонентов стекла имеет низкую склонность к аморфизации и для его перевода в твердое неупорядоченное состояние применяют скорости охлаждения порядка 10⁴ К/с. Образующаяся переохлажденная жидкость обладает определенными теплофизическими свойствами.

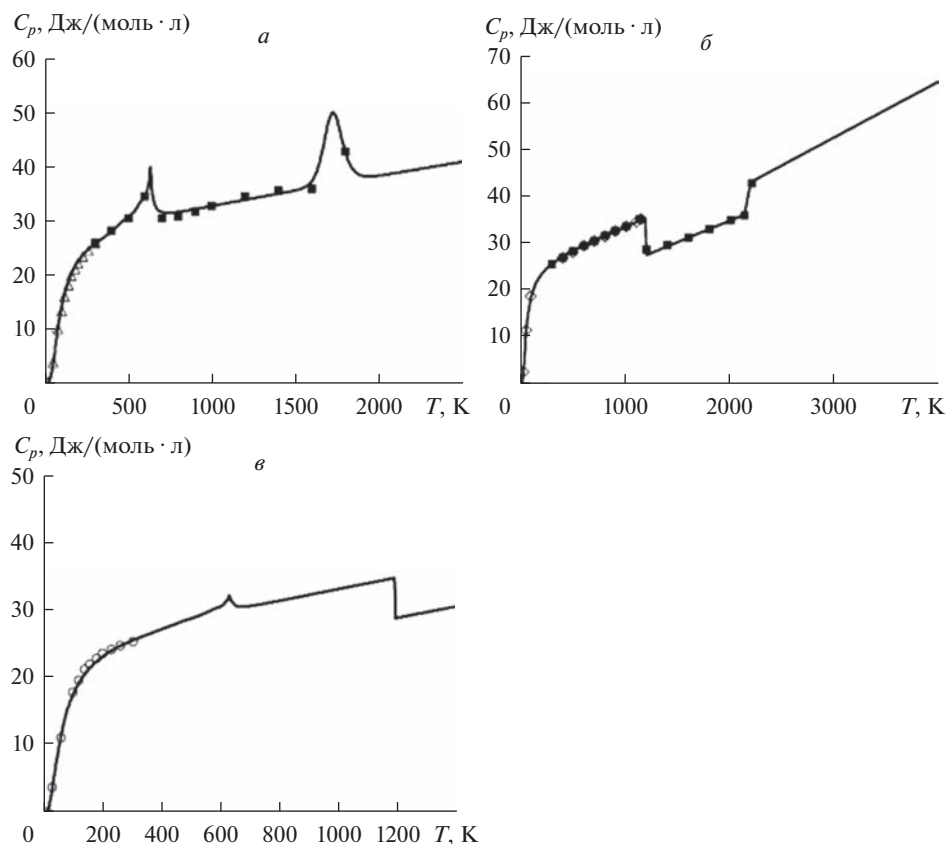


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкостей никеля Ni (а), циркония Zr (б) и аморфного сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ (в) (белые треугольники – [23], черные квадраты – [24], белые ромбики – [25], белые кружки – [11]).

На рис. 1 продемонстрированы теоретические температурные зависимости теплоемкостей металлов Ni (рис. 1а) и Zr (рис. 1б) [16], а также вычисленная с использованием (8) теплоемкость аморфного сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ ($n_1 = 0.392$, $n_2 = 0.608$). Из рис. 1в видно, что в низкотемпературной области экспериментальные данные [11] хорошо укладываются на расчетную кривую. Отметим, что подобные (а на некоторых температурных интервалах и совпадающие) кривые можно получить при использовании для вычисления массовых долей компонентов не формулы сплава, а формулы интерметаллида NiZr_2 (рис. 1в; $n_1 = 0.243$, $n_2 = 0.757$).

На рис. 2 показаны зависимости от температуры коэффициентов теплового линейного расширения никеля Ni (рис. 2а) и циркония Zr (рис. 2б) [16], а также аморфного сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ (рис. 2в). Отметим тот факт, что аморфный сплав $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ наследует магнитный переход в никеле и структурный переход в цирконии (см. рис. 1в и 2в). Поэтому термическую нестабильность металлического стекла можно связать не только с наличием температуры стеклования, но и с реализацией фазовых переходов как в системе, так и в ее подсистемах.

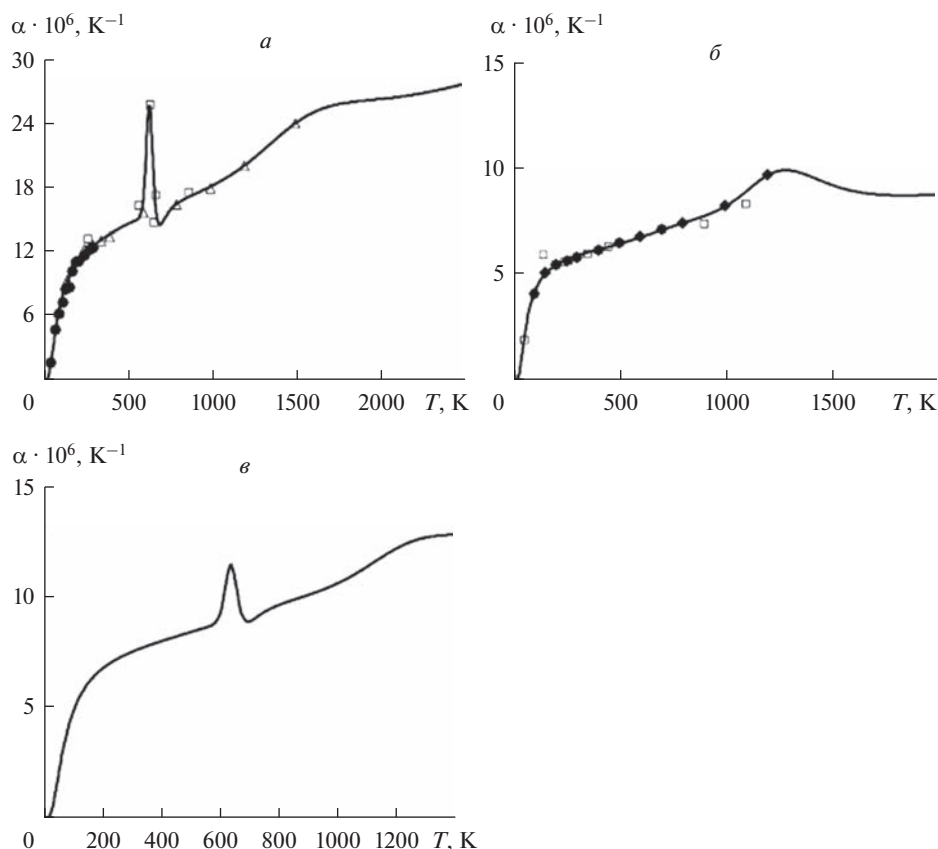


Рис. 2. Зависимости коэффициентов теплового расширения никеля Ni (*a*), циркония Zr (*b*) и аморфного сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ (*v*) от температуры (черные кружки – [26], белые квадраты – [13], белые треугольники – [23], черные ромбики – [20]).

В табл. 1 и 2 приведены теплофизические свойства компонентов сплава [16], а в табл. 3 – прогностические данные для самого сплава.

2. Сплав $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$. Сплав обладает низкой механической прочностью, парамагнитен, способен переходить в сверхпроводящее состояние. По диаграмме состояния [27, с.243] состав сплава не соответствует ни эвтектике, ни интерметаллическому соединению. Вычисления массовых долей компонентов по формуле сплава $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ и химической формуле виртуального интерметаллида La_4Al приводят к одному и тому же результату: $n_1 = 0.954$, $n_2 = 0.046$. На рис. 3 отображены температурное поведение теплоемкости (рис. 3*a*) и коэффициента теплового расширения (рис. 3*б*) металлического стекла $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$. Рис. 3*a* показывает наличие структурного перехода на температурном интервале 550–600 К. Из рис. 3*б* видно, что в районе 5 К наблюдается особенность в виде небольшого пика, физическая природа которого определяется изменением теплового поведения лантана в окрестности этой точки.

Таблица 1. Теплофизические свойства никеля Ni

T, K	λ [24]	c_p	$\alpha \cdot 10^6$	ρ	$a \cdot 10^6$	$a \cdot 10^6$ [24]	$a \cdot 10^6$ [13]
50	193 [25]	60	1.53	8920	358.2	—	—
100	164 [13]	238	6.61	8944	77.01	—	78.9
200	107 [13]	387	11.04	8938	30.92	—	31.3
300	90.4	442	12.8	8908	22.95	22.9	22.9
400	79.7	482	13.91	8870	18.65	18.7	18.9
500	72.1	528	14.78	8829	15.46	15.6	15.5
600	63.3	593	17.14	8772	12.18	12.2	12.6
700	60.9	543	14.75	8752	12.81	13.3	14.3
800	64.3	544	16.75	8689	13.61	14	14.5
900	66.2	552	17.6	8633	13.89	14.1	14.6
1000	71.5	562	18.36	8576	14.84	14.8	14.9
1200	75.6	582	20.32	8443	15.39	15	15.2
1400	76.7	601	22.99	8278	15.41	15	15.5
1600	77.3	642	25.23	8108	14.86	15.1	—

Таблица 2. Теплофизические свойства циркония Zr

T, K	λ [24]	c_p	$\alpha \cdot 10^6$	ρ	$a \cdot 10^6$	$a \cdot 10^6$ [24]	$a \cdot 10^6$ [13]
50	41.9 [25]	114	1.9	6459	56.85	—	—
100	33.2 [13]	203	4.17	6466	25.36	—	24.9
200	25.2 [13]	256	5.41	6460	15.24	14.1	14.7
300	22.7 [13]	280	5.86	6449	12.59	12.7	12.5
400	21.9	296	6.15	6437	11.49	11.5	11.1
500	21.4	310	6.42	6424	10.76	10.7	10.3
600	21.1	322	6.73	6410	10.22	10.2	9.8
700	21.4	334	7.07	6395	10.03	10	9.7
800	22.1	345	7.4	6378	10.05	10	9.7
900	22.7	356	7.73	6360	10.04	10	10
1000	22.9	366	8.19	6340	9.87	9.8	10.3
1200	27	300	9.65	6285	14.31	13.2	12.6
1400	30	321	9.62	6250	14.97	14.2	13.7
1600	34	341	8.93	6232	16.01	14.7	14.6

Таблица 3. Теплофизические свойства аморфного сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$

T, K	λ	c_p	$\alpha \cdot 10^6$	ρ	$a \cdot 10^6$
50	78.6	101	1.81	7057	110.3
100	65	211	4.76	7068	43.6
200	45.1	288	6.78	7062	22.2
300	39.2	319	7.55	7047	17.4
400	35.9	341	8.03	7029	15
500	33.7	363	8.45	7009	13.2
600	31.4	388	9.26	6984	11.59
700	31	385	8.94	6968	11.56
800	32.4	393	9.67	6940	11.88
900	33.3	403	10.13	6913	11.95
1000	34.7	414	10.66	6883	12.18
1200	38.8	369	12.24	6809	15.44
1400	41.3	389	12.87	6743	15.75
1600	44.5	414	12.89	6688	16.07

В табл. 4 и 5 приведены теплофизические характеристики лантана La и алюминия Al [16] соответственно, а в табл. 6 — оценки свойств аморфного сплава. Данные таблиц показывают, что температуропроводность сплава на интервале 0–1000 К меньше температуропроводности алюминия, но может превышать или быть меньше этой характеристики для лантана.

Таким образом, теплофизические свойства аморфных сплавов можно оценивать по аналогичным характеристикам их компонентов.

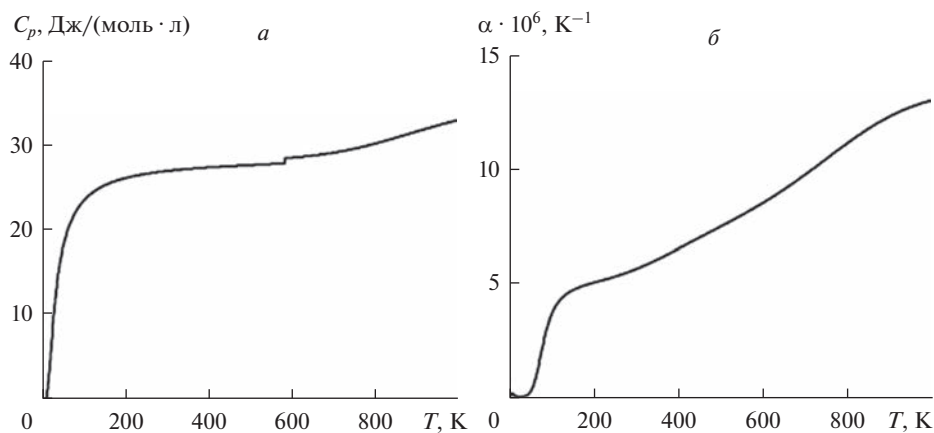


Рис. 3. Изменения теплоемкости (а) и коэффициента теплового линейного расширения (б) аморфного сплава $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$.

Таблица 4. Теплофизические свойства лантана La

T, K	λ [24]	c_p	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	ρ	$a \cdot 10^6$	$a \cdot 10^6$ [24]
50	9.43 [25]	135	0.14	6146	11.33	—
100	9.8 [25]	173	3.27	6157	9.2	—
200	11.8 [25]	190	4.39	6153	10.09	—
300	13.1	195	4.86	6145	10.91	10.9
400	15	198	5.68	6134	12.35	12.3
500	17	200	6.63	6120	13.9	12.7
600	18.5	206	7.64	6103	14.71	14
700	21.3	210	8.86	6080	16.68	15.1
800	23.5	217	10.18	6052	12.69	15.4
900	25.5	227.5	11.34	6022	18.61	15.7
1000	27	238.1	12.08	5993	18.93	16.1
1200	—	246.3	12.24	5948	—	—
1400	—	233.1	11.4	5922	—	—
1600	—	224.3	10.38	5905	—	—

Таблица 5. Теплофизические свойства алюминия Al

T, K	λ [24]	c_p	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	ρ	$a \cdot 10^6$	$a \cdot 10^6$ [24]	$a \cdot 10^6$ [13]
50	1350	142	2.89	2695	3532.5	358	—
100	300.4	513	11.89	2708	216.4	228	186
200	236.8	801	19.99	2704	109.4	109	111
300	235.9	901	23.24	2688	97.4	93.8	90
400	238.2	955	25.25	2667	93.5	93.6	83
500	234.7	991	26.79	2645	89.5	88.8	76
600	230.1	1022	28.21	2621	85.9	83.7	71
700	224.4	1073	30.05	2594	80.6	78.4	67
800	220.4	1170	32.75	2561	73.6	73.6	64
900	217.6	1224	34.52	2530	70.2	69.2	62
1000	100.6	1195	34.64	2505	33.6	36.4	24
1200	106.4	1150	35.10	2455	37.7	39.5	25
1400	—	1159	36.61	2398	—	42.4	—
1600	—	1180	38.39	2337	—	44.8	—
1800	—	1203	40.23	2275	—	46.8	—

Таблица 6. Теплофизические свойства аморфного сплава $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$

T, K	λ	c_p	$\alpha \cdot 10^6$	ρ	$a \cdot 10^6$
50	71.1	136	0.27	5987	96.5
100	23.2	189	3.66	5998	20.5
200	22.2	218	5.11	5994	17
300	23.3	228	5.7	5986	17.1
400	25.3	233	6.58	5975	18.2
500	27	236	7.55	5961	19.2
600	28.2	244	8.59	5943	19.45
700	30.6	250	9.83	5920	20.68
800	32.6	261	11.22	5892	21.20
900	34.3	273	12.4	5861	21.44
1000	30.4	282	13.12	5832	18.48
1200	—	288	13.29	5787	—
1400	—	276	12.56	5760	—
1600	—	268	11.67	5741	—

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка подходов, способных прогнозировать свойства аморфных металлических сплавов, приводит к существенному снижению временных, материальных и энергетических затрат на производство металлических стекол. Проведенный расчет теплофизических свойств сплавов $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ и $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ демонстрирует достаточно хорошую оценку характеристик, по крайней мере, теплоемкости сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ в низкотемпературной области. Предложенная модель предсказывает наследование аморфным сплавом фазовых переходов в кристаллическом состоянии компонентов, что требует экспериментальной проверки. Протекание фазовых превращений может привести к необратимым изменениям состояния сплава и способствовать его временной и тепловой нестабильности. В свою очередь, следствием этих явлений будет выход из строя технического изделия. Таким образом, определение условий эксплуатации коренным образом зависит от неизменности свойств использованного материала. В этой связи прогностический расчет его поведения в изменяющихся внешних условиях приобретает первостепенное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карфидов Э.А., Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Никитина Е.В., Яничкович Д., Швеиц П. Ст. Коррозионно-электрохимическое поведение аморфных сплавов Al-Ni-Co-Nd // Расплавы. 2022. № 2. С. 189–195.
2. Сидоров Н.И., Эстемирова С.Х., Курбанова Э.Д., Полухин В.А. Кинетика водорода в мембранных сплавах на основе Fe-Ni , Nb-Ni , V-Ni // Расплавы. 2022. № 2. С. 196–213.
3. Полухин В.А., Сидоров Н.И., Курбанова Э.Д., Белякова Р.М. Характеристики мембранных аморфных, нано- и кристаллических сплавов // Расплавы. 2022. № 3. С. 152–171.
4. Белякова Р.М., Курбанова Э.Д., Сидоров Н.И., Полухин В.А. Мембраны на основе Nb-Ni и V-Ni для получения сверхчистого водорода // Расплавы. 2022. № 3. С. 124–140.
5. Buschow K.H.J., Beekmans N.M. Thermal stability of amorphous alloys // Solid State Commun. 1980. 35. № 3. P. 233–236.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90487-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90487-1)
6. Лысов В.И., Цареградская Т.Л., Турков О.В., Саенко Г.В. Исследование закономерностей процесса старения металлических стекол // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия “Физика”. 2009. 22 (61). № 1. С. 142–148.

7. Попель П.С., Сидорова В.Е., Кальво-Дальборг М. и др. Влияние термической обработки жидкого сплава на его свойства в расплавленном состоянии и после аморфизации // *Расплавы*. 2020. № 3. С. 223–245.
8. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В. и др. Нанокристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ под действием интенсивной пластической деформации // *Физика твердого тела*. 2007. **49**. № 6. С. 983–989.
9. Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Черноплеков Н.А., Шиков А.А. Влияние аморфизации на электронную и колебательную теплоемкость сплава Ni_2B // *Физика твердого тела*. 2002. **44**. № 7. С. 1168–1173.
10. Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Хлопкин М.Н., Шиков А.А. Колебательные и электронные свойства аморфных систем $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ и $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (из измерений теплоемкости) // *Физика твердого тела*. 2003. **45**. № 4. С. 577–581.
11. Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Шарпатая Г.А. и др. Термодинамические свойства сплава $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ в аморфном и кристаллическом состоянии // *Неорганические материалы*. 2004. **40**. № 6. С. 703–708.
12. Хизриев Ш.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б. и др. Тепловые, магнитные и магнитотранспортные свойства быстроокаленного ленточного образца $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$ // *Физика твердого тела*. 2020. **62**. № 7. С. 1132–1136.
13. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Москва: НПО “Информация и технико-экономические исследования”, 1992.
14. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991. **15**. № 4. P. 317–425. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
15. Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // *Физика и техника высоких давлений*. 2018. **28**. № 1. С. 54–61.
16. Терехов С.В. Тепловые свойства металлов. Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2023.
17. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967.
18. Terehov S.V. Thermal properties of matter within the model of a two-phase system // *Physics of the Solid State*. 2022. **64**. № 8. P. 1089–1095. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.08.54631.352>
19. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества // *Физика и техника высоких давлений*. 2022. **32**. № 3. С. 21–34.
20. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
21. Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Бельская и Э.А. др. Теплофизические свойства титана и его сплавов. Справочник. М.: Металлургия, 1985.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001.
23. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1975.
24. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
25. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985.
26. Свойства элементов. Справочник. Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985.
27. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.

PREDICTION OF THE THERMOPHYSICAL BEHAVIOR OF AMORPHOUS OF ALLOYS $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ AND $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ ACCORDING TO PROPERTIES OF METALS

S. V. Terekhov

Donetsk Institute of Physics and Technology A.A. Galkina, Donetsk, DPR

Amorphous alloys (metallic glasses) are obtained by ultrafast cooling of melts. As a result of this process, the chaotic distribution of atoms in space is “frozen” while maintaining the short-range order characteristic of liquids. The high homogeneity of the solid state leads to unique mechanical, magnetic and other physical properties. This has led to the fact that cheaper metallic glasses have replaced a number of traditional materials in some industries. On the other hand, significant disadvantages of disordered media are temperature and time

instabilities. The solution to this problem is possible with knowledge of the thermophysical properties of amorphous alloys: heat capacity, thermal expansion coefficient, thermal conductivity and thermal diffusivity. Even estimating, for example, their temperature dependences is a complex and urgent task. Therefore, in this paper, it is proposed to use the mixing rule for components whose thermophysical properties are known. This makes it possible to predict the temperature dependences of heat capacity, thermal expansion coefficient and thermal diffusivity at known values of thermal conductivity for different temperatures. Note that the obtained curves for the $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ and $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ amorphous alloys are in good agreement with the experimental data.

Keywords: amorphous alloys, Ni, Zr, La, Al, phase diagram, intermetallic lead, heat capacity, thermal linear expansion coefficient, thermal conductivity, thermal diffusivity

REFERENCES

1. Karfidov E.A., Rusanov B.A., Sidorov V.E., Nikitina E.V., Yanichkovich D., Shvets P. St. Korrozionno-elektrokhimicheskoye povedeniye amorfnykh splavov Al–Ni–Co–Nd [Corrosion-electrochemical behavior of amorphous alloys Al–Ni–Co–Nd] // *Rasplavy*. 2022. № 2. P. 189–195.
2. Sidorov N.I., Estemirova S.Kh., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. Kinetika vodoroda v membrannykh splavakh na osnove Fe–Ni, Nb–Ni, V–Ni [Kinetics of hydrogen in membrane alloys based on Fe–Ni, Nb–Ni, V–Ni] // *Rasplavy*. 2022. № 2. P. 196–213. [In Russian].
3. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Kharakteristiki mem-brannykh amorfnykh, nano- i kristallicheskiykh splavov [Characteristics of membrane amorphous, nano- and crystalline alloys] // 2022. № 3. P. 152–171. [In Russian].
4. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. Membrany na osnove Nb–Ni i V–Ni dlya polucheniya sverkhchistogo vodoroda [Membranes based on Nb–Ni and V–Ni for obtaining ultrapure hydrogen] // *Rasplavy*. 2022. № 3. P. 124–140. [In Russian].
5. Buschow K.H.J., Beekmans N.M. Thermal stability of amorphous alloys // *Solid State Commun.* 1980. **35**. № 3. P. 233–236.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90487-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90487-1)
6. Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V., Saenko G.V. Issledovaniye zakonmer-nostey protsessa stareniya metallicheskiykh stekol [Investigation of the regularities of the aging process of metallic glasses] // *Uchenye zapiski Taurida National University im. V.I. Vernadsky. Series “Physics”*. 2009. **22** (61). № 1. P. 142–148. [In Russian].
7. Popel P.S., Sidorov V.E., Kalvo-Dalborg M. et al. Vliyaniye termicheskoy obrabotki zhidkogo splava na yego svoystva v rasplavlennom sostoyanii i posle amorfi-zatsii [Influence of heat treatment of a liquid alloy on its properties in the molten state and after amorphization] // *Rasplavy*. 2020. № 3. P. 223–245. [In Russian].
8. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Dobatkin S.V. Nanokristallizatsiya amorfnoy splava $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ pod deystviyem intensivnoy plasticheskoy deformatsii [Nanocrystallization of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ amorphous alloy under the action of severe plastic deformation] // *Solid State Physics*. 2007. **49**. № 6. P. 983–989. [In Russian].
9. Panova G.Kh., Syrykh G.F., Chernoplekov N.A., Shikov A.A. Vliyaniye amorfizatsii na elektron-nuyu i kolebatel’nyuyu teployemkost’ splava Ni_2B [Influence of amorphization on the electronic and vibrational heat capacity of the Ni_2B alloy] // *Fizika tverdogo tela*. 2002. **44**. № 7. P. 1168–1173. [In Russian].
10. Panova G.Kh., Syrykh G.F., Khlopin M.N., Shikov A.A. Kolebatel’nyye i elektron-nyye svoystva amorfnykh sistem $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ i $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (iz izmereniy teployem-kosti) [Vibrational and electronic properties of amorphous systems $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ and $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (from heat capacity measurements)] // *Fizika tverdogo tela*. 2003. **45**. № 4. P. 577–581. [In Russian].
11. Gavrichiev K.S., Gorbunov V.E., Sharpataya G.A. et al. Termodinamicheskiye svoystva splava $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ v amorfnoy i kristallicheskom sostoyanii [Thermodynamic properties of the $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ alloy in the amorphous and crystalline state] // *Neorganicheskiye ma-terialy*. 2004. **40**. № 6. P. 703–708. [In Russian].
12. Khizriev Sh.K., Gamzatov A.G., Batdalov A.B. et al. Teplovyie, magnitnyye i magnito-transport-nyye svoystva bystrozakalennogo lentochnoy obraztsa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$ [Thermal, magnetic and magnetotransport properties of the rapidly quenched tape sample $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$] // *Fizika tverdogo tela*. 2020. **62**. № 7. P. 1132–1136. [In Russian].
13. Sheludyak Yu.E., Kashporov L.Ya., Malinin L.A., Tsalkov V.N. Teplofizicheskiye svoystva komponentov goryuchikh sistem [Thermophysical properties of combustible system components]. Moscow: NPO “Informatsiya i tekhniko-ekonomicheskoye issledovaniya”, 1992. [In Russian].

14. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991. **15**. № 4. P. 317–425.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
15. Terekhov S.V. Termodinamicheskaya model' razmytogo fazovogo perekhoda v metalliche-skom stekle $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [Thermodynamic model of diffuse phase transition in $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass] // *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy*. 2018. **28**. № 1. P. 54–61. [In Russian].
16. Terekhov S.V. Teplovyye svoystva metallov. Spravochnik [Thermal properties of metals. Directory]. Donetsk: DonFTI im. A.A. Galkina, 2023. [In Russian].
17. Kingeri W.D. Vvedeniye v keramiku [Introduction to ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1967. [In Russian].
18. Terekhov S.V. Thermal properties of matter within the model of a two-phase system // *Physics of the Solid State*. 2022. **64**. № 8. P. 1089–1095.
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.08.54631.352>
19. Terekhov S.V. Teplovyye svoystva veshchestva [Thermal properties of matter] // *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy*. 2022. **32**. № 3. P. 21–34. [In Russian].
20. Novikova S.I. Teplovoye rasshireniye tverdykh tel [Thermal expansion of solids]. Moscow: Nauka, 1974. [In Russian].
21. Peletsky V.E., Chekhovskaya V.Ya., Belskaya E.A. et al. Teplofizicheskiye svoystva titana i yego splavov. Spravochnik [Thermophysical properties of titanium and its alloys. Directory]. M.: Metallurgiya, 1985. [In Russian].
22. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik [Diagrams of the state of binary metal systems: Handbook] Vol. 3. Book 1 / Under the general ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001. [In Russian].
23. Novitsky L.A., Kozhevnikov I.G. Teplofizicheskiye svoystva materialov pri nizkikh temperaturakh. Spravochnik [Thermophysical properties of materials at low temperatures. Directory]. Moscow: Mashinostroenie, 1975. [In Russian].
24. Zinoviev V.E. Teplofizicheskiye svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh [Thermophysical properties of metals at high temperatures]. Moscow: Metallurgiya, 1989. [In Russian].
25. Larikov L.N., Yurchenko Yu.F. Struktura i svoystva metallov i splavov. Teplovyye svoystva metallov i splavov [Structure and properties of metals and alloys. Thermal properties of metals and alloys]. Kyiv: Naukova Dumka, 1985. [In Russian].
26. Svoystva elementov. Spravochnik [Properties of elements. Directory]. Ed. M.E. Dritz. M.: Metallurgy, 1985. [In Russian].
27. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik [Diagrams of the state of binary metal systems: Handbook]. Vol. 1. / Under the general. ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1996. [In Russian].

УДК 546.62:546.831.4:546.05

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КАТОДА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ $KCl-CsCl-K_2SiF_6$

© 2023 г. Т. А. Гевел^а, Л. В. Горшков^а, А. В. Суздальцев^{а, б, *}, Ю. П. Зайков^{а, б}

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 28.05.2023 г.

Благодаря возможности управления составом и морфологией одним из перспективных способов получения кремния и его материалов является электролиз расплавленных солей. Однако для этого необходимы данные о влиянии различных факторов на кинетику электроосаждения кремния. В настоящей статье методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии изучено влияние материала катодной подложки на кинетику электровосстановления ионов кремния в малофторидном расплаве (мас. %) $57KCl-43CsCl$ с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре $730^\circ C$. В качестве подложек выбраны взаимодействующие и индифферентные по отношению к кремнию материалы: стеклоуглерод, серебро и никель. На стеклоуглеродном электроде электровосстановление ионов кремния протекает в области потенциалов отрицательнее -0.05 В, на серебряном — отрицательнее 0.05 В, и на никелевом — отрицательнее 0.40 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. Для всех исследованных подложек наблюдается протекание катодного процесса, не являющегося электрохимически обратимым. При этом, согласно хроноамперным измерениям, стадия зарождения новой фазы на катоде не оказывает влияния на кинетику исследуемого процесса. Предположительно, в случае стеклоуглерода и серебра необратимость может вызвана замедленным разрядом, в то время как на никелевом электроде электроосаждение кремния сопровождается образованием силицидов никеля. Из вольтамперных и хроноамперных зависимостей был оценен коэффициент диффузии ионов кремния к стеклоуглеродному электроду, значения которого составили $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.2 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s соответственно.

Ключевые слова: кремний, электровосстановление, хлоридный расплав, вольтамперометрия, хроноамперометрия, деполяризация

DOI: 10.31857/S0235010623050055, EDN: YUYDCJ

ВВЕДЕНИЕ

Кремний и кремнийсодержащие материалы являются одними из самых востребованных в микроэлектронике, возобновляемой и распределенной энергетике, металлургии и ряде других отраслей производства [1–3]. Все большее применение находят нано- и микрогабаритные кремнийсодержащие композиционные и многослойные материалы с управляемой морфологией и составом микропримесей [4–6]. Традиционно используемый для получения кремния Сименс-процесс является многостадийным и энергозатратным, при этом получаемые макрокристаллы кремния направляются на перекристаллизацию и доочистку перед дальнейшим синтезом материалов требуемого размера [7]. Вследствие этого в настоящее время активно ведутся исследования, на-

правленные на изучение возможности прямого получения различных композиционных материалов путем электролиза расплавленных электролитов [8–10].

Преимущественно с использованием углеродных подложек (графит, стеклоуглерод) изучены закономерности электровосстановления ионов кремния и показана принципиальная возможность электроосаждения кремния в виде нано- и микроразмерных нитей, трубок, волокон, сплошных пленок и дендритов с регулируемым содержанием примесей [11–15]. Ввиду вероятного взаимодействия электроосаждаемого кремния с углеродом при температуре исследования [15], а также с целью установления закономерностей электрохимического синтеза материалов на основе кремния в расплавленных солях актуальным представляется также изучение влияния материала катода на кинетику катодного процесса.

Из работы [16] можно отметить, что электроосаждение кремния на никеле из фторидно-хлоридного расплава $\text{KF}–\text{KCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C сопровождается образованием интерметаллидных соединений и деполяризацией. Аналогичный результат, по-видимому, следует ожидать при электроосаждении кремния из других расплавов в схожем температурном интервале. Механизм электровосстановления ионов кремния на серебре в значительной степени зависит от состава расплава [16–18]. А именно, в расплаве $\text{KF}–\text{KCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C в работе зафиксирован одностадийный катодный процесс [16], при этом с повышением концентрации ионов кремния на вольтамперных зависимостях появляется второй катодный пик [17], который авторы связывают со стабилизацией ионов кремния низшей валентности (Si^{2+}). В хлоридно-фторидном расплаве $\text{NaCl}–\text{KCl}–\text{NaF}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C на вольтамперных зависимостях для серебра зафиксировано два катодных пика, связанных со стадийным разрядом $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^0$ [18]. Аналогичным образом, авторы отмечают наличие одного пика при относительно низких концентрациях ионов кремния и появление пика при более положительном потенциале (на 0.8 В) с ростом концентрации K_2SiF_6 в расплаве.

В предыдущей работе [19] нами была показана возможность электроосаждения кремния из расплавов $\text{KCl}–\text{CsCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ с пониженным содержанием фторидов при температуре 690°C . В результате электрохимических измерений было сделано предположение о наличии в исследуемой системе параллельного процесса, вызванного присутствием в расплаве ионов кремния низшей валентности (Si^{2+}). В данной работе с целью уточнения этого предположения и расширения представлений о закономерностях электроосаждения кремния было изучено влияние материала катодной подложки на кинетику электровосстановления ионов кремния в расплаве $\text{KCl}–\text{CsCl}–\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 690°C .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление солей. Для приготовления расплава использовали индивидуальные хлориды KCl и CsCl квалификации х. ч. (АО “Гранхим”), которые поэтапно нагревали в стеклоуглеродном тигле под вакуумом и затем доводили до плавления в атмосфере аргона [19]. Гексафторсиликат калия предварительно подвергали гидрофторированию путем его поэтапного нагревания до 450°C в смеси с NH_4F [20].

Описание установки. Электрохимические измерения проводили в герметичной кварцевой реторте с атмосферой высокочистого аргона при температуре 690°C . Схема экспериментальной установки представлена в работах [6, 21]. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым расплавом размещали на дне кварцевой реторты, которую устанавливали в печи сопротивления и герметично закрывали фторопластовой крышкой с выходными штуцерами для подвода/отвода аргона, электродов, термопары и загрузочной трубки. Для рабочего электрода было предусмотрено шлюзовое устройство, позволя-

ящее располагать электрод коаксиально стенкам реторты и производить его оперативную замену после измерений. В качестве рабочих электродов использовали предварительно отполированные пластины из стеклоуглерода (СУ-2000; $3 \times 2.3 \times 10$ мм), серебра (99.95 мас. %; $4.6 \times 0.5 \times 10$ мм) и никеля (99.8 мас. %; $4.5 \times 0.5 \times 10$ мм). Противозлектродом и квазиэлектродом сравнения выступали стержни из кремния марки КР-00.

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

Электрохимические измерения. Электрохимические измерения проводили методами циклической хроновольтамперометрии и хроноамперометрии с использованием потенциостата-гальваностата AutoLAB и ПО Nova 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Перед измерением электроды выдерживали в течение 30 мин в расплаве для установления стабильной (в пределах ± 5 мВ) разницы потенциалов между рабочим электродом и квазиэлектродом сравнения. Для определения омического падения напряжения в измерительной цепи с целью последующей компенсации использовали процедуру прерывания тока (I-Interrupt).

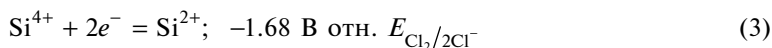
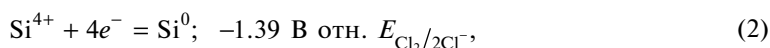
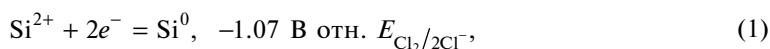
Анализ состава электролита. Содержание кремния в расплаве до и после электрохимических измерений определяли атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). За время измерений снижение концентрации кремния в расплаве не превысило 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Циклическая вольтамперометрия. Результаты вольтамперных измерений приведены на рис. 1 и 2, где на рис. 1 приведено влияние скорости развертки потенциала на кинетику исследуемого процесса для разных катодных материалов, а на рис. 2 — влияние материала катода на параметры вольтамперных зависимостей.

На стеклоуглероде катодный процесс начинается при потенциале отрицательнее -0.05 В с формированием единственного катодного пика в области потенциалов от -0.13 до -0.22 В. Соответствующий ему процесс электроокисления кремния фиксируется в области потенциалов от -0.15 до 0.35 В и также характеризуется одним пиком на вольтамперных зависимостях. При потенциале отрицательнее -0.4 В начинается волна электровосстановления ионов калия. Таким образом, катодный процесс на стеклоуглероде может быть представлен реакцией восстановления ионов кремния Si^{4+} до элементарного кремния, что согласуется с ранее полученными результатами для данного расплава при меньшей температуре [19].

Электровосстановление ионов кремния на серебре сопровождается появлением на вольтамперограммах трех пиков при скоростях развертки потенциала менее 1 В/с и одним пиком при скоростях развертки потенциала выше 1 В/с в области потенциалов от 0.15 до -0.40 В. При развертке потенциала в анодную область при потенциалах положительнее -0.10 В наблюдается пик окисления кремния, а также волна, которая может быть связана с окислением кремния до ионов высшей валентности и анодным растворением серебра. Тогда, с учетом термодинамической оценки реакций разложения хлоридов [22], катодный процесс на серебряном электроде в исследуемом расплаве может быть представлен реакциями:



из которых менее вероятной является реакция перезаряда (3).

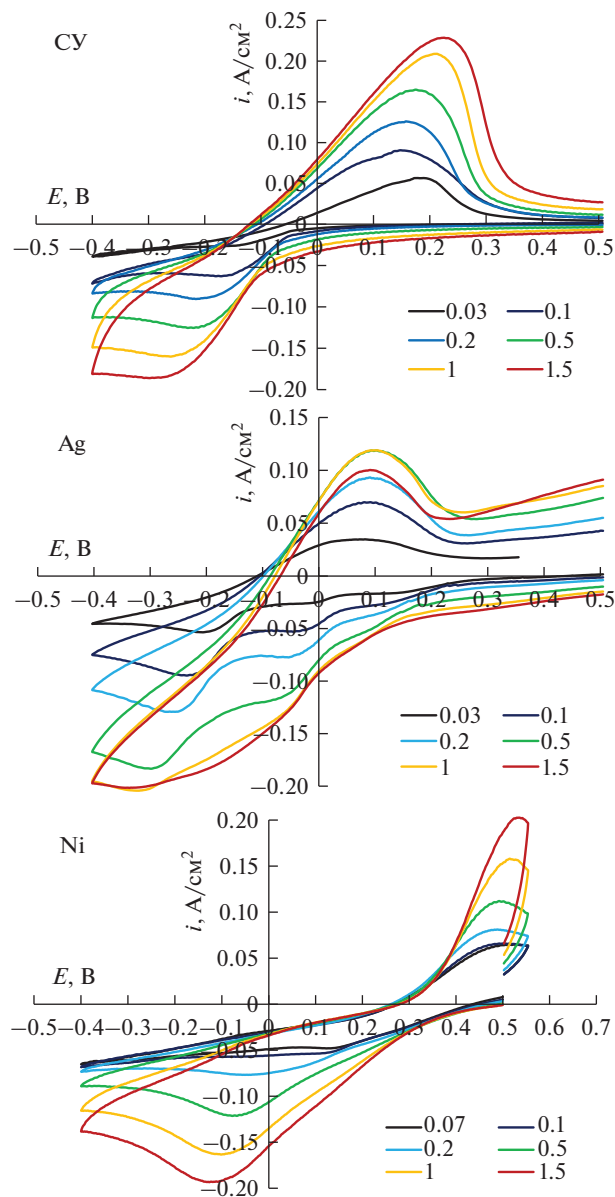


Рис. 1. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на стеклогуглероде (СУ), серебре (Ag) и никеле (Ni) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C и скоростях разворота потенциала от 0.03 до 1.5 В/с.

В этом случае первичное протекание реакции (1) на серебре в исследуемом расплаве может быть вполне возможным при наличии реакции диспропорционирования:



и стабилизации ионов кремния низшей валентности. Тем не менее, это предположение требует уточнения из результатов физико-химических измерений с применением альтернативных методов анализа.

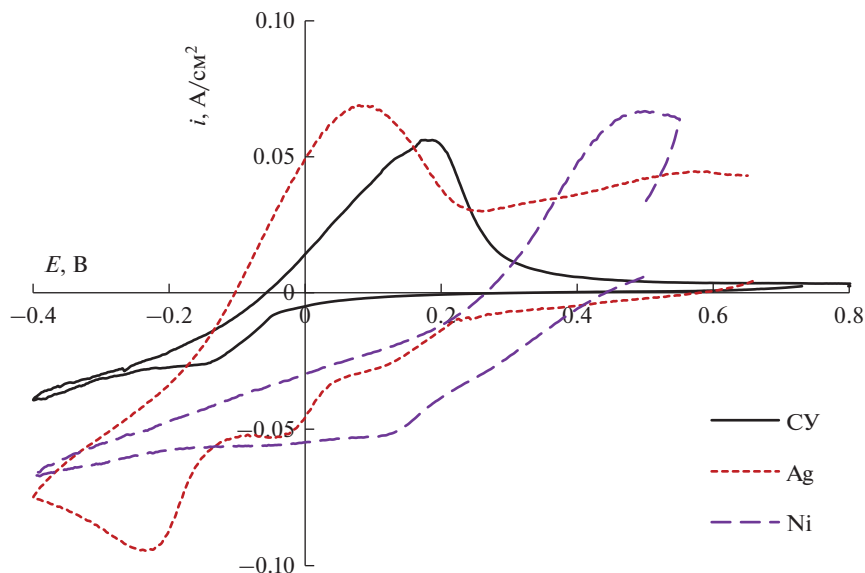


Рис. 2. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде (CY), серебре (Ag) и никеле (Ni) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

И наконец, катодный процесс на никелевом электроде в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C характеризуется образованием интерметаллидных соединений [16], что приводит к началу протекания катодного процесса при потенциалах от 0.4 В.

Для сравнительного анализа влияния материала катода на рис. 2 приведены вольт-амперограммы, полученные при скорости развертки потенциала 0.1 В/с на стеклоуглероде, серебре и никеле. Катодный процесс на стеклоуглероде протекает при наибольшем перенапряжении, что может быть обусловлено меньшим количеством активных центров зарождения новой фазы и большим электрическим сопротивлением материала в сравнении с металлами. Вследствие относительно высокого перенапряжения реакции (1) и (2), по-видимому, протекают в области потенциалов, характерных для реакции (2). Катодный процесс на серебре, как наиболее индифферентном материале, сопровождается появлением нескольких катодных пиков на вольтамперных зависимостях и большими значениями катодного тока. В свою очередь, катодный процесс на никеле также характеризуется более высокими катодными токами и деполаризацией.

Из полученных вольтамперограмм для стеклоуглерода, серебра и никеля на рис. 3 построены диагностические зависимости $i_p-v^{0.5}$ и $E_p-\ln v$, из которых следует, что катодный процесс в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C не является электрохимически обратимым. При этом, согласно предыдущим результатам электрохимических измерений в расплаве с меньшим содержанием KCl (мас. %: 20KCl–80CsCl с добавкой 4.32 мас. % K_2SiF_6) при температуре 690°C было показано определяющее влияние стадии доставки электроактивных ионов к катоду на кинетику катодного процесса.

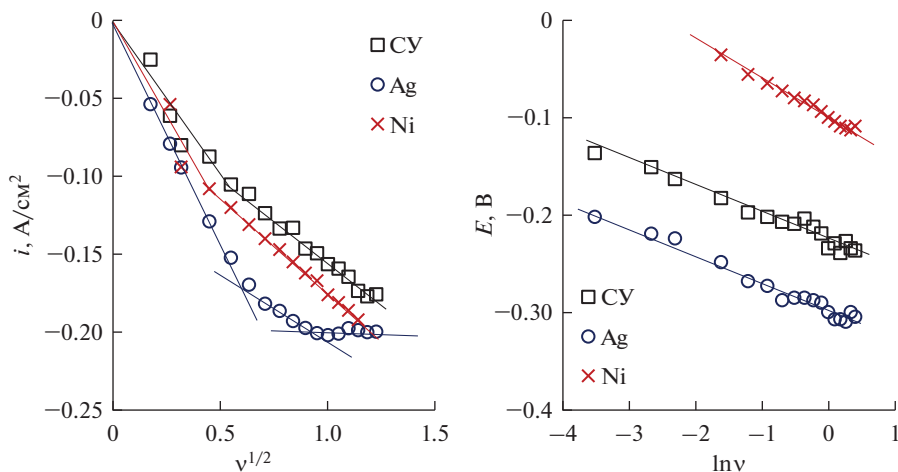


Рис. 3. Зависимости $i_p-v^{0.5}$ и $E_p-\ln v$, построенные из вольтамперных зависимостей для стеклоглерида (CY), серебра (Ag) и никеля (Ni) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C.

Хроноамперометрия. С целью проверки вышеизложенных предположений относительно закономерностей исследуемого процесса были получены хроноамперограммы на стеклоглериде и серебре для разных значений потенциала катода, которые представлены на рис. 4. Отсутствие характерных пиков тока на полученных зависимостях указывает на то, что стадия образования новой фазы на электродах для измеренного диапазона потенциалов не оказывает влияние на кинетику катодного процесса в исследуемом расплаве. При этом, на стеклоглериде для времен поляризации более 10^{-4} хроноамперные зависимости могут быть описаны уравнением Коттрелла в координатах $i-t^{-1/2}$ [23], а на серебре можно наблюдать также несколько линейных участков, которые могут быть вызваны диффузией разных электроактивных ионов.

Оценка коэффициента диффузии электроактивных ионов. На основании вольтамперных и хроноамперных измерений для стеклоглериодного электрода были оценены коэффициенты диффузии ионов кремния по уравнениям Мацуды-Аябе и Коттрелла, соответственно [23]:

$$i_p = 0.496zF(\alpha zF)^{1/2}(RT)^{-1/2}CD^{1/2}v^{1/2}, \quad (5)$$

$$i = zFCD^{1/2}(\pi t)^{-1/2}, \quad (6)$$

где: z – число электронов, для стеклоглерида $z = 4$; α – коэффициент переноса заряда, $\alpha = 0.5$; F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; D – коэффициент диффузии ионов кремния, cm^2/s ; i_p – плотность катодного тока пика, A/cm^2 ; i – текущее значение плотности катодного тока, A/cm^2 ; C – молярная концентрация ионов кремния, моль/ cm^3 ; v – скорость развертки потенциала, В/с; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(К · моль); T – температура, К.

Молярную концентрацию ионов кремния рассчитывали по формуле $C = \omega\rho/M$, где ω – массовая доля K_2SiF_6 ; ρ – плотность расплава, г/ cm^3 ; M – молярная масса K_2SiF_6 , г/моль.

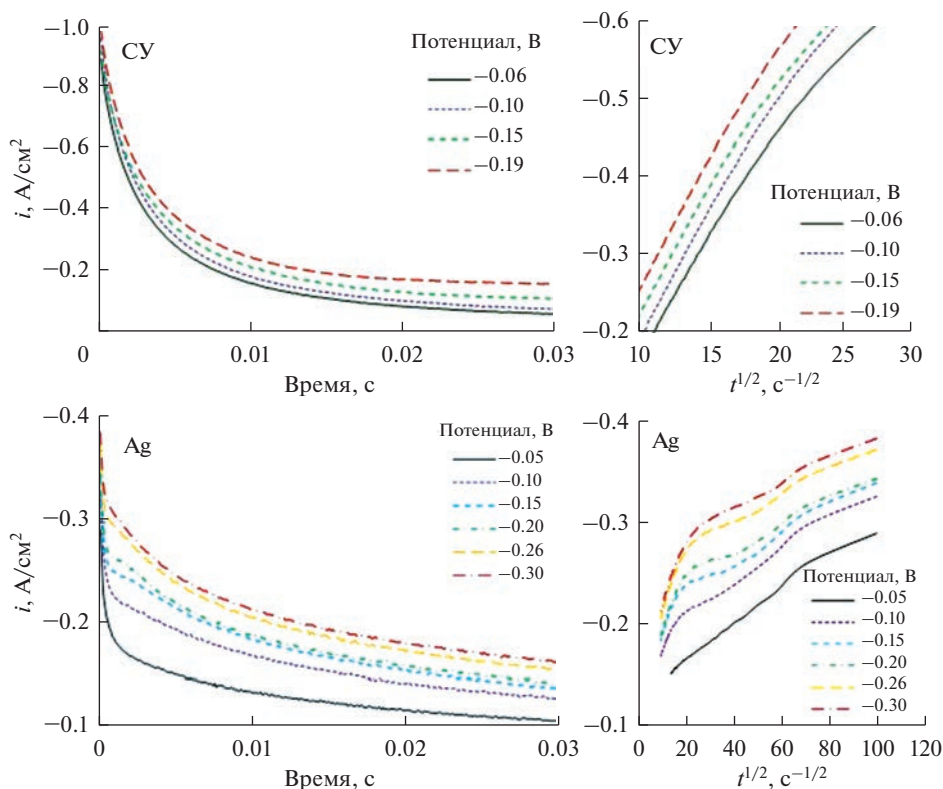


Рис. 4. Хроновольтамперные зависимости в координатах $i-t$ и $i-t^{-1/2}$, полученные на стеклогуглероде (СУ) и серебре (Ag) в расплаве (мас. %) 57KCl–43CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C и разном потенциале электрода.

Значения коэффициента диффузии, оцененные по уравнениям (5) и (6), составили $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, соответственно. Эти значения в 1.5–2 раза ниже значения коэффициента диффузии, рассчитанного в работе [19] на основании вольтамперных измерений.

Для оценки коэффициента диффузии ионов кремния Si^{2+} и Si^{4+} к серебряному катоду требуется более детальное исследование с целью определения концентрации соответствующих ионов в расплаве. В связи с этим, в дальнейшем вышеизложенные предположения будут проверены с использованием других методов анализа, а также в ходе испытаний по электролитическому получению кремния в зависимости от условий электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии изучено влияние материала катодной подложки (стеклогуглерод, серебро и никель) на кинетику и некоторые особенности механизма электровосстановления ионов кремния в расплаве KCl–CsCl с добавкой 2.8 мас. % K_2SiF_6 при температуре 730°C.

Показано, что на стеклоуглеродном электроде электровосстановление ионов кремния протекает в области потенциалов отрицательнее -0.05 В, на серебряном — отрицательнее 0.05 В, и на никелевом — отрицательнее 0.40 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. При этом на стеклоуглероде и никеле наблюдается один катодный пик, указывающий на одностадийное протекание процесса, в то время как на серебре в зависимости от скорости развертки потенциала фиксируется до трех пиков, в том числе, связанных с разрядом разных электроактивных ионов кремния. Для всех исследованных подложек наблюдается смещение потенциала пика электровосстановления ионов кремния, что указывает на необратимость исследуемого процесса. Предположительно, в случае стеклоуглерода и серебра необратимость может вызвана замедленным разрядом, в то время как на никелевом электроде электроосаждение кремния сопровождается образованием силицидов никеля.

В результате хроноамперных измерений показано отсутствие пиков тока на зависимостях спада тока. Это означает, что стадия зарождения новой фазы на катоде не оказывает влияния на кинетику исследуемого процесса.

Из вольтамперных и хроноамперных зависимостей был оценен коэффициент диффузии ионов кремния к стеклоуглеродному электроду, значения которого составили $1.5 \cdot 10^{-5}$ и $1.2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00361, <https://rscf.ru/project/23-23-00361>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2013. **49**. № 1. С. 1–25.
2. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources // Applied Sciences. 2023. **13**. P. 901.
3. Суздальцев А.В., Гевел Т.А., Парасотченко Ю.А., Павленко О.Б. Краткий обзор результатов использования электроосажденного кремния для устройств преобразования и накопления энергии // Расплавы. 2023. № 1. С. 99–108.
4. Исаков А.В., Худорожкова А.О., Вовкотруб Э.Г., Воробьев А.С., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Влияние KI на взаимодействия в системах KF–KCl, содержащих K₂SiF₆ и SiO₂ // Расплавы. 2021. № 1. С. 65–78.
5. Anfimov I.M., Kobeleva S.P., Malinkovich M.D., Shchemerov I.V., Toporova O.V., Parkhomenko Yu.N. Mechanisms of electroconductivity in silicon–carbon nanocomposites with nanosized tungsten inclusions within a temperature range of 20–200°C // Rus. Microelectronics. 2013. **42**. P. 488–491.
6. Леонова Н.М., Леонова А.М., Баширов О.А., Лебедев А.С., Трофимов А.А., Суздальцев А.В. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // Электрохим. энергетика. 2023. **23**. № 1. С. 41–50.
7. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Особенности очистки технического кремния при плавке в гелии с воздействием на расплав электрического поля на молибденовом и графитовом электроде // Расплавы. 2019. № 3. С. 258–264.
8. Stulov Y., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application // Coatings. 2023. **13**. P. 352.
9. Голосов О.А., Хвостов С.С., Старицын С.В., Барыбин А.В., Пастухов В.И., Глушкова Н.В., Зайков Ю.П., Никитина Е.В., Казаковцева Н.А. Скорость коррозии стали ЭП-823 в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2023. № 2. С. 203–218.
10. Агеева Е.В., Серебровский В.И., Серникова О.С. Оптимизация процесса электроосаждения композиционных покрытий из электролитов-суспензий // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия: Техника и технологии. 2023. **13**. № 1. С. 32–47.
11. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. P. 042506.
12. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting LiCl–KCl–CsCl melts // Rus. Met. 2022. № 8. P. 818–824.
13. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–KI–K₂SiF₆ // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–454.

14. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts // *J. Appl. Electrochem.* 2002. **32**. № 5. P. 573–579.
15. Долматов В.С., Кузнецов С.А. Катодные процессы и химические реакции при электрохимическом синтезе карбидов тантала и кремния в солевых расплавах // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, спецвыпуск. 2015. № 5(31). С. 224–227.
16. Жук С.И., Гевел Т.А., Зайков Ю.П. Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2021. № 4. С. 354–364.
17. 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**. № 3. P. D95–D99.
18. Kuznetsova, S.V.; Dolmatov, V.S.; Kuznetsov, S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt // *Rus. J. Electrochem.* 2009. **45**. P. 742–748.
19. Gevel T.A., Zhuk S.I., Leonova N.M., Leonova A.M., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of silicon from the $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *Rus. Met.* 2022. № 8. P. 958–964.
20. Жук С.И., Минченко Л.М., Суздальцев А.В., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2023. **29**. № 3. С. 17–26.
21. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198.
22. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
23. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. — John Wiley & Sons. N.Y. 2001.

EFFECT OF THE SUBSTRATE MATERIAL ON THE KINETICS OF SILICON ELECTROREDUCTION IN THE $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ MELT

T. A. Gevel¹, L. V. Gorshkov¹, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

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

Due to the possibility of controlling composition and morphology, one of the promising methods for obtaining silicon and its materials is the electrolysis of molten salts. However, this requires data on the influence of various factors on the kinetics of silicon electrodeposition. In this work, an effect of the cathode substrate material on the kinetics of electroreduction of silicon ions in a low-fluoride melt (wt %) 57KCl-43CsCl with the addition of 2.8 wt % K_2SiF_6 at a temperature of 730°C was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. Interacting and indifferent materials for silicon were chosen as substrates: glassy carbon, silver, and nickel. On the glassy carbon electrode, the electroreduction of silicon ions proceeds in the potential region more negative than -0.05 V , on the silver electrode, more negative than 0.05 V , and on the nickel electrode, more negative than 0.40 V relative to the potential of the silicon quasi-reference electrode. For all the studied substrates, a cathode process is observed, which is not electrochemically reversible. In this case, according to chronoamperometry measurements, the stage of nucleation of a new phase at the cathode does not affect the kinetics of the process under study. Presumably, in the case of glassy carbon and silver, irreversibility can be caused by a delayed discharge, while silicon electrodeposition on a nickel electrode is accompanied by the formation of nickel silicides. From the voltammetric and chronoamperometric dependences, the diffusion coefficient of silicon ions to the glassy carbon electrode was estimated, the values of which were $1.5 \cdot 10^{-5}$ and $1.2 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$, respectively.

Keywords: silicon, electroreduction, chloride melt, voltammetry, chronoamperometry, depolarization

REFERENCES

1. Kulova T.L. Novyye elektrodnyye materialy dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov (Obzor) [New electrode materials for lithium-ion batteries (Review)] // *Elektrokhimiya*. 2013. **49**. P. 1–25. [In Russian].
2. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources // *Applied Sciences*. 2023. **13**. P. 901.
3. Suzdaltsev A.V., Gevel T.A., Parasotchenko Yu.A., Pavlenko O.B. Kratkiy obzor rezul'tatov ispol'zovaniya elektroosazhennogo kremniya dlya ustroystv preobrazovaniya i nakopleniya energii [Brief review of the results of using electrodeposited silicon in energy conversion and storage devices] // *Rasplavy*. 2023. № 1. P. 99–108. [In Russian].
4. Isakov A.V., Khudorozhkova A.O., Vovkotrub E.G., Vorob'ov A.S., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye KI na vzaimodeystviya v sistemakh KF–KCl, sodershashchikh K_2SiF_6 i SiO_2 [Influence of KI addition on the interactions in KF–KCl containing K_2SiF_6 and SiO_2] // *Rasplavy*. 2021. № 1. P. 65–78. [In Russian].
5. Anfimov I.M., Kobeleva S.P., Malinkovich M.D., Shchemerov I.V., Toporova O.V., Parkhomenko Yu.N. Mechanisms of electroconductivity in silicon-carbon nanocomposites with nanosized tungsten inclusions within a temperature range of 20–200°C // *Rus. Microelectronics*. 2013. **42**. P. 488–491.
6. Leonova N.M., Leonova A.M., Bashirov O.A., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Anody na osnove S/SiC dlya litiy-ionnykh istochnikov toka [C/SiC-based anodes for lithium-ion current sources] // *Elektrokhim. energetika*. 2023. **23**. № 1. P. 41–50. [In Russian].
7. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Osobennosti ochistki tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya na molibdenovom i grafitovom electrode [Features of technical silicon cleaning in melting in helium with impact on electric field melt on molybdenum and graphite electrode] // *Rasplavy*. 2019. № 3. P. 258–264. [In Russian].
8. Stulov Y., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application // *Coatings*. 2023. **13**. P. 352.
9. Golosov O.A., Khvostov S.S., Staritsyn S.V., Barybin A.V., Pastukhov V.I., Glushkova N.V., Zaikov Yu.P., Nikitina E.V., Kazakovtseva N.A. Skorost' korrozii stali EP-823 v rasplavakh khloridov shchelochnykh metallov [EP-823 steel corrosion rate in molten chlorides of alkali metals] // *Rasplavy*. 2023. № 2. P. 203–218. [In Russian].
10. Ageeva E.V., Serebrovsky V.I., Sernikova O.S. Optimizatsiya protsessa elektroosazhdeniya kompozitsionnykh pokrytiy iz elektrolitov-suspenziy [Optimization of the process of electrodeposition of composite coatings from electrolytes-suspensions] // *Izv. Yugo-Zapadnogo gos. un-ta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2023. **13**. № 1. P. 32–47. [In Russian].
11. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI– K_2SiF_6 melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. P. 042506.
12. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting LiCl–KCl–CsCl melts // *Rus. Met.* 2022. № 8. P. 818–824.
13. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava KF–KCl–KI– K_2SiF_6 [Silicon electrodeposition from the KF–KCl–KI– K_2SiF_6 melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
14. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts // *J. Appl. Electrochem.* 2002. **32**. № 5. P. 573–579.
15. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Katodnyye protsessy i khimicheskiye reaktsii pri elektrokhimicheskoy sinteze karbidov tantala i kremniya v solevykh rasplavakh [Cathodic processes and chemical reactions in the electrochemical synthesis of tantalum and silicon carbides in molten salts] // *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedeniye*. 2015. № 5(31). P. 224–227. [In Russian].
16. Zhuk S.I., Gevel T.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplava KCl–KF– K_2SiF_6 [Effect of the substrate material on kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the KCl–KF– K_2SiF_6 melt] // *Rasplavy*. 2021. № 4. P. 354–364. [In Russian].

17. 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**. № 3. P. D95–D99.
18. Kuznetsova, S.V., Dolmatov, V.S., Kuznetsov, S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt // Rus. J. Electrochem. 2009. **45**. P. 742–748.
19. Gevel T.A., Zhuk S.I., Leonova N.M., Leonova A.M., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of silicon from the KCl–CsCl–K₂SiF₆ melt // Rus. Met. 2022. № 8. P. 958–964.
20. Zhuk S.I., Minchenko L.M., Suzdaltsev A.V., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplavov KF–KCl–K₂SiF₆ i KF–KCl–KI–K₂SiF₆ Electrodeposition from the KF–KCl–K₂SiF₆ and KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melts // Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2023. **29**. № 3. P. 17–26. [In Russian].
21. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl–K₂SiF₆ [Silicon. Silicon electroreduction from the KCl–K₂SiF₆ melt] // Rasplavy. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
22. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC
23. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. — John Wiley & Sons. N.Y. 2001.

УДК 544.653.3

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ АЛЮМИНИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С 1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛХЛОРИДОМ

© 2023 г. К. В. Дружинин^{a, b, *}, А. С. Кукин^b, К. Ю. Балакин^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bИнститут новых материалов и технологий Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: druzginin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В рамках подхода стандартной химической кинетики предложен способ определения предельной скорости сорбции хлоралюминатных комплексов на графитном материале, как основной катодной реакции в алюминий-ионных источниках тока с ионной жидкостью в качестве электролита. Способ применен к описанию скорости одноэлектронной катодной реакции, представляемой, как сорбция/десорбция комплексов на электродной поверхности без учета миграции в межслоевом пространстве графита. Экспериментальная часть основана на подборе условий измерений и соотношения компонентов измерительной ячейки таким образом, чтобы скорость катодного процесса задавала скорость генерации тока элементом в целом. При соблюдении этого условия скорость подвода/отвода электронов, как участников реакции можно связать непосредственно со скоростью реакции на графите. В этом случае точка выхода на предельный ток на поляризационной кривой будет означать предельную скорость реакции хемосорбции. В рамках подхода учтено влияние других лимитирующих процессов – скорость отвода/подвода электронов, скорость отвода/подвода ионов в/из объема электролита, скорость анодного растворения/осаждения алюминия. Рассчитанная величина скорости реакции для графитного материала марки ЕС-02 и низкотемпературной ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолхлорида в смеси с хлоридом алюминия (1 : 1.3) составила $46 \text{ мкмоль/см}^2 \cdot \text{с}$.

Ключевые слова: алюминий-ионный источник тока, углеродный катод, скорость электродной реакции

DOI: 10.31857/S0235010623050043, EDN: UZXFDD

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий-ионный источник тока с ионной жидкостью в качестве электролита рассматривается как один из альтернативных вариантов устройств хранения энергии [1]. Проигрывая литий-ионным аккумуляторам в удельных весовых характеристиках, он обладает более высокой удельной емкостью в отнесении на единицу объема, благодаря высокой объемной плотности заряда на атомах алюминия [2]. Кроме того, прототипы таких электрохимических устройств показывают чрезвычайно высокую стабильность при циклировании даже высокими плотностями токов, а также высокие значения кулоновской эффективности [3].

Одним из наиболее популярных типов катодных материалов для алюминий-ионных источников тока, а также электролизных ванн для восстановления алюминия, яв-

ляются углеродные материалы [4]. К преимуществам углерода можно отнести его низкую стоимость, высокую электронную проводимость, что позволяет в его случае избавиться от электрон-проводящей добавки в катодную смесь, и распространенность в природе. В настоящее время общепринятым механизмом обратимой реакции на катоде является интеркаляция–деинтеркаляция в межслоевое пространство графита хлоралюминатных комплексных ионов AlCl_4^- [5]. Данная реакция считается единственным процессом в катодной области до рабочих потенциалов 2.3 В [5, 6]. Выше потенциалов 2.5 В наблюдается процесс необратимого восстановления газообразного хлора, что накладывает верхнее ограничение на рабочий потенциал ячейки. Ранее предполагалось, что реакция положительного электрода протекает только через комплексную диссоциацию с сорбцией ионов хлора [7]:



Очевидно, что такая реакция на катоде идет до образования газообразного хлора, что приводит к сокращению срока службы и высокой опасности таких устройств. Открытие сорбционного механизма по хлоралюминатным ионам [8] дало вторую жизнь подобным электрохимическим системам.

Хорошая циклируемость и срок службы алюминий-ионного аккумулятора данного типа зависит от соблюдения верхней границы рабочего потенциала в рамках протекания единственного обратимого процесса.

Реакция протекает не только на поверхности положительного электрода, как было показано в [9]. Сорбция может происходить в межслоевых щелях между графеновыми листами графитоподобных углеродов, если эти щели достаточно широки и свободны для интеркалирования.

Расчеты DFT показывают, что предпочтительная плотность интеркаляции составляет 1 на 3 или 4 межслоевых щели. Коэффициенты диффузии комплексов в прослойках в многослойных графенах резко увеличиваются по сравнению с аналогичными величинами в графите [10].

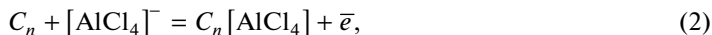
Более подробные расчеты [6, 11] показывают, что размер комплекса AlCl_4 (3.1 Å) позволяет внедрение в межслоевую щель большинства графитовых материалов (обычно 3.3 Å), но не всех. То же размерное ограничение приводит к более низким емкостям катодных материалов на основе углерода не в sp^2 -гибридизации [12].

Последние результаты показывают, что для сорбции хлоралюминатных комплексов не требуется доступная межслоевая щель — реакция протекает более эффективно (с точки зрения плотности тока) на односторонней поверхности графеновых материалов или высокопористых углеродах [13]. Предположительно, в расчете на доступную для сорбции поверхность, емкость положительного электрода одинакова как для графита, так и для графеновых материалов.

Известно, что основные условия, повышающие емкость и скорость реакции на графитовом электроде — это: 1) доступность межслоевого пространства, сорбирующего ионные группировки AlCl_4^- в ходе предполагаемой электрохимической реакции; и 2) большая площадь поверхности углеродного катода, задающая большую площадь протекания реакции [14]. При этом опорных точек, позволяющих оценивать от каких параметров зависит скорость электродной реакции и насколько ее еще можно повысить, используя материалы с другими физическими характеристиками, на настоящий момент в литературе нет. Целью данной работы является определение скорости электрохимической реакции на графитовом катоде алюминий-ионного источника тока с 1-этил-3-метилимидазолхлоридом в качестве электролита.

ОПИСАНИЕ ПОДХОДА

Предлагаемое решение поставленной задачи основано на принципах химической кинетики с распространением их на процесс генерации/акцепции электронов. Представляя электродную реакцию на графите как [15]



мы полагаем электроны такими же участниками химической реакции, как и химические вещества — реагенты и продукты. По правилам химической кинетики реакция идет в том случае, если реагенты подводятся, а продукты выводятся из зоны реакции со скоростью не ниже скорости реакции. При этом, если скорость подвода/отвода любого из компонентов ниже скорости реакции, то данный компонент будет задавать общую кинетику процесса.

В нашем случае поверхность углерода является зоной реакции, то есть скорость его подвода можно не учитывать, электролит также находится в зоне реакции, поверхность углерода всегда находится в контакте с ионной жидкостью. Для незначительных времен протекания основной реакции подводом хлоралюминатных комплексов также можно пренебречь, особенно, если учесть, что в ходе основной реакции они претерпевают олигоморфные переходы с эстафетной передачей заряда, в ходе которых могут обладать минимальной подвижностью [16]. Аналогично, мы полагаем, что химический продукт реакции — интеркаляционное соединение хлоралюминат-ионов с графеновыми листами графитного катода — не выводится из зоны реакции. При достаточно больших временах протекания реакции, очевидно, этот компонент задает лимитирование кинетики процесса. Однако при небольших временах протекания реакции скоростью его отвода можно пренебречь (если ограничить время только этапом первичного внедрения иона в приповерхностную зону межслоевой щели графита). В системе остаются два процесса — это скорость отвода электронов, как продукта реакции, и непосредственно скорость процесса хемосорбции хлоралюминат-ионов на углероде. Предельная скорость реакции — величина постоянная для данной системы, а скоростью отбора электронов мы можем управлять извне. Если скорость отвода электронов будет ниже скорости хемосорбции, то общая кинетика процесса будет задаваться скоростью электрического тока (см. уравнение (3)). Если скорость отвода электронов будет выше скорости хемосорбции, то на данном электроде будет нарастать поляризация.

$$v = \frac{dC}{d\tau} = \frac{d[e]}{d\tau} = \frac{I}{z \cdot S \cdot d\tau} = \frac{j}{z \cdot d\tau}, \quad (3)$$

здесь v — скорость электродной реакции, C — концентрация компонента (для поверхностной реакции моль/см²), τ — время, за которое генерируется ток силой I или плотностью j , z — заряд электрона, S — площадь поверхности электрода.

Поляризация на электроде может быть представлена как (4)

$$\eta = v\eta_0 + \Delta C\eta_1, \quad (4)$$

здесь η_0 — поляризация электрода при стационарной протекании токогенерирующей реакции со скоростью v , η_1 — поляризация электрода, вызванная избытком одного из переносимых компонентов ΔC , в данном случае электронов.

При стационарном течении электродной реакции второе слагаемое становится равным нулю и поляризация линейно связана с плотностью тока, которая задает лимитирование кинетики в рассматриваемой системе. Когда скорость подвода электронов превышает предельную скорость хемосорбции, появляется второе слагаемое с другим коэффициентом пропорциональности между общей величиной поляризации и концентрацией электронов/плотностью тока. Зависимость поляризации от плотности

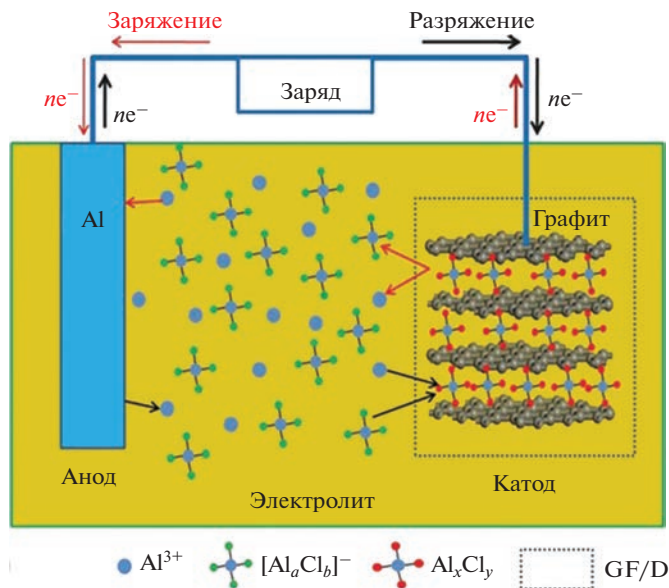


Рис. 1. Принцип работы алюминий-ионного источника тока с 1-этил-3-метилимидазолхлоридом в качестве электролита и углеродным катодом [9].

тока на этом участке может быть нелинейной, но в любом случае, на ее графическом изображении будет наблюдаться точка перехода из стационарного режима в режим перенапряжения, он же — режим предельного тока, как точка излома прямой линии.

Для того, чтобы корректно поставить предлагаемый эксперимент, необходимо соблюсти следующие условия:

1. Реакция на графитовом катоде должна лимитировать кинетику генерации тока в ячейке.
2. Зона реакции должна быть достаточно большой, чтобы можно было пренебречь диффузией хлоралюминатных ионов в межслоевом пространстве графита.
3. Реакция должна протекать достаточно медленно, а времена регистрации поляризации должны быть достаточно малыми.
4. Необходимо обеспечить отсутствие посторонних химических процессов в ячейке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Графитовый катодный материал и электролит аттестовали методами рамановской спектроскопии, которая выполнена на спектрометре RENISHAW U-1000 (Ag-излучение, $\lambda = 514$ nm).

Удельную площадь поверхности графитного катода определяли методом сорбции холодного азота на Sorbi-II.

Определение пористости проводили методом гидростатического взвешивания в керосине с помощью весов ВЛТЭ-1100.

Исследование поверхности проведено с помощью электронного микроскопа TESCAN Mira с приставкой для проведения энергодисперсионного анализа.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата P-40X Elins с модулем импеданса FRA24.

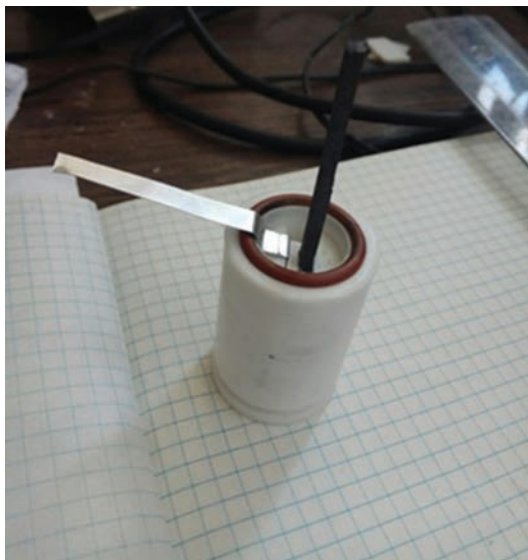


Рис. 2. Внешний вид измерительной ячейки в сборке без электролита.

Измерительная ячейка представляла собой тefлоновую ванну с инертным пористым сепаратором, пропитанным электролитом (рис. 2). Для обеспечения достаточно большой зоны реакции на катоде и устранения лимитирования по подводу реагентов из электролита, ионную жидкость брали со значительным запасом, а графит перед проведением электрохимических испытаний пропитывали в бестоковом режиме в течение суток. Сепаратор надежно разделял катодный и анодный материал, поджим осуществлялся с помощью тefлоновых вкладышей. Сборка ячеек и все операции по проведению измерений осуществлялись в аргоновом боксе M-BROWN.

Электрохимическая схема ячейки может быть представлена как $\text{Al}|\text{EMImCl}-\text{AlCl}_3|\text{C}$. Токывыводы соответствовали электродному материалу, состав электролита соответствовал традиционному для данных ячеек — $\text{EMImCl}:\text{AlCl}_3 = 1 : 1.3$. В качестве анода использовали алюминий в виде флажка с геометрическими параметрами рабочей зоны, соответствующими площади графитного катода. В качестве материала катода использовали графит спектральной чистоты марки С-02. Эксперимент проводили на графитовых электродах различной площади — от 0.25 до 2.25 см². Для всех вариантов площади электрода эксперимент проводили на трех толщинах — 0.5, 1.0 и 1.5 мм. Все образцы пропитывались электролитом единообразно в течение 1 сут до начала электрохимических измерений. Никаких отклонений в величине поляризации для электродов с одинаковыми геометрическими параметрами (пересчитанными на общую доступную площадь поверхности графита) не выявлено.

Все эксперименты по циклированию проводили в рамках окна 1.5–2.3 В во избежание протекания посторонних необратимых реакций, токами плотностью 0.7, 1.0, 1.2, и 1.5 мА/см² (здесь имеется в виду видимая площадь электрода).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный графит марки ЕС-02 имеет удельную площадь поверхности 0.78 ± 0.05 м²/г (коэффициент корреляции 0.9931). Пористость его составляла $20.4 \pm 1.7\%$, при этом

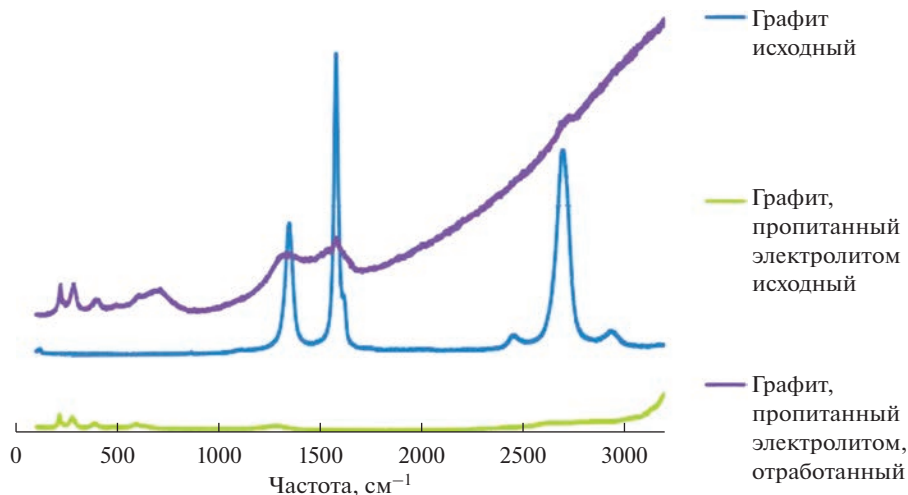


Рис. 3. Рамановские спектры графита после эксперимента, исходного графита и исходного электролита.

поверхность в свободном состоянии имела влажность около 1%. Химический состав графита не содержит значимых примесей посторонних элементов, после прокаливания содержание химически связанного кислорода составляло не более 2%.

По результатам рамановской спектроскопии отработанного графитового катода не было обнаружено значимых изменений положения и количества характеристических полос по сравнению с исходным графитом и исходным электролитом (рис. 3).

В ходе циклирования образец не менял свою геометрическую форму или размеры, не разрушался, не отслаивался, как это часто бывает при проведении процессов интеркаляции/деинтеркаляции в межслоевое пространство несвязанного углерода.

Пористость после проведения испытаний составила $18.3 \pm 1.6\%$.

По микрофотографиям графита заметно некоторое изменение рельефа поверхности катода после циклирования (рис. 4). Также заметно большое количество осевших на поверхности частиц хлорида алюминия из электролита после просушки отработанного катода.

После проведения основных измерений стабильность работы графитного электрода проверяли классическим циклированием. Образец зарядно-разрядных кривых для разных циклов приведен на рис. 5.

Во всех случаях кривые имели похожий вид и хорошо воспроизводили друг друга в течение 100 циклов при выбранной плотности тока для каждого образца со своими геометрическими параметрами. В рассматриваемом диапазоне электрохимическая емкость составляла около $4 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, поскольку диффузия ионов в межслоевое пространство не наблюдалась, а значит масса катода не полностью участвовала в электродной реакции. Кулоновская эффективность варьировалась от 90 до 96%.

По данным анализа структуры и химического состава, а также по электрохимическому поведению ячеек можно сделать вывод, что единственным процессом, идущим в катодном пространстве измерительной ячейки в условиях эксперимента является хемосорбция/десорбция хлоралюминатных ионов на поверхности графита. Посторонних процессов, искажающих анализ электрохимических измерений, не выявлено.

Проверку лимитирования общего процесса генерации тока катодной реакцией проводили с привлечением метода электрохимического импеданса. Все годографы импеданса в исследованных ячейках имели вид трех последовательных дуг (рис. 6).

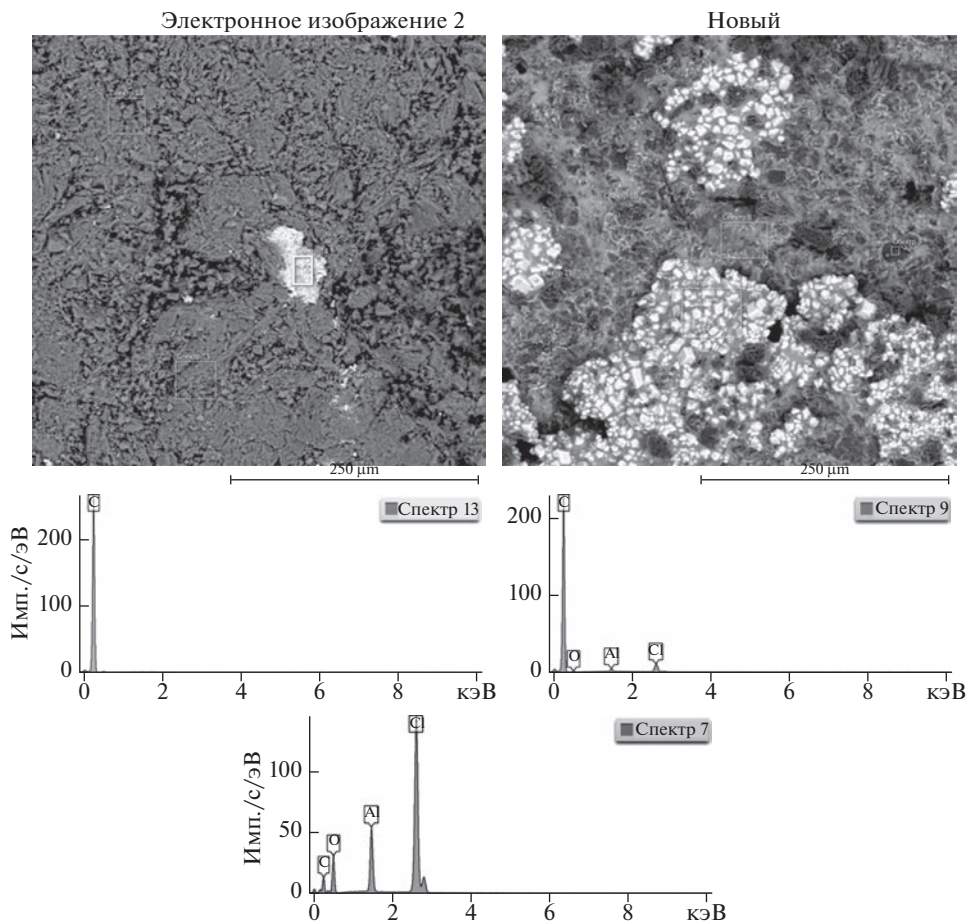


Рис. 4. Микрофотографии поверхности графита до (а) и после (б) электрохимических измерений, а также спектры EDS исходного графита (в), отработанного графита (г) и инородного включения на поверхности графита (д).

Меняя площадь алюминиевого электрода установили, что первый, низкорезистивный арк соответствует сопротивлению реакции на алюминии. Меняя толщину слоя электролита определили, что второй арк соответствует сопротивлению электролита. Сопротивление катодной реакции описывается третьим арком.

Основной эксперимент проводили быстрым переключением направления тока с определением разницы в конечном значении напряжения ячейки в момент переключения и первым значением напряжения ячейки после переключения. Дискретизация сигнала составляла 0.3 с. Данную разницу понимали, как удвоенное значение “моментальной поляризации электрода” (поляризацию электрода при протекании реакции в положительную и в отрицательную сторону относительно выбранного рабочего электрода считали равными друг другу). При таком подходе из величины поляризации исключались более замедленные поляризационные вклады.

После определения предельной плотности тока (в нашем случае 1 mA/cm^2), по формуле (3) рассчитывали предельную скорость процесса хемосорбции, т.е. предельную

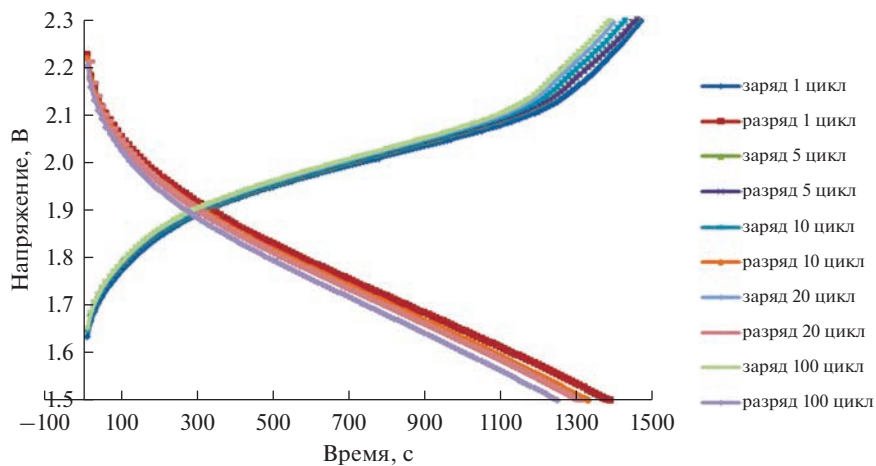


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые исследуемой ячейки с графитовым катодом площадью 0.36 см^2 под током 1 мА/см^2 .

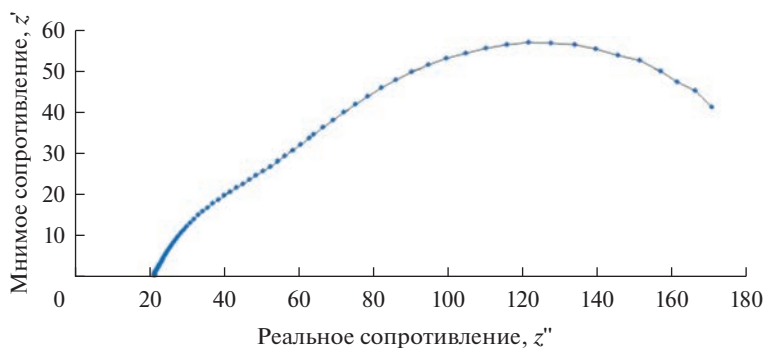


Рис. 6. Образец годографа импеданса графитового катода площадью 1.0 см^2 .

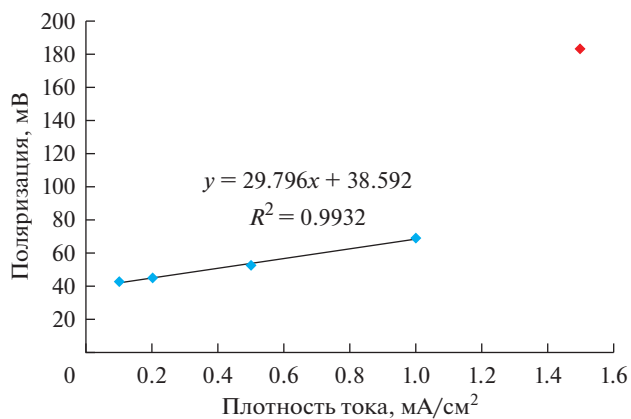


Рис. 7. Зависимость величины “моментальной поляризации” от плотности тока в ячейках $\text{Al}|\text{EMImCl}-\text{AlCl}_3|\text{C}$.

скорость основной электродной реакции на графите. Для этого величину плотности тока пересчитывали на реальную доступную для сорбции поверхность графитного материала через определенную величину удельной поверхности по формуле (5):

$$j^* = \frac{I}{S_{\text{реал}}} = \frac{I}{S_{\text{уд}} \cdot m}. \quad (5)$$

Рассчитанное таким образом предельное значение скорости реакции составило 46 мкмоль/см² · с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применением подхода стандартной химической кинетики вычислена предельная скорость реакции поверхностной сорбции хлоралюминта-ионов с генерацией электрона на графите, как основной катодной реакции алюминий-ионных источников тока. Для исследованного графитного материала марки ЕС-02 в 1-этил-3-метилимидазолхлориде эта величина составила 46 мкмоль/см² · с.

Физико-химические исследования выполнены в Центре Коллективного пользования “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук “Разработка научных основ создания и совершенствования химических источников тока с расплавленными, твердыми и жидкими электролитами” № гос. рег. 122020100210-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond // *Chem. Rev.* 2014. **114**. № 23. P. 11 683–11 720.
2. Licht S., Marsh C. A Novel aqueous aluminum/ferricyanide battery // *J. Electrochem. Soc.* 1992. **139**. № 12. P. L109–L111.
3. Lee S., Cho J. Critical requirements for rapid charging of rechargeable Al- and Li-ion batteries // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. **54**. № 33. P. 9452–9455.
4. Zafar Z.A., Imtiaz S., Razaq R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J.A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**. P. 5646–5660.
5. Foulletier M., Armand M. Electrochemical method for characterization of graphite-aluminium chloride intercalation compounds // *Carbon*. 1978. **17**. P. 427–429.
6. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**. P. 7131–7138.
7. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1987. **134**. P. 650–654.
8. Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // *Nature*. 2015. **520**. № 7547. P. 324–328.
9. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // *Royal Soc. Chem.* 2015. **65**. P. 15–18.
10. Jung S.-C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J.W., Han Y.-K. et al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 25. P. 13384–13389.
11. Wu M., Xu B., Chen L.Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of AlCl₄ cluster intercalated in graphite // *El. Acta*. 2016. **195**. P. 158–165.
12. Pham H.D., Horn M., Fernando J.F.S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // *Sus. Mater. Tech.* 2020. **26**. P. e00230-1–e00230-6.
13. Wu Y., Gong M., Lin M.-C., Yuan C., Angell M., Huang L., Wang D.-Y., Zhang X., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. 3D graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery // *Adv. Mater.* 2016. **28**. P. 9218–9222.

14. Wang D.-Y., Wei C.-Y., Lin M.-C., Pan C.-J., Chou H.-L., Chen H.-A., Gong M., Wu Y., Yuan C. et al. Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode // *Nat. Commun.* 2017. **8**. P. 14283.
15. Agiorgousis M.L., Sun Y.-Y., Zhang S. The role of Ionic Liquid electrolyte in an aluminum–graphite electrochemical cell // *ACS Energy Lett.* 2017. **2**. P. 689–693.
16. Jiao H., Wang C., Tu J., Tian, D., Jiao S. A rechargeable Al-ion battery: Al/molten AlCl_3 –urea/graphite // *Chem. Commun.* 2017. **53**. P. 2331–2334.

CALCULATION OF THE ELECTRODE REACTION RATE ON A GRAPHITE CATHODE OF ALUMINUM-ION BATTERY WITH 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE

K. V. Druzhinin^{1, 2}, A. S. Kukin², K. Yu. Balakin¹

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

²*Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

A method for determining the rate of sorption of chloraluminatе complexes on graphite material as the main cathode reaction in aluminum-ion batteries with an ionic liquid as an electrolyte is proposed in terms of classic chemical kinetics approach. The method is applied to the description of the rate of a one-electron cathode reaction that is in the case the sorption/desorption of complexes on the electrode surface with no migration in the interlayer space of graphite taken into account. The experimental part is based on the selection and providing of measurement conditions and the ratio of the components of the cell to ensure that the rate of the cathode process sets the rate of current generation of the cell. The rate of supply/removal of electrons, as participants in the reaction, thus can be directly related to the reaction rate on graphite. The point of reaching the limiting current on the polarization curve in that case corresponds the limiting rate of the chemical sorption reaction. The approach takes into account the effect of other limiting processes, such as the rate of removal/supply of electrons, the rate of removal/supply of ions to/from the electrolyte volume, and the rate of anodic dissolution/deposition of aluminum. The calculated value of the reaction rate for graphite material grade EC-02 and low-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazole chloride in a mixture with aluminum chloride (1 : 1.3) was calculated to be $46 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.

Keywords: aluminum-ion battery, carbon cathode, electrode reaction rate

REFERENCES

1. Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond // *Chem. Rev.* 2014. **114**. № 23. P. 11 683–11 720.
2. Licht S. Marsh C. A Novel aqueous aluminum/ferricyanide battery // *J. Electrochem. Soc.* 1992. **139**. № 12. P. L109–L111.
3. Lee S., Cho J. Critical requirements for rapid charging of rechargeable Al- and Li-ion batteries // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. **54**. № 33. P. 9452–9455.
4. Zafar Z.A., Imtiaz S., Razaq R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J.A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**. P. 5646–5660.
5. Foulletier M., Armand M. Electrochemical method for characterization of graphite-aluminium chloride intercalation compounds // *Carbon*. 1978. **17**. P. 427–429.
6. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**. P. 7131–7138.
7. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1987. **134**. P. 650–654.
8. Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // *Nature*. 2015. **520**. № 7547. P. 324–328.

9. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // *Royal Soc. Chem.* 2015. **65**. P. 15–18.
10. Jung S.C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J.W., Han Y.-K. et al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 25. P. 13384–13389.
11. Wu M., Xu B., Chen L.Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of AlCl_4 cluster intercalated in graphite // *El. Acta*. 2016. **195**. P. 158–165.
12. Pham H.D., Horn M., Fernando J.F.S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // *Sus. Mater. Tech.* 2020. **26**. P. e00230-1–e00230-6.
13. Wu Y., Gong M., Lin M.-C., Yuan C., Angell M., Huang L., Wang D.-Y., Zhang X., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. 3D graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery // *Adv. Mater.* 2016. **28**. P. 9218–9222.
14. Wang D.-Y., Wei C.-Y., Lin M.-C., Pan C.-J., Chou H.-L., Chen H.-A., Gong M., Wu Y., Yuan C. et al. Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode // *Nat. Commun.* 2017. **8**. P. 14283.
15. Agiorgousis M.L., Sun Y.-Y., Zhang S. The role of Ionic Liquid electrolyte in an aluminum–graphite electrochemical cell // *ACS Energy Lett.* 2017. **2**. P. 689–693.
16. Jiao H., Wang C., Tu J., Tian, D., Jiao S. A rechargeable Al-ion battery: Al/molten AlCl_3 –urea/graphite // *Chem. Commun.* 2017. **53**. P. 2331–2334.

УДК 546.31.549.76

**СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА В РАСПЛАВАХ
СИСТЕМЫ $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$** © 2023 г. З. А. Черкесов^а, *, Х. Б. Кушхов^а, А. А. Кяров^а^аКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

*e-mail: cherkesovz@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

В широком концентрационном и температурном интервале исследована структура поверхности кристаллизации системы $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ с целью выявления составов с оптимальными физико-химическими параметрами которые могут быть положены в основу синтеза высокодисперсного вольфрамата свинца с высоким выходом и чистотой. В качестве рабочей системы для решения поставленной в работе задачи выбрана система $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$, которая является диагональным сечением системы $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$. В работе впервые использовано понятие “сложного компонента”, имеется ввиду смесь вольфрамов лития и натрия, а также сульфатов лития и натрия на вершинах квадрата составов. Сложные компоненты представляют собой эвтектические составы соответствующих вольфрамов лития, натрия и их сульфатов. Такой подход к изучению “результатирующей” тройной взаимной системы $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$, на вершинах которой расположены сложные компоненты, позволило воспользоваться заметными отличиями исследованной системы от исходных тройных взаимных систем $\text{Li}, \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ и $\text{Na}, \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$. Показано, что изученная система $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ обладает рядом преимуществ как по температурам плавления эвтектической смеси на стороне $\text{Li}_2, \text{Na}_2(\text{WO}_4)_2\text{--Li}_2, \text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$, так и по сдвигу линии совместной кристаллизации фаз, что приводит к заметному увеличению поверхности кристаллизации вольфрамата свинца. В этой связи, прежде чем приступить к получению вольфрамата свинца, нами, на основе метода Темкина-Шварцмана и уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа, была оценена термодинамическая вероятность протекания реакций, лежащих в основе синтеза вольфрамата свинца. Расчёты показали, что все обменные процессы протекают с высокими отрицательными энергиями Гиббса. Полученные образцы вольфрамата свинца анализировались рентгенофазовым методом анализа на рентгеновском дифрактометре Дрон-6, а на лазерном анализаторе частиц Fritsch Analysette 22 Nanotek Plus определена их дисперсность. Представленные результаты теоретического анализа возможности реализации способа синтеза вольфрамата свинца в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$ и экспериментальный материал по его реализации могут стать основой для разработки технологии получения высокодисперсных порошков вольфрамата свинца.

Ключевые слова: термодинамика, расплав, термический анализ, эвтектика, вольфра-
мат свинца, синтез, идентификация

DOI: 10.31857/S023501062305002X, **EDN:** VSPVWN**ВВЕДЕНИЕ**

ВольфраMAT свинца PbWO_4 (PWO) — один из важнейших вольфрамов среди *p*-элементов. PWO используется для изготовления электромагнитного калориметра

(ECAL), компактного мюонного солениода (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN [1–4]. Однако, как показывает критический анализ разработанных и предложенных к настоящему времени способов его получения [3–17], основанные в большей своей части на реакциях в растворах и твердых фазах, имеют ряд недостатков. Они связаны с гидролитическими процессами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2WO_4 в водных растворах, влиянием pH среды на состав образующегося вольфрамата свинца [3, 4], высокими температурами (750–900°C, особые условия эксперимента) и продолжительностью (от 2 до 96 ч) процессов синтеза PbWO_4 твердофазным методом [4, 6, 7] и др. Кроме того, при твердофазном синтезе PbWO_4 в качестве примеси образуется дисвинцовый вольфрамат Pb_2WO_5 , возникающий как при его получении из смеси PbO и WO_3 , так и при выращивании монокристаллов вольфрамата свинца из расплавов, частицы которого играют роль центра (дефекта) рассеяния лазерного излучения [16].

К другим недостаткам методов, особенно твердофазных, можно отнести также малую производительность, низкий выход основного вещества и его невысокую чистоту. Таким образом, поиск оптимальных путей получения вольфрамата свинца, и разработка эффективного способа его синтеза в нанокристаллическом состоянии – задача актуальная.

Цель настоящей работы – разработка эффективного метода синтеза вольфрамата свинца в расплавах солевых систем на основе эвтектики Li_2WO_4 – Na_2WO_4 (эвтектический состав – 48 и 52 мол. % Li_2WO_4 и Na_2WO_4 соответственно, $t_{\text{пл}} = 485^\circ\text{C}$) с добавлением рассчитанного количества PbSO_4 .

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ СИНТЕЗА ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$ ((Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4)

В рамках теоретических представлений классического физико-химического анализа ту часть пространства, в которой реализуются обменные процессы в четверной взаимной системе (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 можно представить как правильную трехгранную призму, основания которой образуют две тройные системы с общими анионами Li, Na, Pb // WO_4 и Li, Na, Pb // SO_4 , а грани – три тройные взаимные системы Li, Pb // SO_4 , WO_4 , Na, Pb // SO_4 , WO_4 и Li, Na // SO_4 , WO_4 с шестью обменными процессами, из которых для целей синтеза вольфрамата свинца имеют значение реакции:



Поэтому перед синтезом вольфрамата свинца с использованием значений термодинамических параметров реагентов и продуктов реакций, взятых из [18] на основе метода Темкина–Шварцмана во втором его приближении и уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа [18], нами была произведена термодинамическая оценка возможности протекания реакции (1)–(2) (табл. 1).

Как следует, из данных табл. 1, $\Delta_r G_T^\circ$ для реакции (1) и (2) меньше нуля, и они могут быть положены в основу синтеза вольфрамата свинца.

Для выяснения смысла и границ применимости этих данных, важно знание генезиса диаграммы состояния четверной взаимной системы (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 и возможных направлений ее преобразования в заданных термических условиях. С этой целью обратимся к такому важному понятию теории фазовых равновесий и физико-химического анализа многокомпонентных систем как плоскостное диагональное сечение – “композит веществ”, что является основой многокомпонентных систем. Заметим, что в случае четверной взаимной системы (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 имеем три

Таблица 1. Изобарно-изотермические потенциалы ΔrG_T° и константы равновесия K_p° обменных реакций (1)–(2) в расплавах системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$ – сечения четверной взаимной системы (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4

Реакции	Уравнения $\Delta rG_T^\circ = \varphi(T)$	ΔrG_T° , кДж/моль и K_p° при температурах, К		
		873	973	1073
1. $\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{PbWO}_4$	$\Delta rG_T^\circ = -33.72 - 0.01979T + M_0\Delta rC_p^\circ T$	–50.99 $99.30 \cdot 10^{-2}$	–52.98 $99.35 \cdot 10^{-2}$	–54.95 $99.39 \cdot 10^{-2}$
2. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbWO}_4$	$\Delta rG_T^\circ = -40.77 - 0.00833T + M_0\Delta rC_p^\circ T$	–48.04 $99.34 \cdot 10^{-2}$	–48.88 $99.39 \cdot 10^{-2}$	–49.71 $99.44 \cdot 10^{-2}$

таких сечений: $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$, $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--PbWO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--PbWO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$, из которых только в первой возможны обменные реакции приводящие к образованию PbWO_4 . Действительно, как нетрудно заметить из их вещественного состава и возможных между ними реакций (см. выше реакции (1)–(2)), трех составляющих сечения реагентов достаточно для построения пространственной диаграммы системы (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 . Таким образом, представленный в табл. 1 материал по термодинамическим расчетам представляет собой количественное описание энергии процессов преобразования плоскостного диагонального сечения $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$ в четверную систему (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 . Совершенно очевидно, что плоскостное диагональное сечение $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$ первично, т.е. четверная взаимная система является производной от него. В то же время из анализа данных базовой ($\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$)_{эвт} и рабочей ($\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$)_{эвт}– PbSO_4 систем следует, что описанные выше реакции (1)–(2) могут быть осуществлены не только на уровне взаимодействий компонентов, но и на уровне систем. В этой связи обратимся к внутренним разрезам плоскостного диагонального сечения $x\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}(1-x)\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$ (где x и $(1-x)$ молярные доли Li_2WO_4 и Na_2WO_4 в базовой системе) и, в первую очередь, к псевдобинарной системе $(48\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}52\text{Na}_2\text{WO}_4)$ _{эвт}– PbSO_4 (мол. %). По своему смыслу эти разрезы представляют собой нестабильные диагональные сечения новой тройной взаимной системы (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 , в которых в качестве одного из компонентов выступает эвтектическая смесь $(48\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}52\text{Na}_2\text{WO}_4)$ _{эвт} (мол. %). Таких новых тройных взаимных систем, назовем их “результатирующими”, в плоскостном диагональном сечении, естественно, возможно столько, сколько в нем может быть проведено внутренних разрезов. Ниже на рис. 1 представлены диаграммы плавкости систем Li, Pb // SO_4 , WO_4 , Na, Pb // SO_4 , WO_4 и (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 , причем данные по рис. 1а и 1б взяты из работ [19, 20], а 1в построена по приводимым в табл. 2 нашим экспериментальным данным.

Как следует из этих данных, результирующая система по своим параметрам принципиально отличается от исходных тройных взаимных систем Li, Pb // SO_4 , WO_4 и Na, Pb // SO_4 , WO_4 . В частности, у нее значительно ниже температуры плавления эвтектик на сторонах квадрата составов, а линия совместной кристаллизации фаз сильно прижата к ним. Как следствие этого, поверхность кристаллизации PbWO_4 заметно увеличивается (в среднем на 22%), по сравнению с таковой в системах Li, Pb // SO_4 , WO_4 и Na, Pb // SO_4 , WO_4 , порознь взятых. Кроме того, как видно из рис. 1а и 1б, на

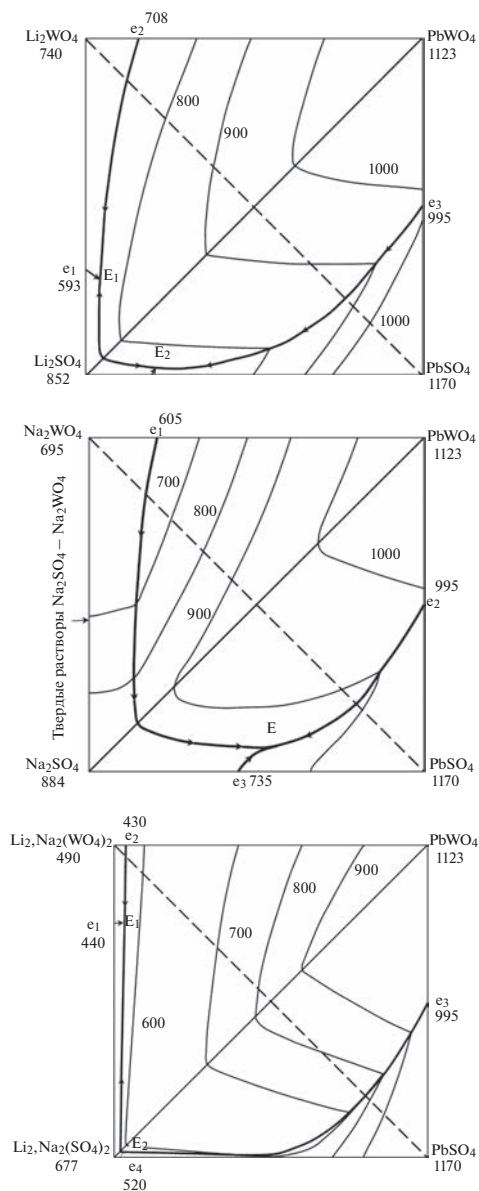


Рис. 1. Диаграммы плавкости систем: а) Li, Pb // SO_4 , WO_4 ; б) Na, Pb // SO_4 , WO_4 ; в) (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 .

стороне Li_2WO_4 – Li_2SO_4 квадрата состава компоненты дают эвтектику, тогда как в системе Na, Pb // SO_4 , WO_4 Na_2WO_4 образует с Na_2SO_4 твердые растворы. В отличие от них в результирующей системе (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 взаимодействие “сложного” компонента – $(48\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}52\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}$ (мол. %) со смесью сульфатов лития и натрия того же молярного состава приводит к эвтектике. Очевидно в расплаве системы $(\text{Li, Na})_2\text{WO}_4$ – $(\text{Li, Na})_2\text{SO}_4$ со статистическим распределением ионов, мощный поляризующий потенциал иона лития подавляет стремление ионов Na^+ , WO_4^{2-} и SO_4^{2-}

Таблица 2. Данные термического анализа системы (Li, Na), Pb // SO₄, WO₄

Система. Добавляемый компонент-вещество в формуле системы, мол. %	Мол. % добавляемого компонента	$t_{кр}$, °C	Мол. % добавляемого компонента	$t_{кр}$, °C	Характер точек
(48Li ₂ WO ₄ + 52Na ₂ WO ₄)– (48Li ₂ SO ₄ + 52Na ₂ SO ₄)	0	490	40	470	Эвтектика $E = 440^{\circ}\text{C}$
	10	470	50	480	
	20	460	60	490	
	25	440	70	500	
	30	460	—	—	
(48Li ₂ WO ₄ –52Na ₂ WO ₄)– PbWO ₄	0	490	—	—	Эвтектика $E = 430^{\circ}\text{C}$
	5	440	10	600	
	6	430	40	700	
	7	450	60	800	
	8	460	80	900	
PbWO ₄ –PbSO ₄	0	1170	40	1020	Эвтектика $E_1 = 995^{\circ}\text{C}$
	10	1100	50	995	
	20	1080	60	1040	
	30	1050	70	1080	
(48Li ₂ SO ₄ –52Na ₂ SO ₄)– PbSO ₄	0	677	4	570	Эвтектика $E = 520^{\circ}\text{C}$
	1	600	10	625	
	2	520	20	650	
	3	550	—	—	
(48Li ₂ WO ₄ –52Na ₂ WO ₄)– PbSO ₄	0	490	30	725	Эвтектика $E_1 = 420^{\circ}\text{C}$ $E_2 = 750^{\circ}\text{C}$ Дистектика 820°C
	1	450	40	790	
	2	440	50	820	
	3	430	60	800	
	4	420	70	775	
	7	450	80	750	
	10	520	85	850	
	20	650	—	—	
(48Li ₂ SO ₄ –52Na ₂ SO ₄)– PbWO ₄	0	677	30	700	Эвтектика $E = 560^{\circ}\text{C}$
	1	650	40	775	
	2	560	50	825	
	3	610	60	900	
	10	660	—	—	

к формированию непрерывных твердых растворов и последние вырождаются в эвтектику. И еще одна особенность результирующей системы: в ней, в отличие от исходных систем Li, Pb // SO₄, WO₄ и Na, Pb // SO₄, WO₄, эвтектики которых на сторонах квадратов составов двухкомпонентны и трехфазны, последние, кроме системы PbWO₄–PbSO₄, трехкомпонентны и четырехфазны. Наряду с этим в результирующей системе, в отличие от тройных взаимных систем Li, Pb // SO₄, WO₄ и Na, Pb // SO₄, WO₄ один из компонентов, а именно: Li₂WO₄ или Na₂WO₄, как указано выше, заменен на “сложный” компонент состава $[x\text{Li}_2\text{WO}_4 + (1 - x)\text{Na}_2\text{WO}_4]$.

Таблица 3. Изобарно-изотермические потенциалы ΔrG_T° и константы равновесия K_p° обменных реакций в расплавах внутренних разрезов плоскостного диагонального сечения Li_2WO_4 – Na_2WO_4 – PbSO_4 четверной взаимной системы (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 при различных мольных отношениях вольфраматов лития и натрия

Реакции	Уравнения $\Delta rG_T^\circ = \varphi(T)$	ΔrG_T° , кДж/моль и K_p° при температурах, К		
		873	973	1073
3. $0.74\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.26\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.74\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.26\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta rG_T^\circ = -35.98 - 0.016648T - M_o\Delta rC_p^\circ T$	-50.51 $99.31 \cdot 10^{-2}$	-52.18 $99.36 \cdot 10^{-2}$	-53.84 $99.40 \cdot 10^{-2}$
4. $0.50\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.50\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.50\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.50\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta rG_T^\circ = -35.98 - 0.016648T - M_o\Delta rC_p^\circ T$	-50.51 $99.31 \cdot 10^{-2}$	-52.18 $99.36 \cdot 10^{-2}$	-53.84 $99.40 \cdot 10^{-2}$
5. $0.48\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.52\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.48\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.52\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta rG_T^\circ = -37.21 - 0.01373T + M_o\Delta rC_p^\circ T$	-49.20 $99.32 \cdot 10^{-2}$	-50.57 $99.38 \cdot 10^{-2}$	-51.94 $99.42 \cdot 10^{-2}$
6. $0.24\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.76\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.24\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.76\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta rG_T^\circ = -38.99 - 0.011028T - M_o\Delta rC_p^\circ T$	-48.62 $99.33 \cdot 10^{-2}$	-49.72 $99.39 \cdot 10^{-2}$	-50.81 $99.43 \cdot 10^{-2}$

Исходя из изложенного, нетрудно прийти к выводу о том, что тройные взаимные системы Li(Na), Pb // SO_4 , WO_4 и результирующая система (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 имеют общее происхождение – композит веществ Li_2WO_4 – Na_2WO_4 – PbSO_4 , называемый, как указано выше в теории многокомпонентных систем, “плоскостное диагональное сечение”. Его важное свойство – способность, в зависимости от условий и природы взаимодействующих объектов, преобразоваться в совершенно разные физико-химические системы. О первом из них сказано выше: при независимом взаимодействии PbSO_4 с Li_2WO_4 и Na_2WO_4 на уровне компонентов оно порождает равновесную четверную взаимную систему (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 . Второй вариант ее преобразования – процесс взаимодействия тройных взаимных систем Li, Pb // SO_4 , WO_4 и Na, Pb // SO_4 , WO_4 с PbSO_4 на его внутренних разрезах, с последующей их трансформацией в результирующую тройную взаимную систему (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 . Ее нестабильная диагональ это и есть рабочая система $(\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}$ – PbSO_4 – вещественная основа для разработки в настоящей работе эффективного способа синтеза вольфрамата свинца по расплавной технологии.

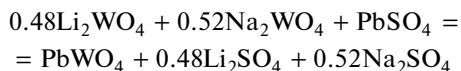
Интерес здесь, на наш взгляд, представляет и вопрос о соответствии термодинамических параметров процессов в исходных и результирующей тройных взаимных системах. Выше в табл. 1 приведены значения ΔrG_T° и K_p° для процессов в исходных тройных взаимных системах. Ниже в табл. 3 даются значения указанных функций для реакции по ряду разрезов плоскостного диагонального сечения четверной взаимной системы (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 при различных мольных соотношениях Li_2WO_4 – Na_2WO_4 .

Как следует из этих данных, энергия Гиббса реакции, как и следовало ожидать, есть функция качественного и количественного состава базовой системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$. Другая их особенность состоит в том, что значения $\Delta_r G_T^\circ$ реакций (1)–(2) и (3)–(6) из табл. 1 и 3 отличаются в среднем на $\pm 1.5\%$ – следствие влияния мольных отношений Li_2WO_4 и Na_2WO_4 в базовой системе $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ на $\Delta_r G_T^\circ$; малость же самой величины обусловлена близостью $\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f G_{298}^\circ$ вольфраматов лития и натрия. Здесь имеет смысл обратить внимание на возможность численного совпадения данных табл. 1 и 3 по реакциям (1)–(2) и (3)–(6), например, при равенстве в базовой системе $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ мольных отношений вольфраматов лития и натрия 1 : 1. Однако, при этом надо иметь в виду, что это невозвращение к тройным взаимным системам Li , $\text{Pb} // \text{SO}_4$, WO_4 и Na , $\text{Pb} // \text{SO}_4$, WO_4 . В приведенном случае, как и при других мольных отношениях Li_2WO_4 и Na_2WO_4 , обменные процессы протекают на внутреннем разрезе ($50\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}50\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$ (мол. %)) плоскостного диагонального сечения $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$, являющегося нестабильным диагональным сечением результирующей тройной взаимной системы $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$. Отсюда следует, формально, термодинамическая причина данного совпадения.

Таким образом, изложенный материал по энергетике обменных реакций в тройных взаимных системах Li , $\text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ и Na , $\text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ и результирующей тройной взаимной системе $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ дает основание при расчетах термодинамики процессов в расплавах для синтетических целей отдать предпочтение схеме процессов в табл. 3. Это тем более справедливо, что одной из важнейших задач при разработке нового способа синтеза в солевых расплавах является минимизация температурного режима получения искомого вещества, важнейшим условием которой является использование системы эвтектического типа в качестве базовой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной в работе цели использовались термодинамический, РФА, дисперсионный и визуальный политермический [21] методы анализа. В качестве исходных веществ использовались обезвоженные вольфраматы лития и натрия квалификации “ч.” и “ч. д. а.” соответственно, сульфат свинца синтезировали взаимодействием уксуснокислого свинца марки “о. с. ч.” с сульфатом натрия “х. ч.” в растворе. Для синтеза PbWO_4 исходные реагенты тщательно растирают и просеивают через сито (0.25 мкм). Далее из полученных отсеков в соответствии с уравнением реакции



составляют стехиометрическую смесь на 10 г PbWO_4 , которая вносилась в тигель. На синтез такого количества вольфрамата свинца необходимо: 2.76329 г Li_2WO_4 , 3.35939 г Na_2WO_4 и 6.66154 г PbSO_4 . Для гомогенизации туда же добавляется ацетон, который затем полностью удаляется до начала реакции. Тигель с реагентами нагревают в печи при температуре 650°C (точность $\pm 10^\circ\text{C}$) и выдерживают в ней в течение 40 мин. Полученный при этом продукт охлаждают до комнатной температуры, выщелачивают горячей ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) дистиллированной водой, осадок PbWO_4 отфильтровывают, промывают на фильтре до отрицательной реакции на сульфат-ион. Полученный вольфрамат свинца сушат при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, а затем прокаливают при температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Выход свинца вольфраматовокислого составляет 98.0% от теоретического. На рис. 2 и табл. 4 приводятся рентгеновские дифрактограммы и значения межплоскостного расстояния, двойного угла, интенсивно-

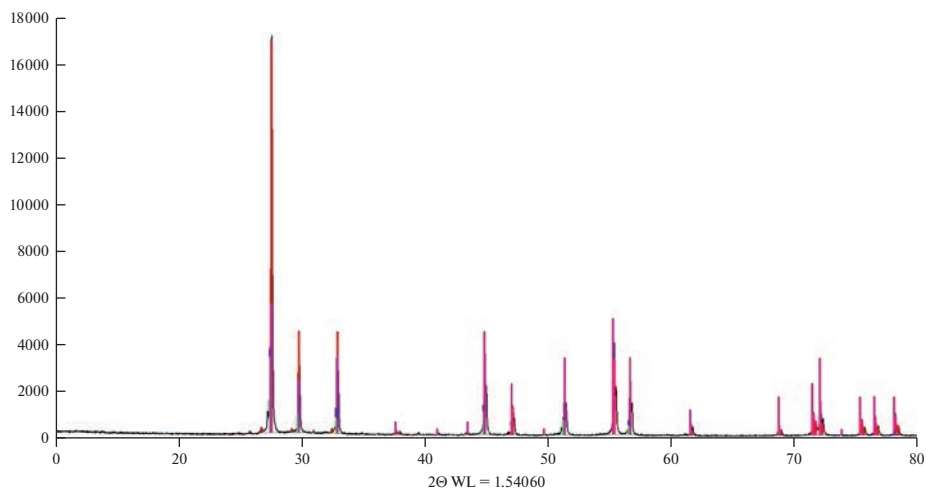


Рис. 2. Рентгенограмма образца PbWO_4 , синтезированного в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$.

сти и параметров кристаллической решетки синтезированного в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$ вольфрамата свинца.

Как следует из этих данных, а также данных по термодинамике реакций и экспериментальной оценки выхода PbWO_4 на основе системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$, может быть разработан рациональный метод синтеза вольфрамата свинца, который характеризуется высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества, при оптимальном температурном режиме (600–650°C).

С учетом известных и возможных областей применения PbWO_4 представляет интерес получение информации о размерах его частиц. Из данных рис. 3 видно, что размеры частиц синтезированного вольфрамата свинца лежат в пределах: первая фракция – 50–800 мкм (60%); вторая фракция – 5–14 мкм (40%).

Для дополнительной иллюстрации данных по дисперсности вольфрамата свинца на рис. 4 приводятся его микрофотографии с различными степенями увеличения, выводы из которых коррелируют с результатами дисперсионного анализа.

Таким образом, в настоящей работе впервые дан термодинамический анализ возможности синтеза вольфрамата свинца в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$.

Таблица 4. Значения параметров кристаллической решетки и плотности PbWO_4 , синтезированного в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$

Формула	У-обзорная шкала	Сканирование WL	Система	<i>a</i>	<i>c</i>	Плотность
PbWO_4	21.0457%	Да	Тетрагональная	5.46160	12.04600	8.412
PbWO_4	19.1007%	Да	Тетрагональная	5.46160	12.04930	8.407
PbWO_4	32.3684%	Да	Тетрагональная	5.46000	12.05000	8.414

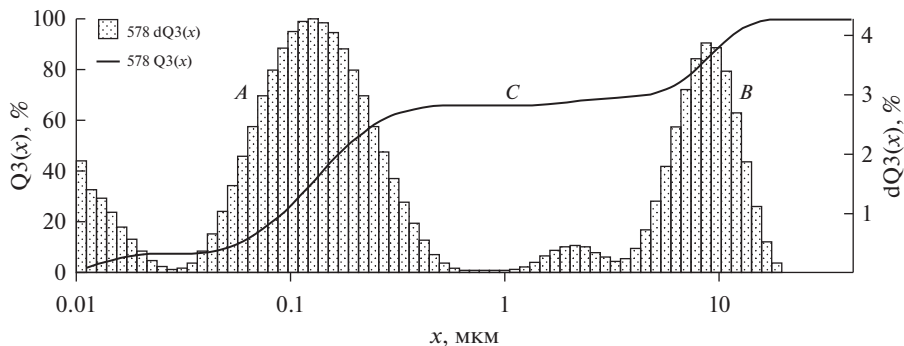


Рис. 3. Гистограмма (A, B) и интегральная кривая (C) распределения частиц вольфрамата свинца, синтезированного в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--PbSO}_4$.

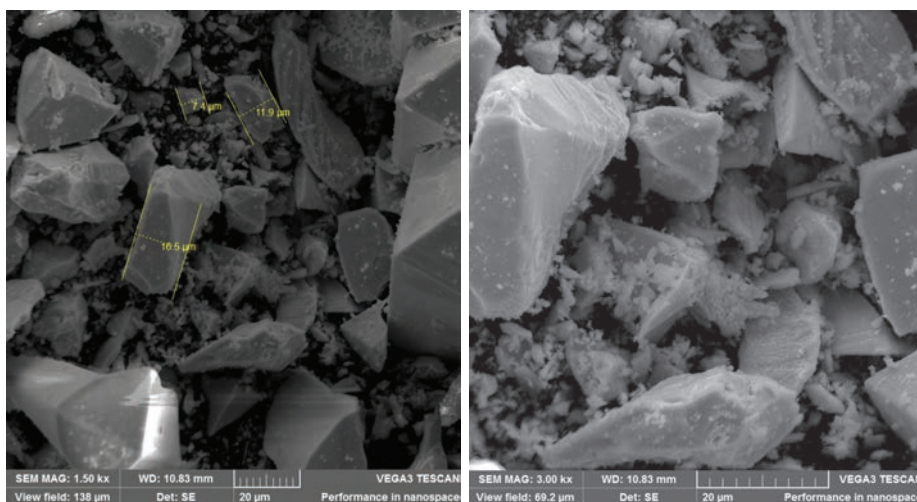


Рис. 4. Микрофотографии вольфрамата свинца, синтезированного в расплавах системы $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--PbSO}_4$.

PbSO_4 ((Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4) и осуществлена экспериментальная реализация метода синтеза. Разработанный метод выгодно отличается от существующих способов как по температуре (600–650°C), так и по производительности и выходу основного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ECAL CMS Technical Design Report “Electromagnetic calorimeter”, 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71. 1995.
3. Бурачис С.Ф., Белоголовский С.Я., Елизаров С.В. и др. Особенности получения кристаллов вольфрамата свинца для проекта ЦЕРН ALICE // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 2. С. 5–9.

4. Каменников В.Т., Громов О.Г., Кузьмина А.П., Локшин Э.П., Савельев Ю.А., Бурачис С.Ф. Синтез вольфрамата свинца, и его регенерация из отходов производства монокристаллов // Неорган. материалы. 2006. **42**. № 5. С. 603–610.
5. Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Барагунова Л.Х. Свинец(II) вольфрамовокислый, химически чистый. ТУ 6-09-40-393-84.
6. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978.
7. Григорьева Л.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Двойные системы. Л.: Наука, 1988.
8. Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Хоконова Т.Н. Сб: Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 1998. С. 45–53.
9. Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Хавин А.М. Синтез и оптические свойства пленок PbWO_4 // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. **13**. № 2. С. 150–154.
10. Schen Y., Zhang Y., Chen Y., Li Sh., Zhang Q., Xi A. A novel biological strategy for morphology control of PbWO_4 crystals in tomato extract // Colloids Surfaces. B. 2011. **83**. № 2. P. 284–290.
11. Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Зайцев С.В., Хавин А.М. Синтез и структура пленок PbWO_4 // Неорган. материалы. 2012. **48**. № 3. С. 355–360.
12. Tang H., Wu Q., Yang X., Yang B., Li Ch. // Cryst. Res Technol. 2010. <https://doi.org/10.1002/crat.201000307>
13. Xu J., Zhang J., Qian J. Fabrication lead tungstate microcrystals on a lead surface at room temperature // J. Alloys Compounds. 2010. **503**. № 1. P. 248–252.
14. Wang G., Hao Ch., Zhang Y. Microwave – assisted synthesis and characterization of luminescent lead tungstate microcrystals // Mater Lett. 2008. **62**. № 17–18. P. 3163–3166.
15. Розанцев А.В., Радио С.В., Белоусова Е.Е., Величко В.П. Взаимодействие нитрата свинца с подкисленным водным раствором вольфрамата натрия // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 6. с. 111–116.
16. Денисов А.В., Пунин Ю.О., Габрилян В.Т., Грунский О.С. Физические и физико-химические процессы, сопровождающие синтез шихты, выращивание и отжиг PbMoO_4 в различных средах. Морфологическое “скручивание” кристаллов PbMoO_4 и PbWO_4 при выращивании методом Чохральского // Кристаллография. 2006. **51**. № 4. С. 745–747.
17. Шурдумов Г.К. Разработка рационального способа синтеза нанокристаллического вольфрамата свинца в расплавах системы $[\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт}}\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (K, Na, Pb // NO_3 , WO_4) // Неорган. материалы. 2015. **51**. № 9. С. 1–6.
18. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. М.: Изд-й центр “Академия”. 2003.
19. Беляев И.Н. Обменное разложение во взаимной системе из сульфатов и вольфраматов натрия и свинца // Журн. общей химии. 1952. **22**. С. 1746–1749.
20. Беляев И.Н. Обменное разложение во взаимной системе из сульфатов и вольфраматов лития и свинца // Журн. общей химии. 1955. **25**. С. 230–234.
21. Буздов К.А., Шурдумов Г.К., Кузамышев В.М., Шустов Г.Б. Термический (термографический) анализ. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013.

SYNTHESIS OF LEAD TUNGSTATE IN MELTS OF THE SYSTEM $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$

Z. A. Cherkesov¹, Kh. B. Kushkhov¹, A. A. Kyarov¹

¹*Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekova, Nalchik, Russia*

The structure of the crystallization surface of the system (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 has been studied in a wide concentration and temperature range in order to identify compositions with optimal physicochemical parameters that can be used as the basis for the synthesis of highly dispersed lead tungstate with high yield and purity. The system $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$, which is a diagonal section of the system (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 , was chosen as a working system for solving the task set in the work. For the first time, the concept of a “complex component” is used in the work, which is a mixture of lithium and sodium tungstates, as well as lithium and sodium sulfates at the vertices of the square of compositions. The complex components are eutectic compositions of the corresponding lithium tungstates, sodium and their sulfates. This approach to the study of the “resulting” triple mutual system (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 on the vertices of which complex components are located allowed us to take advantage of the noticeable differences between the studied system and the original triple mutual systems Li, Pb // SO_4 , WO_4 and Na, Pb // SO_4 , WO_4 . It is shown that the studied system (Li, Na), Pb // SO_4 , WO_4 has a number of

advantages both in terms of melting temperatures of the eutectic mixture on the side of $\text{Li}_2\text{Na}_2(\text{WO}_4)_2$ – $\text{Li}_2\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$, and in terms of the shift of the line of joint crystallization of phases, which leads to a noticeable increase in the crystallization surface lead tungstate. In this regard, before proceeding to the production of lead tungstate, we estimated the thermodynamic probability of the reaction underlying the synthesis of lead tungstate on the basis of the Temkin-Schwarzman method and the Van't-Hoff isotherm equation of chemical reactions. Calculations have shown that all metabolic processes proceed with high negative Gibbs energies. The obtained samples of lead tungstate were analyzed by the X-ray phase analysis method on the X-ray diffractometer Dron-6, and their dispersion was determined on the Fritsch Analysette 22 Nanotek Plus laser particle analyzer. The presented results of a theoretical analysis of the possibility of implementing a method for synthesizing lead tungstate in melts of the $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{evt}}\text{--PbSO}_4$ system and experimental material for its implementation can become the basis for the development of technology for obtaining highly dispersed lead tungstate powders.

Keywords: thermodynamics, melt, thermal analysis, eutectic, lead tungstate, synthesis, identification

REFERENCES

1. ECAL CMS Technical Design Report “Electromagnetic calorimeter”, 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71. 1995.
3. Burachis S.F., Belogolovskij S.Ya., Elizarov S.V. Osobennosti polucheniya kristallov vol'framata svinca dlya proekta CERN ALICE [Peculiarities of production of lead tungstate crystals for the CERN ALICE project] // *Poverhnost'. Rentgenovskie sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*. 2002. № 2. P. 5–9. [In Russian].
4. Kamennikov V.T., Gromov O.G., Kuz'mina A.P., Lokshin E.P., Savel'ev Yu.A., Burachis S.F. Sintez vol'framata svinca, i ego regeneraciya iz othodov proizvodstva monokristallov [Synthesis of lead tungstate and its regeneration from monocrystal production wastes] // *Neorgan. materialy*. 2006. 42. № 5. P. 603–610. [In Russian].
5. Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Baragunova L.H. Svinec (II) vol'framovokislj, himicheski chistyj [Lead(II) tungsten, chemically pure]. TU 6-09-40-393-84. [In Russian].
6. Mohosoev M.V., Alekseev F.P., Lucyk V.I. Diagrammy sostoyaniya molibdatnyh i vol'framatnyh sistem [State diagrams of molybdate and tungstate systems]. Novosibirsk: Nauka, 1978. [In Russian].
7. Grigor'eva L.F. Diagrammy sostoyaniya sistem tugoplavkih oksidov. № 5. Dvojnye sistemy. [Diagrams of the state of systems of refractory oxides. № 5. Double systems]. L.: Nauka, 1988. [In Russian].
8. Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Hokonova T.N. Fizika i himiya perspektivnyh materialov [Physics and chemistry of advanced materials]. Nal'chik: Kab.-Balk. un-t. 1998. P. 45–53. [In Russian].
9. Gerasimenko Yu.V., Logacheva V.A., Khavin A.M. Sintez i opticheskie svoystva plenok PbWO_4 [Synthesis and optical properties of PbWO_4 films] // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 2011. 13. № 2. P. 150–154. [In Russian].
10. Schen Y., Zhanq Y., Chen Y., Li Sh., Zhanq Q., Xi A. A novel biological strategy for morphology control of PbWO_4 crystals in tomato extract // *Colloids Surfaces. B*. 2011. 83. № 2. P. 284–290.
11. Gerasimenko Yu.V., Logacheva V.A., Zaitsev S.V., Khavin A.M. Sintez i struktura plenok PbWO_4 [Synthesis and structure of PbWO_4 films] // *Neorgan. materialy*. 2012. 48. №3. P. 355–360. [In Russian].
12. Tang H., Wu Q., Yang X., Yang B., Li Ch. // *Crist. Res Technol*. 2010. <https://doi.org/10.1002/crat.201000307>
13. Xu J., Zhang J., Qian J. Fabrication lead tungstate microcrystals on a lead surface at room temperature // *J. Alloys Compounds*. 2010. 503. № 1. P. 248–252.
14. Wang G., Hao Ch., Zhang Y. Microwave – assisted synthesis and characterization of luminescent lead tungstate microcrystals // *Matter Lett*. 2008. 62. № 17–18. P. 3163–3166.
15. Rozancev A.V., Radio S.V., Belousova E.E., Velichko V.P. Vzaimodejstvie nitrata svinca s podkislennym vodnym rastvorom vol'framata natriya [Interaction of lead nitrate with an acidified aqueous solution of sodium tungstate] // *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*. 2008. № 6. P. 111–116. [In Russian].
16. Denisov A.V., Punin Yu.O., Gabrilyan V.T., Grunskij O.S. Fizicheskie i fiziko-himicheskie processy, soprovozhdayushchie sintez shihty, vyrashchivanie i otzhig PbMoO_4 v razlichnyh sredah. Morfologicheskoe “skruchivanie” kristallov PbMoO_4 i PbWO_4 pri vyrashchivanii metodom

- Chohral'skogo [Physical and physico-chemical processes accompanying charge synthesis, growth and annealing of PbMoO_4 in various media. Morphological "twisting" of PbMoO_4 and PbWO_4 crystals during growth by the Czochralski method] // *Kristallografiya*. 2006. **51**. № 4. P. 745–747. [In Russian].
17. Shurdumov G.K. Razrabotka racional'nogo sposoba sinteza nanokristallicheskogo vol'framata svinca v rasplavah sistemy $[\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--Pb(NO}_3)_2]_{\text{eut}}\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (K, Na, Pb // NO_3 , WO_4) [Development of a rational method for the synthesis of nanocrystalline lead tungstate in melts of the $[\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--Pb(NO}_3)_2]_{\text{eut}}$ system – Na_2WO_4 (K, Na, Pb // NO_3 , WO_4)] // *Neorgan. materialy*. 2015. **51**. № 9. P. 1–6. [In Russian].
 18. Karyakin N.V., Osnovy himicheskoy termodinamiki [Fundamentals of chemical thermodynamics]. M.: Publishing Center "Akademiya". 2003. [In Russian].
 19. Belyaev I.N. Obmennoe razlozhenie vo vzaimnoj sisteme iz sul'fatov i vol'framatov natriya i svinca [Exchange decomposition in a mutual system of sulfates and tungstates of sodium and lead] // *Zhurn. obshchej himii*. 1952. **22**. P. 1746–1749. [In Russian].
 20. Belyaev I.N. Obmennoe razlozhenie vo vzaimnoj sisteme iz sul'fatov i vol'framatov litiya i svinca [Exchange decomposition in a mutual system of sulfates and tungstates of lithium and lead] // *Zhurn. obshchej himii*. 1955. **25**. P. 230–234. [In Russian].
 21. Buzdov K.A., Shurdumov G.K., Kuzamyshev V.M., Shustov G.B. Termicheskij (termograficheskij) analiz [Thermal (thermographic) analysis]. Nal'chik: Kab.-Balk. un-t, 2013. [In Russian].

УДК 620.193.43

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ И АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ ИОНОВ $Mn(VII)$

© 2023 г. В. А. Дорогова^а, Л. А. Елшина^{а, *}, В. И. Прякина^б^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^бУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yolshina@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 28.05.2023 г.

Исследована восстановительная и адсорбционная способность иерархически структурированных углеродных пленок, синтезированных из глюкозы на расплавленном магниевом катализаторе под слоем расплавленных солей и термически восстановленного оксида графена при их взаимодействии с раствором перманганата натрия в нейтральной среде при комнатной температуре. Полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии данные показывают, что весь адсорбированный на поверхности углеродных наноматериалов марганец находится в восстановленном виде — большая часть в виде ионов четырехвалентного марганца, а порядка 20% — в виде ионов трехвалентного марганца, что делает образованные углеродно-оксидные композиты перспективными материалами в качестве катодов химических источников тока. Самую низкую адсорбционную активность продемонстрировал термически восстановленный оксид графена. Иерархически структурированные углеродные пленки позволяют адсорбировать до 100 мас. % исходного марганца в нейтральных средах, что много выше по сравнению со всеми известными коммерческими адсорбентами.

Ключевые слова: расплавленные соли, иерархически структурированная углеродная пленка, термически восстановленный оксид графена, адсорбция, фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0235010623050031, **EDN:** UQGGSY

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение грунтовых вод ионами тяжелых металлов, таких как Mn^{7+} , Cr^{6+} , As^{5+} , Pb^{2+} и других является большой проблемой в регионах с ограниченным доступом к чистой питьевой воде. В последнее время проведены многочисленные исследования по поиску возможных адсорбентов, которые позволят удалять из природной среды ионы тяжелых металлов, в том числе, по удалению высоко канцерогенного и мутагенного семивалентного марганца.

В отличие от органических загрязнителей, тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и, как известно, являются токсичными или канцерогенными [1].

Предельно-допустимая концентрация ионов $Mn(VII)$ для водных объектов коммунально-бытового водопользования составляет 0.1 мг/дм³, для объектов рыбохозяйственного водопользования этот же показатель составляет 0.01 мг/дм³. Класс опасно-

сти Mn(VII) – 3 [2]. Воздействие марганца на человека проявляется в виде постоянной сонливости, ухудшении памяти, повышенной утомляемости. Марганец является политропным ядом, который оказывает вредное воздействие на работу легких, сердечно-сосудистой системы, может вызвать аллергический или мутагенный эффект. Отрицательное влияние марганца, в первую очередь, сказывается на функционировании центральной нервной системы. Марганец (Mn) и его соединения вызывали проблемы со вкусом и запахом воды и токсичность для водных обитателей. Биосорбция и накопление Mn вызывали у человека паркинсонизм [3].

Для очистки сточных вод от Mn(VII) можно использовать различные восстановители и адсорбенты, которые позволят восстанавливать Mn(VII) в MnO_2 или Mn^{2+} в зависимости от кислотности среды, и адсорбировать восстановленную форму марганца на своей поверхности. В качестве перспективных восстановителей и адсорбентов ионов семивалентного марганца предлагается использование как природных адсорбентов, таких как альгинат кальция [4], Mesoporous silica [5], так и функциональных гибридных наноматериалов на основе различных аллотропных модификаций углерода, в основном в виде sp^2 -гибридизированного углерода – графена (G), оксида графена (GO) или восстановленного оксида графена (rGO), а также углеродных нанотрубок (CNT)), обладающих высокой удельной поверхностью и высокими адсорбционными свойствами [6]. Одновременно с очисткой загрязненных вод в настоящее время осуществляют синтез гибридного композиционного материала на основе графена или его оксида с диоксидом марганца, либо марганцевой шпинелью [7–11].

Исследованные нами углеродные наноматериалы являются эффективными при очистке вод от ионов семивалентного марганца, как было показано ранее [12]. Продуктами взаимодействия углеродных наноматериалов с раствором перманганата в нейтральной среде могут быть либо диоксид марганца (при использовании графена), либо марганцевая шпинель (при использовании ИСУП).

Однако, в нашей предыдущей работе не было исследовано валентное состояние восстанавливающихся ионов марганца. Это очень важно, т.к. при использовании углеродно-оксидных композитов в качестве катодных материалов наличие в составе диоксида марганца или марганцевой шпинели ионов с разной степенью окисления значительно улучшает электрохимические характеристики катода химических источников тока [13].

Целью настоящего исследования является сравнительное исследование процессов восстановления и адсорбции ионов семивалентного марганца на поверхности термически восстановленного оксида графена (ТВОГ) и иерархически структурированных углеродных пленок (ИСУП) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Углеродная иерархически структурированная пленка была синтезирована при взаимодействии Д-глюкозы в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов на поверхности жидкого металлического магния при температуре 750°C. В качестве расплавленной солевой ванны использовалась смесь хлоридов и фторидов щелочных металлов и алюминия с температурой плавления ниже 700°C. Подробно синтез описан в наших предыдущих работах [14].

Предварительно переплавленные соли размалывали и тщательно перемешивали с порошком глюкозы, содержание которой в смеси не превышало 10 мас. %. Солевою смесь с органическим прекурсором и магнием выдерживали при рабочей температуре 700 или 750°C в течение от 1 до 2 ч в зависимости от концентрации добавки глюкозы. После окончания взаимодействия солевою смесь с корольком магния выливали в холодный тигель и остужали. После затвердевания соль растворяли в дистиллированной воде и легкий углеродный порошок (иерархически структурированная углеродная

пленка (ИСУП)) плавал по поверхности воды, после чего его отфильтровывали, промывали 10%-ым раствором HCl для удаления следов второго продукта взаимодействия нано-MgO с размером частиц до 30 нм [15], снова промывали водой до достижения промывочным раствором pH 7.

Съемку рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и Оже-спектроскопии углеродных наноматериалов до и после адсорбции ионов марганца приводили при помощи K-Alpha XPS фотоэлектронного спектрометра (Thermo Fisher Scientific, UK). Электронную микроскопию проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA3 (Чехия) с энергодисперсионной приставкой.

Все углеродные наноматериалы были аттестованы методом Рамановской спектроскопии. Рамановские спектры углеродных наноматериалов были записаны с помощью спектрометра a Renishaw U 1000, соединенного с Leica DML микроскопом. Ar⁺ лазер с длиной волны 532 см⁻¹ и мощностью 20 мВт использовали в качестве источника возбуждения. Диаметр пятна составлял 1 мкм, время набора сигнала 20 или 30 с.

Термически восстановленный оксид графена марки ВОГ-Б1 был произведен фирмой “Конгран” при Институте биофизики им. Ак. Эммануэля (г. Москва, Россия). Удельная поверхность, определенная методом BET, составляет 180 м²/г. Рамановский спектр включения также характеризуется наличием *D*-связи 1347 см⁻¹, *G*-связи 1598 см⁻¹, соотношение высот пиков *H_D/H_G* составляет 0.61, при этом из-за большой ширины пика *D* соотношение интенсивностей пиков *I_D/I_G* равно 1.32, что говорит о высокой степени дефектности и разупорядоченности структуры оксида графена.

Как было показано ранее, синтезированная в солевом расплаве иерархически структурированная углеродная пленка не является изоморфной – с одной стороны она гладкая, на другой стороне имеются многочисленные прямоугольные “ступеньки” [14]. Рамановский спектр гладкой стороны ИСУП аналогичен спектру многослойного графена, который характеризуется уширением и сдвигом пика *D* относительно графитового (1355 см⁻¹), уменьшением соотношения *I_D/I_G* равно, а также слиянием пиков 2*D* и *D* + *G* в один широкий пик. С развитой стороны пленки наблюдается резкое изменение, а именно, усложнение спектра. Спектры разных частей одной стороны пленки также существенно различаются между собой. Помимо имеющихся на всех частях пленки пиков *D* (алмазных) на 1332–1336 см⁻¹ и *G* (графеновых) на 1593–1600 см⁻¹ наблюдается усложнение спектра наличием пика на 1120–1140 см⁻¹ в видимой области Рамановских спектров, которые относят к полосам β-карбина [16].

Восстановление ионов семивалентного марганца и его адсорбцию на углеродные наноматериалы проводили в статическом режиме при комнатной температуре в нейтральной среде без дополнительного перемешивания. Концентрация раствора перманганата калия pH 7 составляла 0.01 М.

Навески ИСУП, термически восстановленного графена и графена в количестве 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата натрия и оставляли на длительную выдержку при комнатной температуре. Процесс протекает в течение 300 ч. После взаимодействия углеродного наноматериала с раствором перманганата натрия, раствор отфильтровывали и проводили химический анализ при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой. Концентрации натрия и марганца также определяли и в исходном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным химического анализа при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой ионы семивалентного марганца могут успешно восстанавливаться адсорбироваться на поверхности ИСУП и термически восстановленного оксида графена, причем именно на

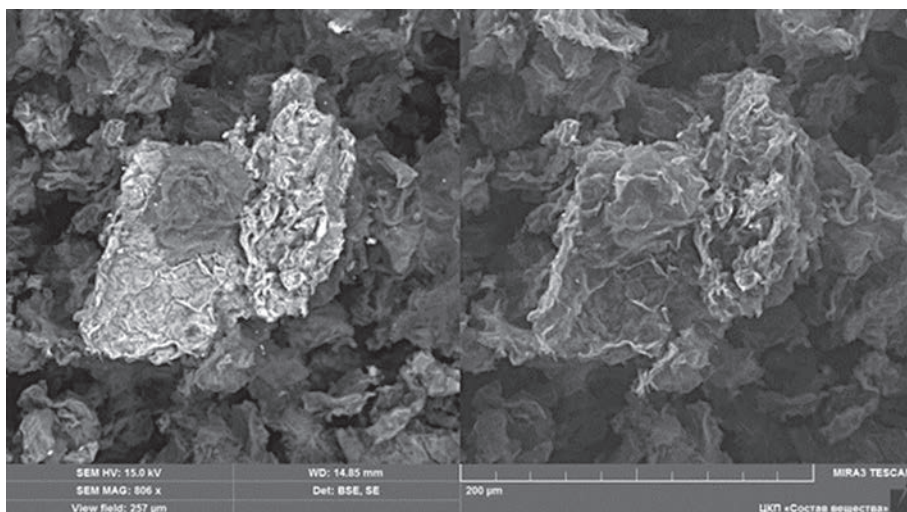


Рис. 1. Микрофотография в режимах сканирующей электронной микроскопии и в обратно отраженных электронах термовосстановленного оксида графена после взаимодействия с раствором 0.01 M NaMnO_4 .

поверхности ИСУП степень восстановления из раствора равна практически 100%, в то время как величина степени восстановления 97.58% определена для оксида графена.

Изучение продуктов восстановления и адсорбции ионов Mn(VII) поверхностью термически восстановленного оксида графена

По данным химического анализа концентрации марганца и натрия в отфильтрованном растворе существенно уменьшаются после взаимодействия с навеской ТВОГ вследствие восстановления и сорбции ионов натрия и марганца на поверхности углеродной пленки.

Микрофотографии и рентгеновские энергодисперсионные спектры (РЭДС) в различных точках поверхности термовосстановленного оксида графена (ТВОГ) после взаимодействия с раствором перманганата натрия представлены на рис. 1 и 2. Результаты химического анализа по данным РЭДС приведены в табл. 1.

Микрофотографии ТВОГ сделаны с небольшим увеличением, т.к. характерное состояние поверхности оксида графена, напоминающее скомканную бумагу, не позволил провести нацеливание и получить изображение кристаллов продуктов взаимодействия, однако, исходя из данных анализа элементов по данным РЭДС можно с уверенностью говорить, что на поверхности ТВОГ адсорбируется марганец в количествах от 4 до 26% в различных точках поверхности.

Таблица 1. Химический состав ТВОГ после взаимодействия с раствором перманганата натрия в различных точках (в ат. %)

Спектр (рис. 2)	C	O	Si	S	Cl	Mn
1	72.06	21.64	0.17	0.29		5.84
2	83.7	13.68		1.07	0.11	1.44
3	80.01	17.53	0.13	0.81	0.12	1.66

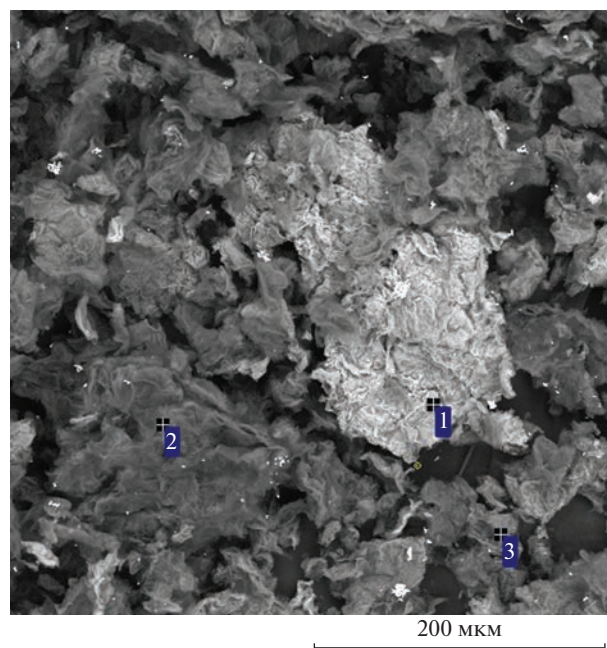


Рис. 2. Электронная микрофотография ТВОГ после взаимодействия с раствором перманганата натрия.

ТВОГ после взаимодействия был изучен при помощи Рамановской спектроскопии, который показал помимо углеродных пиков, характерных для оксида графена D -связь 1347 см^{-1} , G -связь 1598 см^{-1} , небольшой пик на 628 см^{-1} (рис. 3), который с учетом данных химического анализа может быть атрибутирован как соответствующий колебаниям октаэдра MnO_6 в составе марганцевой шпинели NaMn_2O_4 [17].

На рис. 4 представлен обзорный РФЭС спектр термически восстановленного оксида графена после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия, результаты определения входящих в него элементов.

Обзорный спектр ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия содержит только пики углерода на 284.79 эВ (преобладающий), кислорода на 532.9 , следовых количеств серы, оставшийся вследствие процесса синтеза исходного оксида графена методом Хаммерса, а также марганца с пиком на 642.56 эВ в количестве около $1\text{ ат. \%}$.

В спектре углерода высокого разрешения C1s (рис. 5а) доминирует острый узкий пик при 284.3 эВ , соответствующий sp^2 -гибридизированному состоянию углерода в структуре термовосстановленного оксида графена. Помимо этого, в спектре определены также пики на 284.72 эВ , который соответствует sp^3 -гибридизированному состоянию углерода, в данном случае, дефектам в оксиде графена в количестве 6.8% , а также слабые пики на 285.89 и 288.1 эВ , представляющие собой карбонильные и карбоксильные группы. Количество их драматически уменьшается по сравнению с исходным термовосстановленным оксидом графена [18], что говорит о том, что именно имеющиеся в структуре ТВОГ кислородсодержащие группы являются ответственными за восстановление ионов семивалентного марганца термовосстановленным оксидом графена.

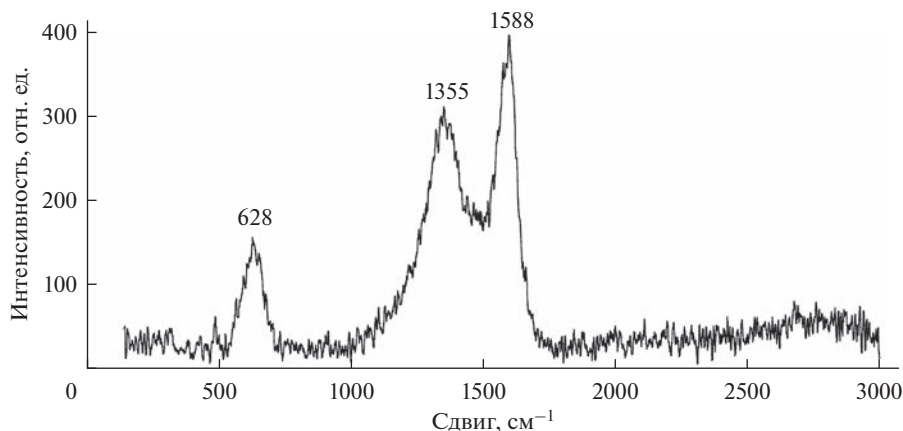


Рис. 3. Рамановский спектр термически восстановленного оксида графена после взаимодействия с раствором перманганата натрия.

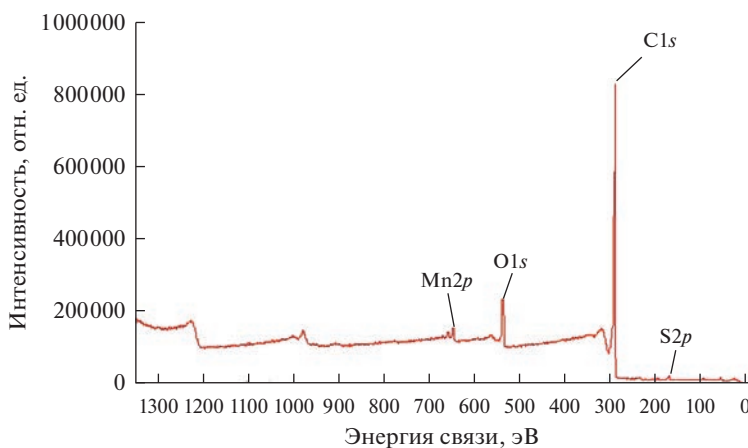


Рис. 4. Обзорный РФЭС спектр ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия.

Представленный на рис. 5б спектр высокого разрешения $Mn2p$ может быть разложен на шесть Лоренцианов, соответствующих различному валентному состоянию марганца в составе углеродной пленки. Так, как это видно из табл. 3, часть марганца (порядка 25%) находится в трехвалентном состоянии, остальная часть марганца находится в четырехвалентном состоянии [19]. Таким образом, можно утверждать, что весь семивалентный марганец восстанавливается на поверхности ТВОГ до трех- и четырехвалентного состояния. Натрий был обнаружен в количестве 0.13 ат. %. Большая часть кислорода находится в связанном оксидном состоянии (пик на 529.68 эВ), что также соответствует образованию манганита натрия со смешанной степенью окисления.

Низкие содержания марганца и натрия на поверхности ТВОГ, вероятно, обусловлены плохой адгезией манганита натрия к поверхности оксида графена.

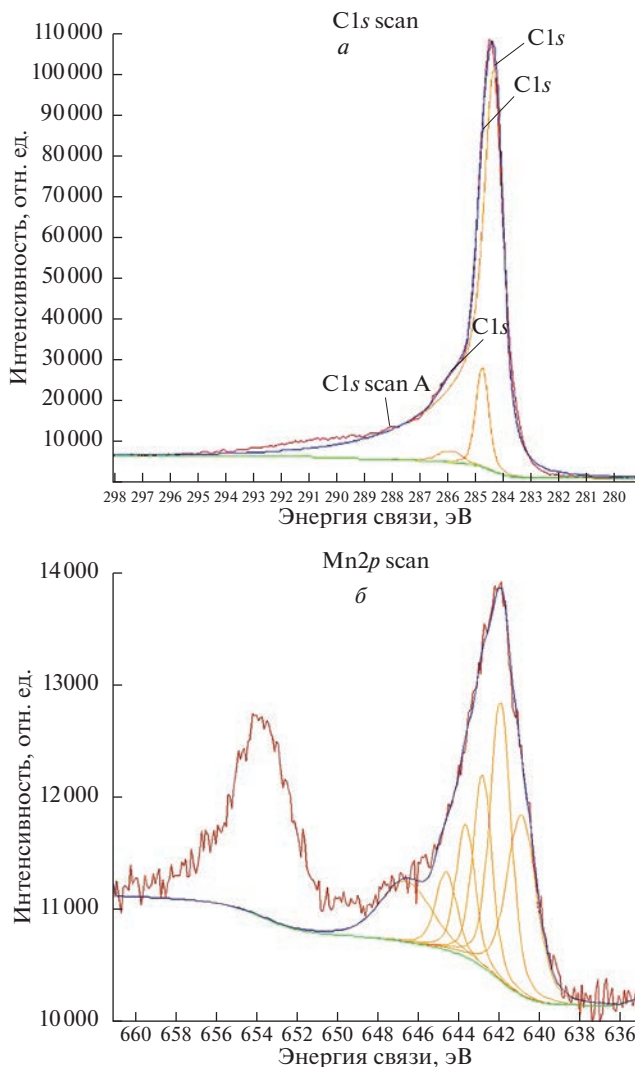


Рис. 5. Спектры высокого разрешения ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия; *а* – C1s, *б* – Mn2p.

*Изучение продуктов восстановления и адсорбции ионов Mn(VII)
поверхностью иерархически структурированной углеродной пленки*

Также, как и на поверхности термовосстановленного оксида графена, на поверхности ИСУП происходит восстановление и адсорбция ионов марганца, причем на поверхности ИСУП восстановление и адсорбция происходит на 100%.

На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности иерархически структурированной углеродной пленки после взаимодействия с раствором 0.01 М NaMnO₄, где легко визуально определяются многочисленные кристаллы, которые не образуют мономолекулярный слой на поверхности углерода, а происходит наслаивание кристаллов один на другой.

Таблица 2. Идентификация элементов и количественная оценка обзорного XPS-спектра ТОВГ после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
S2p	164.42	13307.3	2.76	1
C1s	284.79	793602	2.13	88.56
O1s	532.9	121211.1	3.13	9.48
Mn2p	642.56	33921.37	3.74	0.96

Таблица 3. Идентификация элементов и количественная оценка XPS-спектра высокого разрешения ТОВГ после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
C1s	284.3	99410.06	0.91	72.62
C1s	284.72	24877.57	0.54	6.83
C1s	285.89	2859.8	1.01	1.49
C1s Scan A	288.1	5722.59	3	8.87
O1s MeO	529.68	6043.15	1.16	1.49
O1s A	530.88	6077.59	1.47	1.9
O1s B	532.08	5333.94	1.47	1.67
O1s C	533.34	10951.33	1.47	3.43
O1s Scan A	535.3	996.07	3	0.63
Mn2p _{3/2} (III)	640.88	1738.89	1.73	0.25
Mn2p _{3/2} A	641.94	2491.66	1.24	0.25
Mn2p _{3/2} B	642.8	1713.3	1.12	0.16
Mn2p _{3/2} C	643.63	1187.36	1.11	0.11
Mn2p _{3/2} D	644.58	698.6	1.24	0.07
Mn2p sat E	646.58	541.97	3	0.09
Na1s	1071.74	406.99	3	0.13

Как видно из табл. 4, на всей развитой поверхности имеется достаточно большое количество (до 19 мас. % или до 6 ат. %) марганца. Содержание марганца примерно одинаково во всех точках поверхности, кроме точки 6, которая представляет собой обратную гладкую сторону ИСУП, на которой адсорбция марганца протекает только после полного закрытия иерархически развитой стороны. Помимо углерода, содержание которого достигает 90%, на спектре имеются пики кислорода, натрия, а также следовые количества кремния, кальция и хлора, которые, по-видимому, связаны с примесями предшествующего синтеза.

Таблица 4. Химический состав иерархически структурированной углеродной пленки после взаимодействия с раствором перманганата натрия в различных точках (в ат. %)

Спектр (рис. 7)	C	O	Na	Si	Cl	Ca	Mn
1	76.11	18.33	0.67	0.13	0.07	0.06	3.98
2	78.45	15.23	0.63	0.12	0.12	0.09	5.37
3	73.00	20.72	0.81	0.12	0.09	0.09	5.17
4	75.84	17.99	0.69		0.11	0.10	5.27
5	74.72	19.09	0.88	0.13			5.19
6	89.01	8.44	1.19		1.01		0.35

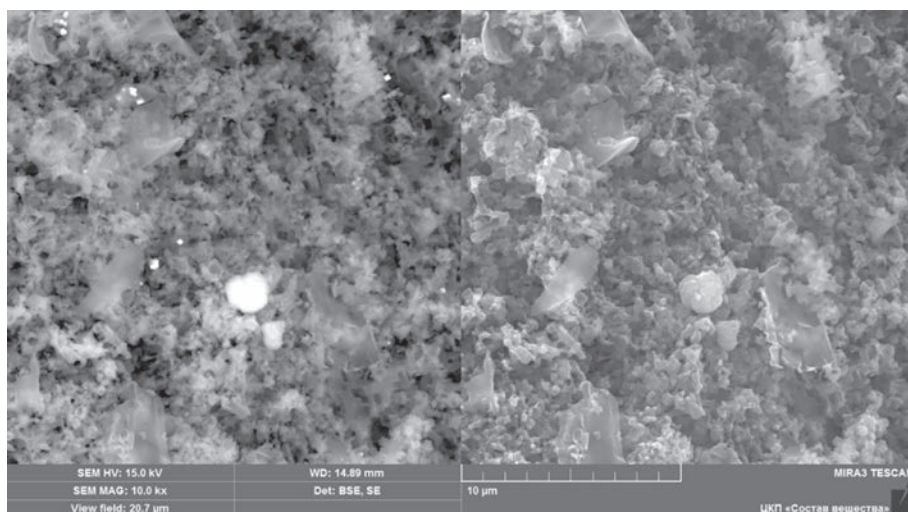


Рис. 6. Микрофотография в режимах сканирующей электронной микроскопии и в обратно отраженных электронах иерархически структурированной углеродной пленки после взаимодействия с раствором 0.01 М NaMnO_4 .

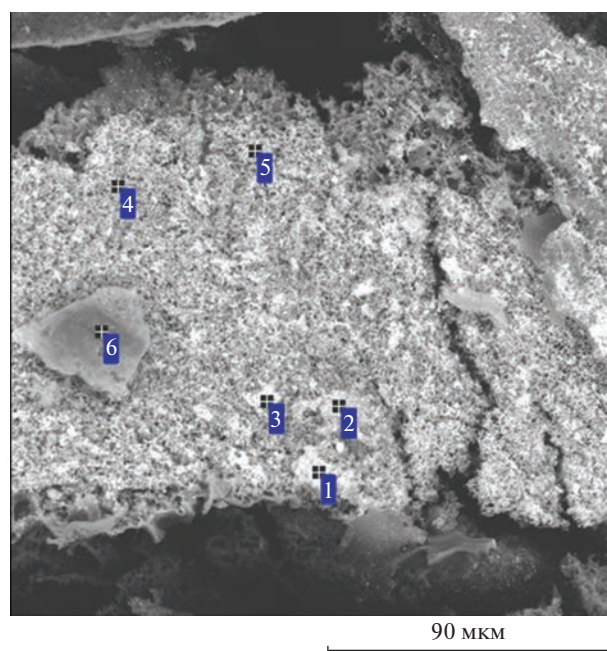


Рис. 7. Электронная микрофотография ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия.

На Рамановском спектре ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия помимо определяемых на всех углеродных наноматериалах пиков D на $1330\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ и G на $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, имеется пик на $\sim 630\text{--}640\text{ см}^{-1}$, причем на гладкой стороне этот пик

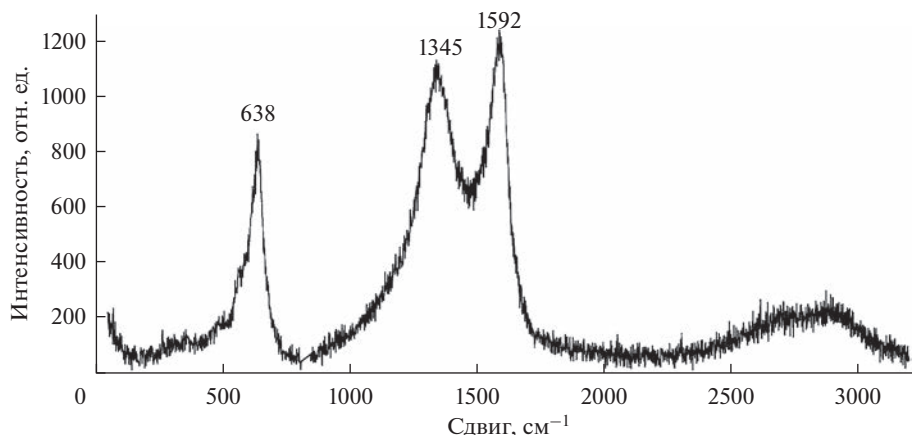


Рис. 8. Рамановский спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия.

практически не определен, в то время как на развитой стороне пик на 630 см^{-1} является доминирующим (рис. 8), определяющим образование манганита натрия [17].

На рис. 9 представлен обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия. Доминирующими в спектре являются углерод с пиком на 284.64 эВ , кислород с пиком на 530 эВ и марганец с пиком на 642.44 эВ . Сопоставляя данные по содержанию марганца в ТВОГ и ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия (табл. 2 и 5), можно видеть, что количество адсорбированного на поверхность ИСУП марганца в 15 раз выше, чем на поверхности оксида графена, что может быть следствием образования большого количества кристаллов на поверхности ИСУП после взаимодействия, которые мы визуальнo наблюдаем на рис. 5.

Помимо основных элементов в спектре определены также натрий, содержание которого невелико, хлор, вероятно, оставшийся после синтеза ИСУП в хлоридном расплаве, а также азот.

В опубликованной нами предыдущей работе [20] приводится спектр высокого разрешения C1s , в соответствии с которым было рассчитано количество углерода в различных гибридизованных состояниях. Фотоэлектронный спектр ИСУП отличался от спектра большинства углеродных наноматериалов наличием sp -гибридизованного углерода с энергией связи 284.0 эВ в количестве $12\text{ ат. \%}$. Большая часть углерода ИСУП находится в sp^2 -гибридизованном состоянии — $39\text{ ат. \%}$ с энергией связи 284.4 эВ , sp^3 -гибридизованный углерод был определен в количестве $21\text{ ат. \%}$ с энергией связи 285.1 эВ . Спектр содержит также небольшое количество карбонильных и

Таблица 5. Идентификация элементов и количественная оценка обзорного XPS-спектра ИСУП после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
$\text{Cl}2p3$	199.5	3851.09	4.74	0.82
C1s	284.64	270 829.2	2.2	49.46
N1s	399.76	6609.57	2.08	1.07
O1s	530.02	411 071.6	2.44	33.53
$\text{Mn}2p$	642.44	334 151.5	3.37	13.9
Na1s	1071.12	3942.41	0.57	0.36

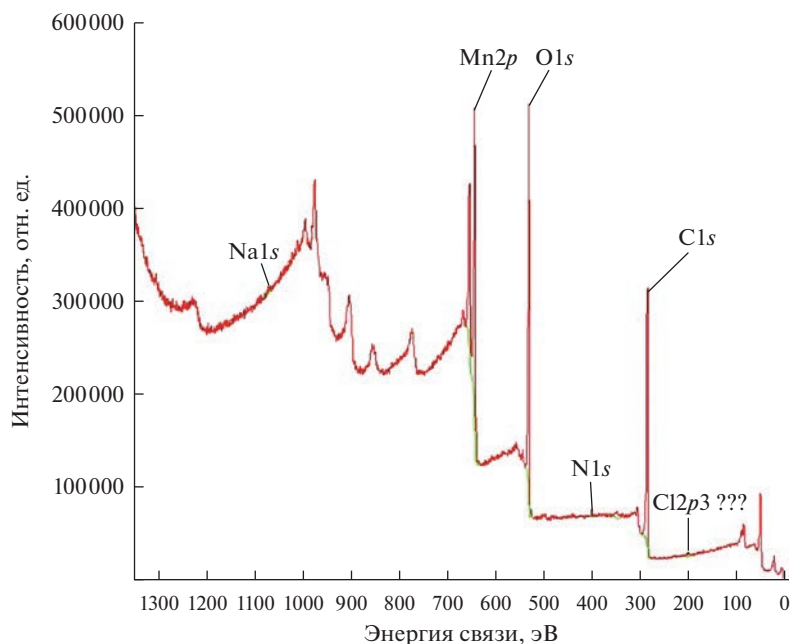


Рис. 9. Обзорный РФЭС спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия.

карбоксильных групп, например, C—ООН с энергией связи 289.1 эВ в количестве 8 ат. %, вследствие высокой адсорбции углеродными наноматериалами кислорода воздуха.

Спектры высокого разрешения C1s и Mn2p и рассчитанные по ним содержания различных валентных состояний основных элементов спектра — углерода, кислорода, марганца и натрия приведены на рис. 10 и в табл. 6.

Таблица 6. Идентификация элементов и количественная оценка XPS-спектра высокого разрешения ИСУП после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
C1s	284.38	30440.73	1.13	32.21
C1s	285.71	5871.2	1.81	10.02
C1s	288.07	2487.05	3	7.04
O1s MeO	529.69	48874.95	1.09	20.66
O1s A	530.89	10423.84	1.67	6.78
O1s B	532.09	8130.29	1.67	5.29
O1s C	533.29	4645.92	1.67	3.03
Mn2p _{3/2} (III)	640.7	11010.36	1.54	2.55
Mn2p _{3/2} A	641.95	27622.73	1.28	5.32
Mn2p _{3/2} B	642.83	13362.18	1.28	2.57
Mn2p _{3/2} C	643.58	11748.88	1.28	2.26
Mn2p _{3/2} D	644.77	5701.56	1.28	1.1
Mn2p sat E	646.66	3193.27	3	0.96
Na1s	1071.14	589.4	1.8	0.21

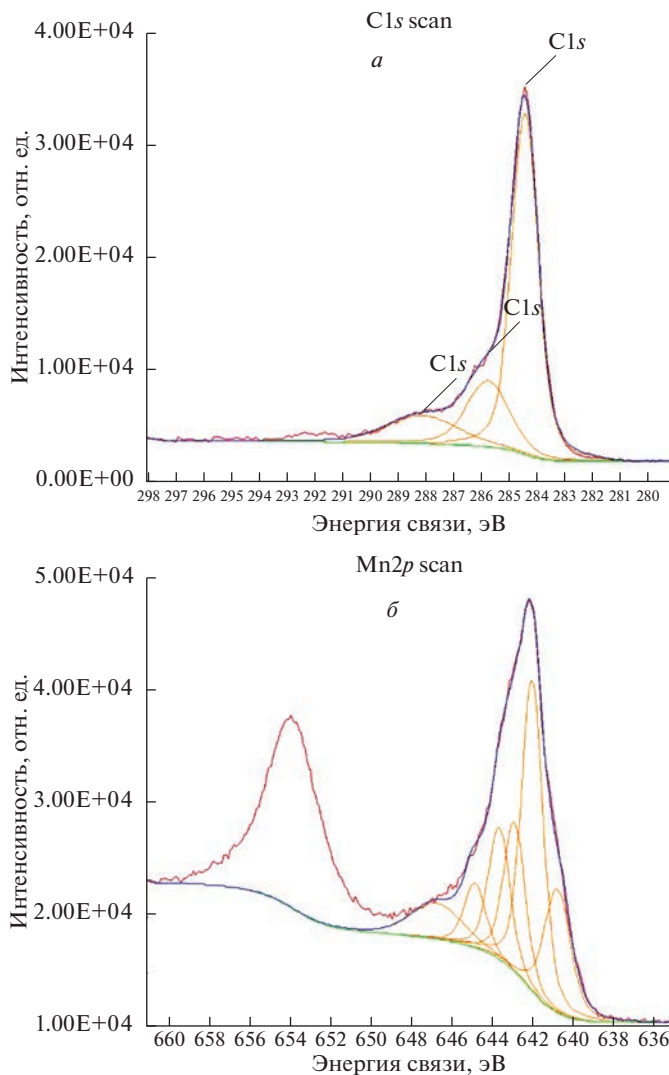


Рис. 10. Спектры высокого разрешения ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия; *a* – C1s, *б* – Mn2p.

Как видно из табл. 6 в спектре углерода полностью исчезает пик с энергией связи на 284 эВ, что говорит о том, что именно *sp*-гибридизированный углерод является самым активным и непосредственно участвует в процессе восстановления ионов семивалентного марганца и адсорбции на поверхности ИСУП. При этом на 11% уменьшилось количество *sp*-гибридизированного углерода, а количество *sp*²-гибридизированного углерода увеличилось на те же 12 ат. %. Восстановление на поверхности ИСУП идет не за счет карбонильных групп, как в случае ТВОГ, т.к. содержание углерода в карбонильной группе на 288 эВ практически не меняется. Как и при восстановлении на ТВОГ, часть марганца – примерно 20% восстанавливается до трехвалентного состояния, а большая часть – порядка 80% – до четырехвалентного состояния. Большая

часть кислорода с энергией связи на 529.69 эВ соответствует кислороду, который входит в оксид металла.

В проведенном ранее исследовании [20] восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома из нейтральных растворов на поверхности ИСУП также была зафиксирована высокая восстановительная и адсорбционная способность ИСУП, однако, восстановление там шло до ионов трехвалентного хрома без образования отдельной фазы на поверхности углеродной пленки. При этом не происходило изменение в соотношении гибридизированных состояний углерода в пленке, содержание *sp*-гибридизированного углерода оставалось постоянным, так же, как и в случае ТВОГ уменьшалось содержание углерода в карбонильных и карбоксильных группах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено сравнительное исследование восстановительных и адсорбционных свойств термически восстановленного оксида графена и иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной в солевом расплаве на жидком металлическом катализаторе.

Показано, что оба углеродных наноматериала обладают высокой восстановительной способностью – 98.5% у ТВОГ и 100% восстановление на поверхности ИСУП.

После химического взаимодействия ТВОГ и ИСУП на их поверхности образуется слой манганита натрия. Исследование, проведенное методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что адсорбция кристаллов манганита на поверхности ТВОГ затруднена и количества адсорбированного марганца составляют только около 1 ат. %. В то время как на поверхности ИСУП образуются многочисленные нанокристаллы манганита натрия и общее содержание марганца в углеродной пленке составляет до 15 ат. %. Ионы семивалентного марганца из нейтрального раствора перманганата натрия восстанавливаются на поверхности как ТВОГ, так и ИСУП в основном до четырехвалентного состояния, около 20% восстанавливается до трехвалентного состояния, что делает полученные углеродно-оксидные композиты перспективными материалами в качестве катодов химических источников тока.

Работа выполнена в ИВТЭ УрО РАН по стипендии Президента РФ СП-6070.2021.1 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Состав вещества” и Центра коллективного пользования “Современные наноматериалы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // J. Environ. Manage. 2011. **92**. P. 407–418.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Дрофа. 2007.
3. Guilarte T.R., Gonzales K.K. Manganese-induced Parkinsonism is not idiopathic Parkinson's disease: environmental and genetic evidence // Toxicol. Sci. 2015. **146**. P. 204–212.
4. Rahman N.A., Wilfred C.D. Removal of Mn(VII) from industrial wastewater by using alginate-poly(vinyl) alcohol as absorbent // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2018. **1123**. P. 01206.
5. Chen F., Hong M., You W., Li Ch., Yu Y. Simultaneous efficient adsorption of Pb^{2+} and MnO_4^- ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride // Applied Surface Science. 2015. **357**. P. 856–865.
6. Egbosiuba T.C., Abdulkareem A.S., Kovo A.S., Afolabi E.A., Tijani J.O., Roos W.D. Enhanced adsorption of As(V) and Mn(VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes // Chemosphere. 2020. **254**. P. 126780.
7. Chen L., Li D., Zheng X., Chen L., Zhang Y., Liang Zh. Integrated nanocomposite of $LiMn_2O_4$ /graphene/carbon nanotubes with pseudocapacitive properties as superior cathode for aqueous hybrid capacitors // J. Electroanalytical Chemistry. 2019. **842**. P. 74–81.
8. Prasankumar T., Vigneshwaran J., Bagavathi M., Jose S. Expedient and eco-friendly synthesis of spinel $LiMn_2O_4$ and its potential for fabrication of supercapacitors // J. Alloys and Compounds. 2020. **834**. P. 155060.

9. Kumar N., Rodriguez J.R., Pol V.G., Sen A. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D LiMn_2O_4 as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery // *Applied Surface Science*. 2019. **463**. P. 132–140.
10. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.Pi., Yang Y. Hydrothermal synthesis of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability // *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 5363–5367.
11. Zhao H., Li Y., Shena D., Yina Q., Ran Q. Significantly enhanced electrochemical properties of LiMn_2O_4 -based composite microspheres embedded with nano-carbon black particles // *J. Materials and Technologies*. 2020. **9**. № 4. P. 7027–7033.
12. Dorogova V.A., Yolshina L.A. Synthesis of hybrid carbon nanocomposites with potassium spinel KMn_2O_4 at low temperatures in a neutral medium // *Russian Metallurgy*. 2022. № 8. P. 919–926.
13. Abou-Rjeily J., Bezza I., Ait Laziz N., Autret-Lambert C., Tahar Sougrati M., Ghamouss F. High-rate cyclability and stability of LiMn_2O_4 cathode materials for lithium-ion batteries from low-cost natural $\beta\text{-MnO}_2$ // *Energy Storage Materials*. 2020. **26**. P. 423–432.
14. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // *Materials and Design*. 2017. **135**. P. 343–352.
15. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchically structured carbon composite flakes // *Diamond and Related Materials*. 2021. **119**. P. 108556.
16. Pan B., Xiao J., Li J., Liu P., Wang Ch., Yang G. Carbyne with finite length: The one-dimensional *sp* carbon // *Sci. Adv*. 2015. **1**. P. 1500857.
17. Taddesse P., Gebrekios H., Semu G., Duressa M., Chemed Y.C., Murali N., Vijaya Babu K. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ cathode materials // *Results in Materials*. 2021. **12**. P. 100224.
18. Al-Gaashani R., Najjar A., Zakaria Y., Mansour S., Atieh M.A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods // *Ceramics International*. 2019. **45**. № 11. P. 14439–14448.
19. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Appl. Surf. Sci.* 2011. **257**. P. 2717.
20. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Pryakhina V.I. SEM and XPS Study of Cr^{6+} removal from wastewater via reduction and adsorption by hierarchically structured carbon composite in neutral media // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. **31**. № 8. P. 3624–3635.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF THE REDUCTION AND ADSORPTION CAPACITY OF CARBON NANOMATERIALS BY THE RELEASE OF Mn(VII) IONS

V. A. Dorogova¹, L. A. Yolshina¹, V. I. Pryakhina²

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

²*Ural Federal University named by B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The reductive and adsorption capacity of hierarchically structured carbon films synthesized from glucose on a molten aluminum catalyst under a layer of molten salts and thermally reduced graphene oxide upon their interaction with a sodium permanganate solution in a neutral medium at room temperature has been studied. The data obtained by X-ray photoelectron spectroscopy show that all manganese adsorbed on the surface of all carbon nanomaterials is in a reduced form – most of it is in the form of quadrivalent manganese ions, and about 20% is in the form of trivalent manganese ions, which makes the formed carbon-oxide composites promising materials as cathodes of chemical current sources. Thermally reduced graphene oxide demonstrated the lowest adsorption activity. Hierarchically structured carbon films make it possible to adsorb up to 100 wt % of the original manganese in neutral media, which is much higher than with all known commercial adsorbents.

Keywords: Molten salts, hierarchically structured carbon film, thermally reduced graphene oxide, adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy

REFERENCES

1. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // *J. Environ. Manage.* 2011. **92**. P. 407–418.
2. Vasiliev V.P. *Analiticheskaya khimia [analytical chemistry]*. M.: Dropha, 2007. [In Russian].
3. Guilarte T.R., Gonzales K.K. Manganese-induced Parkinsonism is not idiopathic Parkinson's disease: environmental and genetic evidence // *Toxicol. Sci.* 2015. **146**. P. 204–212.
4. Rahman N.A., Wilfred C.D. Removal of Mn(VII) from industrial wastewater by using alginate-poly(vinyl) alcohol as absorbent // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series*. 2018. **1123**. P. 01206.
5. Chen F., Hong M., You W., Li Ch., Yu Y. Simultaneous efficient adsorption of Pb^{2+} and MnO_4^- ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride // *Applied Surface Science*. 2015. **357**. P. 856–865.
6. Egbosiuba T.C., Abdulkareem A.S., Kovo A.S., Afolabi E.A., Tijani J.O., Roos W.D. Enhanced adsorption of As(V) and Mn(VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes // *Chemosphere*. 2020. **254**. P. 126780.
7. Chen L., Li D., Zheng X., Chen L., Zhang Y., Liang Zh. Integrated nanocomposite of $LiMn_2O_4$ /graphene/carbon nanotubes with pseudocapacitive properties as superior cathode for aqueous hybrid capacitors // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2019. **842**. P. 74–81.
8. Prasankumar T., Vigneshwaran J., Bagavathi M., Jose S. Expeditious and eco-friendly synthesis of spinel $LiMn_2O_4$ and its potential for fabrication of supercapacitors // *J. Alloys and Compounds*. 2020. **834**. P. 155060.
9. Kumar N., Rodriguez J.R., Pol V.G., Sen A. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D $LiMn_2O_4$ as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery // *Applied Surface Science*. 2019. **463**. P. 132–140.
10. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.P., Yang Y. Hydrothermal synthesis of $LiMn_2O_4$ /C composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability // *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 5363–5367.
11. Zhao H., Li Y., Shena D., Yina Q., Ran Q. Significantly enhanced electrochemical properties of $LiMn_2O_4$ -based composite microspheres embedded with nano-carbon black particles // *J. Materials and Technologies*. 2020. **9**. № 4. P. 7027–7033.
12. Dorogova V.A., Yolshina L.A. Synthesis of hybrid carbon nanocomposites with potassium spinel KMn_2O_4 at low temperatures in a neutral medium // *Russian Metallurgy*. 2022. № 8. P. 919–926.
13. Abou-Rjeily J., Bezza I., Ait Laziz N., Autret-Lambert C., Tahar Sougrati M., Ghamouss F. High-rate cyclability and stability of $LiMn_2O_4$ cathode materials for lithium-ion batteries from low-cost natural β - MnO_2 // *Energy Storage Materials*. 2020. **26**. P. 423–432.
14. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // *Materials and Design*. 2017. **135**. P. 343–352.
15. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchically structured carbon composite flakes // *Diamond and Related Materials*. 2021. **119**. P. 108556.
16. Pan B., Xiao J., Li J., Liu P., Wang Ch., Yang G. Carbyne with finite length: The one-dimensional *sp* carbon // *Sci. Adv.* 2015. **1**. P. 1500857.
17. Taddesse P., Gebrekiros H., Semu G., Duressa M., Chemeda Y.C., Murali N., Vijaya Babu K. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of $LiMn_2O_4$ and $LiMn_{1.9}Cu_{0.05}Fe_{0.05}O_4$ cathode materials // *Results in Materials*. 2021. **12**. P. 100224.
18. Al-Gaashani R., Najjar A., Zakaria Y., Mansour S., Atieh M.A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods // *Ceramics International*. 2019. **45**. № 11. P. 14439–14448.
19. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Appl. Surf. Sci.* 2011. **257**. P. 2717.
20. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Pryakhina V.I. SEM and XPS Study of Cr^{6+} removal from wastewater via reduction and adsorption by hierarchically structured carbon composite in neutral media // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. **31**. № 8. P. 3624–3635.

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II), ФТОРИДА КОБАЛЬТА(II) И ОКСИДА МОЛИБДЕНА(VI) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2023 г. О. В. Волкова^{а, *}, В. В. Захаров^а, С. В. Першина^а,
Б. Д. Антонов^а, А. А. Панкратов^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: olga@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока (ТХИТ), содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$. Установлено, что оксид молибдена стабилизирует разрядное плато и повышает напряжение разряда, при температурах выше 530°C . Разрядная кривая имеет ступенчатый характер. Количество ступеней разрядной кривой определяется условиями работы ТХИТ. Низковольтная ступень (менее 0.4 В), соответствует восстановлению молибдатов лития, которые образуются при взаимодействии оксида молибдена с продуктами восстановления галогенидов переходных металлов. Проведено исследование продуктов восстановления катодной смеси методами РФА, СТА и РЭМ. Установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит восстановление исходных компонентов катодной смеси до металлов, которые формируют дендритную матрицу. ДСК кривые солевой фракции, образующейся в процессе электрохимических реакций, имеют ряд термоэффектов, соответствующих температурам совместного плавления тройной смеси галогенидов лития LiF--LiCl--LiBr и эвтектик двойных систем LiF--LiCl , $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$, в которых растворены галогениды переходных металлов и молибдаты лития.

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

DOI: 10.31857/S0235010623050110, **EDN:** YUNHEQ

ВВЕДЕНИЕ

Термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) зарекомендовали себя как компактные энергоустановки, обладающие высокой удельной мощностью, длительным сроком хранения и устойчивостью к различным внешним воздействиям [1–10]. Одно из направлений дальнейшего развития ТХИТ связано с увеличением времени их работы. Это позволило бы существенно расширить область применения ТХИТ как в спецоборудовании, так и для гражданских целей. Наиболее часто, рассматривая данную задачу, используют конструкционные решения, например, уменьшение площади поверхности корпуса батареи ТХИТ, включение в состав батареи дополнительных элементов ТХИТ, емкость которых расходуется на поддержание теплового баланса. Другим направлением решения тепловой задачи является расширение диапазона рабочих температур без потери мощностных характеристик ТХИТ. Для источников с удельной энергоемкости свыше $50 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, как правило, используют электрохимическую пару LiB--NiCl_2 . Хлорид никеля обладает относительно невысокой теоретиче-

ской емкостью ($0.413 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), однако, благодаря высокому коэффициенту использования (до 80% от теоретической емкости), он успешно конкурирует с сульфидными катодными материалами (FeS ; FeS_2). Помимо этого, он обладает высокими значениями плотности токов обмена [11] и достаточно низкой коррозионной активностью. Применение литий–борного композита в качестве анодного материала ТХИТ, прежде всего, обусловлено его высокой емкостью (до $2.5 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), и низкой поляризацией (менее 250 мВ при плотности $100 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$, в расплаве LiF–LiCl–LiBr). Вместе с тем, данный материал обладает достаточно широким диапазоном рабочих температур. Так как структура литий–борного композита представляет собой тугоплавкую матрицу состава Li_7B_6 , заполненную литием, то нижняя граница его рабочего диапазона соответствует температуре плавления металлического лития 180.5°C . Верхний предел, определяет температура разрушения матрицы Li_7B_6 (760°C). Диапазон рабочих температур катодных материалов, как правило, лежит в области более высоких температур. В частности, для хлорида никеля, при плотности от $10 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$, он составляет $500\text{–}900^\circ\text{C}$. В результате, интервал рабочих температур элемента ТХИТ на основе LiB–NiCl_2 довольно узок, и составляет $500\text{–}700^\circ\text{C}$. При расширении диапазон рабочих температур ТХИТ, предпочтение отдается области более низких температур. Это позволяет существенно снизить затраты как на разогрев самого источника, так и на экранирование теплопередачи от нагревателей и элементов ТХИТ на корпус батареи, температура которого, обычно, не должна превышать $150\text{–}200^\circ\text{C}$. Ранее нами были исследованы разрядные характеристики ТХИТ на основе катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{–CoF}_2$, $\text{NiCl}_2\text{–CoCl}_2$ [12, 13]. Было установлено, что добавка галогенидов кобальта позволяет снизить рабочую температуру источника. Однако, разрядные кривые, снятые при температуре выше 500°C и плотности тока более $0.5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, теряли свою стабильность. В работах [14–16], было показано, что добавки оксидов переходных металлов могут оказывать стабилизирующее действие на работу ТХИТ на основе электрохимической пары LiB–NiCl_2 . Поэтому, представляет интерес исследование более многокомпонентных катодных смесей, содержащих галогениды и оксиды переходных металлов.

В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II), фторида кобальта(II) и оксида молибдена(VI). Фториды переходных металлов способны образовывать пассивационную пленку на границе катод/сепаратор, что препятствует растворению активных катодных компонентов в электролите. Это позволяет замедлить процесс деградации электролита и потери емкости катода. Оксид молибдена(VI) в смеси с хлоридом никеля позволяет получать длительное разрядное плато при температурах выше 500°C .

Целью работы является исследование разрядные характеристики и продуктов восстановления ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II), фторида кобальта(II), оксида молибдена(VI). Определение механизма восстановления твердофазного катода. Понимание данного процесса существенно облегчит в дальнейшем выбор катодного материала для батарей ТХИТ с заданными характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки “ч. д. а.”. Исходные навески хлорида никеля(II), фторида кобальта(II) и оксид молибдена(VI) гомогенизировали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помещались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий – борный композит с содержанием бора 24 мас. % [17]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль ка-

тода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития $22\text{LiF}-31\text{LiCl}-47\text{LiBr}$ (мол. %) с температурой плавления 430°C , загущенную $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Все операции по изготовлению и исследованию элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

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

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

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре “Rigaku D/MAX-2200VL/PC” (Rigaku, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения в диапазоне брегговских углов 2θ от 10° до 85° с шагом 0.02° .

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор “STA 449 F1 Jupiter” (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур $35\text{--}650^\circ\text{C}$, скорость нагрева/охлаждения — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерительную ячейку с образцом продували аргонном со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения “NETZSCH Proteus”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ на основе твердофазных катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$ в токовом диапазоне $0.5\text{--}2\text{ А}/\text{см}^2$. Схема конструкции элемента ТХИТ представлена на врезке рис. 1. Ранее нами было показано, что добавка $10\text{--}20$ мас. % CoF_2 в хлорид никеля позволяет понизить значения диапазона рабочих температур элементов ТХИТ на $50\text{--}70^\circ\text{C}$ [12]. Нижняя граница температурного интервала элементов ТХИТ на основе двойных смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$, позволяющего реализовать разрядное плато при плотностях тока $0.25\text{--}0.5\text{ А}/\text{см}^2$, составляет 460°C , верхняя 530°C . При более высоких температурах, разрядные кривые теряют свою стабильность и показывают более низкие электрические характеристики, чем ТХИТ на основе чистого хлорида никеля (рис. 1, кривые 2, 3). Мы считаем, что основной причиной подобного поведения разрядных кривых является изменение морфологии продуктов восстановления катода при введении в него фторида кобальта. Данная добавка способствует образованию, в процессе восстановления катода, более рыхлой металлической губкой с менее развитой поверхностью, частично заполненной литий-проводящей солевой фракцией. В результате возрастает удельное сопротивление катода и увеличивается вероятность нарушения контакта между восстановленной частью катода и его активными компонентами. Одним из решений данной проблемы может являться введение в состав солевой фракции продуктов восстановления катода, компонента обладающего смешенной проводимостью. Это повысит дисперсность, образующегося металлического осадка, и обеспечит снижение сопротивления продуктов восстановления. В качестве исходного материала для образования такого компонента нами был выбран оксид молибдена. Данное соединение, входя в состав катодных материалов на основе галогенидов переходных металлов, в процессе их восстановления, образуют расплавы галогенидов и молибдатов лития [9, 14]. Исследование разрядных характеристик элементов ТХИТ на основе тройных смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$ показало, что данные материалы позволяют сохранить преимущества катодов $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ в температурном диапазоне $460\text{--}530^\circ\text{C}$, и обеспечивают более высокие, стабильные характеристики при температурах $550\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 1, 2). При плотности тока менее $1\text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, длительность разрядного плато составляет порядка $0.7\text{C}/C_{\text{NiCl}_2}$. Разрядные кривые заканчиваются низковольтной ступенью (менее 0.4 В),

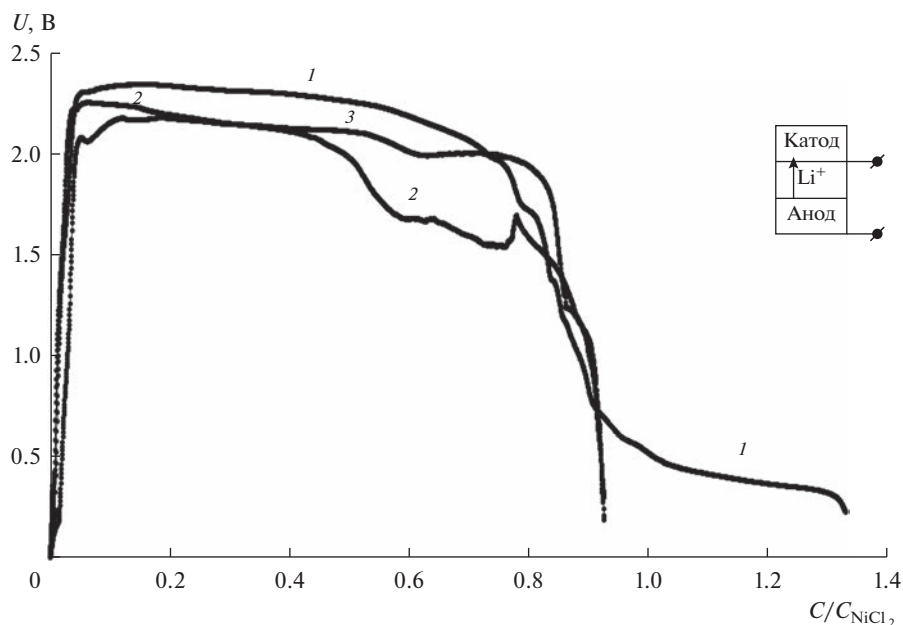


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различными катодами: 1 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %); 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %); 3 – NiCl_2 . Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 550^\circ\text{C}$. Врезка: схема конструкции элемента ТХИТ.

длительность которой определяется количеством оксида молибдена в составе исходной катодной смеси. Мы полагаем, что данная ступень соответствует восстановлению молибдатов лития до металлического молибдена. При более высокой плотности тока, разрядное плато разбивается на две ступени с разностью в напряжении $0.25\text{--}0.3 \text{ В}$ (рис. 3). Оптимальным соотношением компонентов катодной смеси для рассматриваемых условий разряда ТХИТ является $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %).

Состав продуктов восстановления катодной смеси определяли методом РФА. На дифрактограммах образцов с отбором электрической емкости менее $0.9 C_{\text{NiCl}_2}$, присутствуют линии, относящиеся к галогенидам переходных металлов исходной катодной смеси, хлориду лития, металлическому Ni и Co, а также линии, которые мы относим к соединениям на основе молибдатов лития (рис. 4). Вследствие малой интенсивности последних линий, их однозначная идентификация в составе многофазного образца не возможна. При разрядах ТХИТ с отбором емкости более $0.9 C_{\text{NiCl}_2}$, на дифрактограммах полностью отсутствуют линии исходных компонентов катодной смеси. На данном этапе разряда происходит восстановление молибдата лития до металлического молибдена, о чем свидетельствуют линии оксида лития и молибдена на дифрактограммах соответствующих образцов.

Исследование морфологии продуктов катодной реакции смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$ показало, что введение оксидной добавки позволяет снизить рыхлость образцов, вызванную присутствием фторида кобальта. Для сравнения, на рис. 5 представлены микрофотографии продуктов восстановления хлорида никеля и его смесей, полученные при идентичных условиях разряда. Во всех случаях восстановленные металлы формируют дендритную матрицу. Образование более плотных осадков снижает вероятность

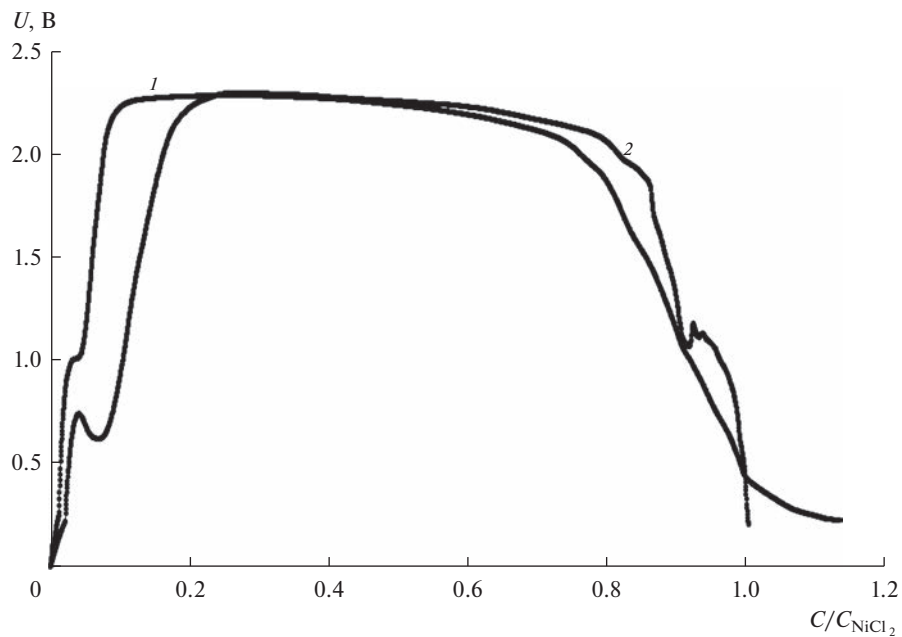


Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различными катодами: 1 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %); 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %). Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 470^\circ\text{C}$.

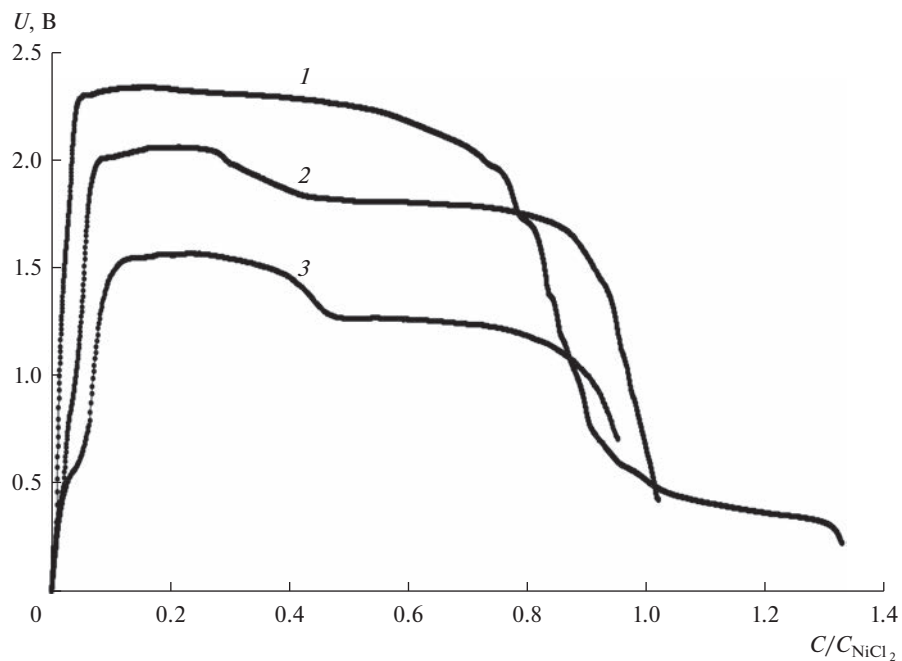


Рис. 3. Разрядные кривые элементов ТХИТ $\text{Li--B/NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %), снятые при различных плотностях тока разряда: 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. $T_{\text{разр}} = 550^\circ\text{C}$.

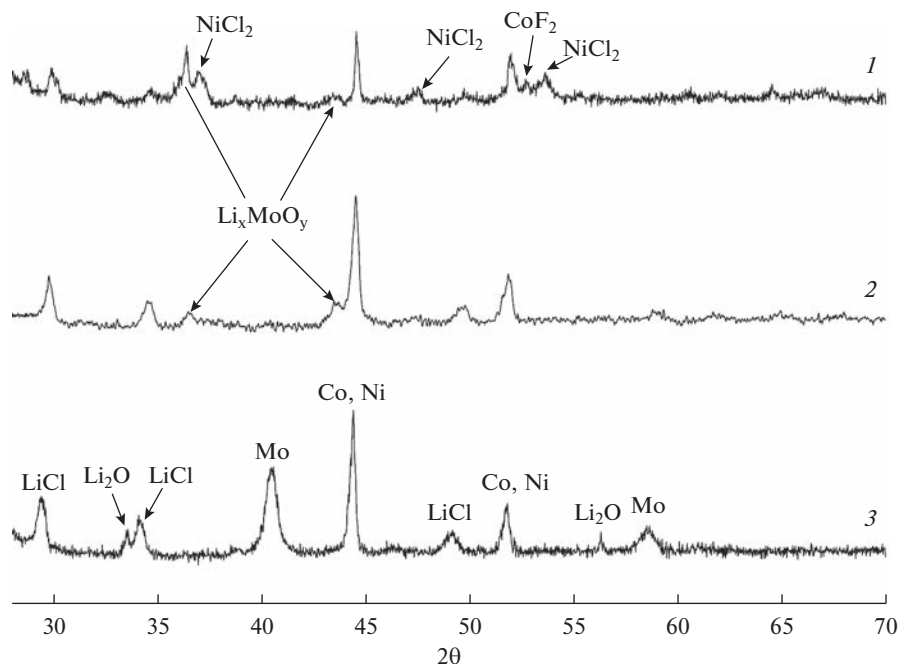


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления катодных смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (10 мас. %) при различном отборе емкости: 1 – $0.25C_{\text{NiCl}_2}$; 2 – $0.9C_{\text{NiCl}_2}$; 3 – $1.3C_{\text{NiCl}_2}$. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 470^\circ\text{C}$.

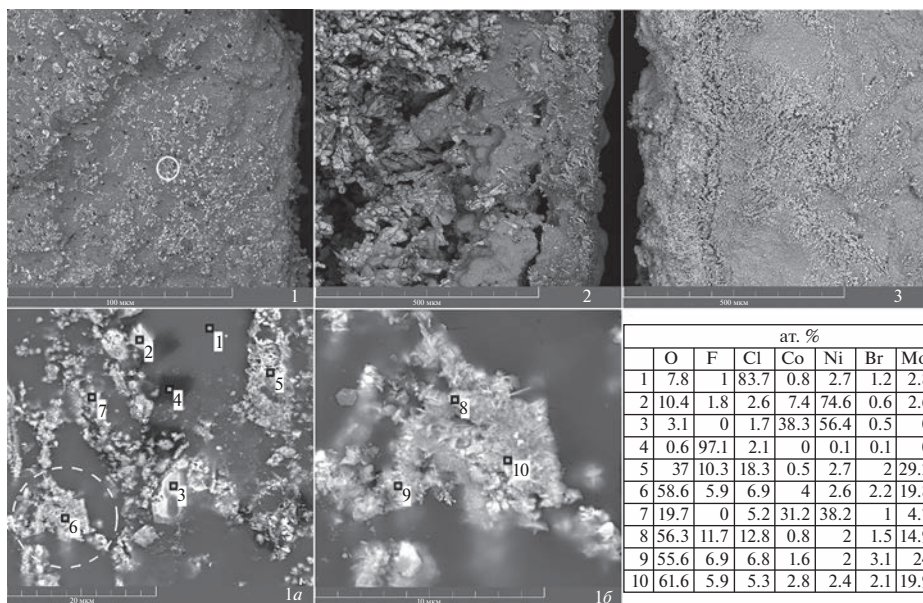


Рис. 5. СЭМ поперечного среза продуктов катодной реакции элементов ТХИТ, полученных при максимальном отборе электрической емкости плотностью тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 470^\circ\text{C}$: 1, 1а и 1б – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %)– MoO_3 (20 мас. %) при разном увеличении; 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %); 3 – NiCl_2 .

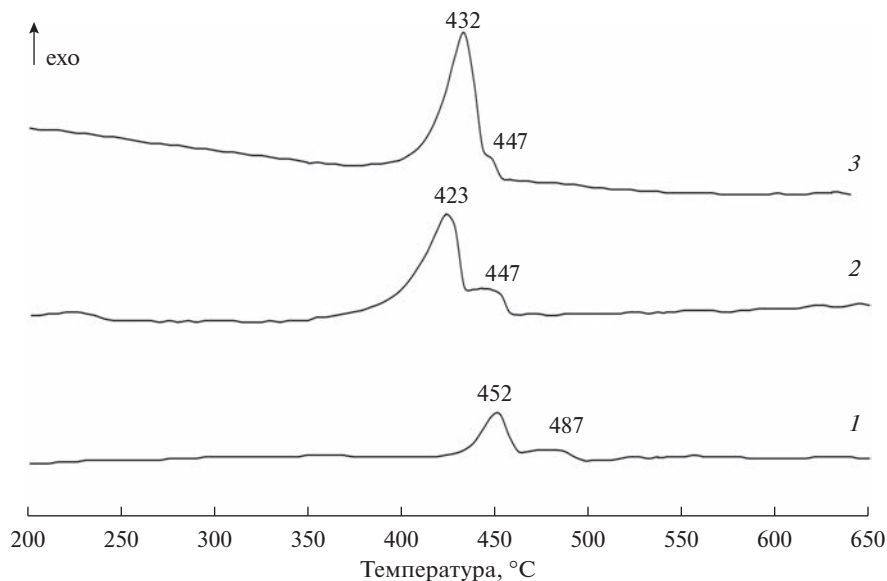


Рис. 6. ДСК кривые продуктов восстановления различных катодов элементов ТХИТ, полученных при максимальном отборе электрической емкости: 1 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %); 2 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %) --MoO_3 (10 мас. %); 3 – $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (20 мас. %) --MoO_3 (30 мас. %). Условия разряда элементов ТХИТ: плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 500^\circ\text{C}$.

разрыва дендритной матрицы, что способствует формированию стабильного разрядного плато. Образцы тройной катодной смеси содержат два вида дендритов. Более крупные из них, формируется в результате восстановления галогенидов переходных металлов, и представляет собой интерметаллиды никеля и кобальта (рис. 5, спектры 2 и 3). Второй вид дендритов имеет игольчатую форму и содержит, преимущественно, атомы молибдена и кислорода в соотношении 1 : 3. Так как данные РФА свидетельствуют о восстановлении оксида молибдена (рис. 4, дифрактограмма 3), мы относим данные образования к металлическому молибдену, покрытому окисной пленкой на основе оксида лития. Энергодисперсионный анализ солевой фракции показал, что в ее составе преобладают галогениды лития (рис. 5, спектры 1 и 4). Присутствие небольшого количества атомов бром обусловлено диффузией бромида лития из сепаратора в процессе разряда элемента ТХИТ.

Результаты СТА продуктов восстановления смесей $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$, с варьированием оксидного компонента от 0 до 30 мас. %, показали, что при максимальном отборе емкости, увеличение содержания MoO_3 в исходном составе катода до 10 мас. %, ведет к смещению пика на кривых ДСК в область более низких температур. Дальнейший рост концентрации оксида молибдена ведет к повышению температуры плавления солевой фракции, входящей в состав продуктов восстановления катода. Мы полагаем, что это обусловлено растворением в галогенидах лития оксида лития с образованием эвтектического состава.

В процессе разряда элемента ТХИТ, характер ДСК кривых продуктов восстановления катодных смесей меняется, в зависимости от величины отбора электрической емкости (рис. 7). При отборе емкости менее $0.4C_{\text{NiCl}_2}$, на ДСК кривых фиксируется два пика (рис. 7, кривая 1). Высокотемпературный пик (605°C) соответствует плавлению

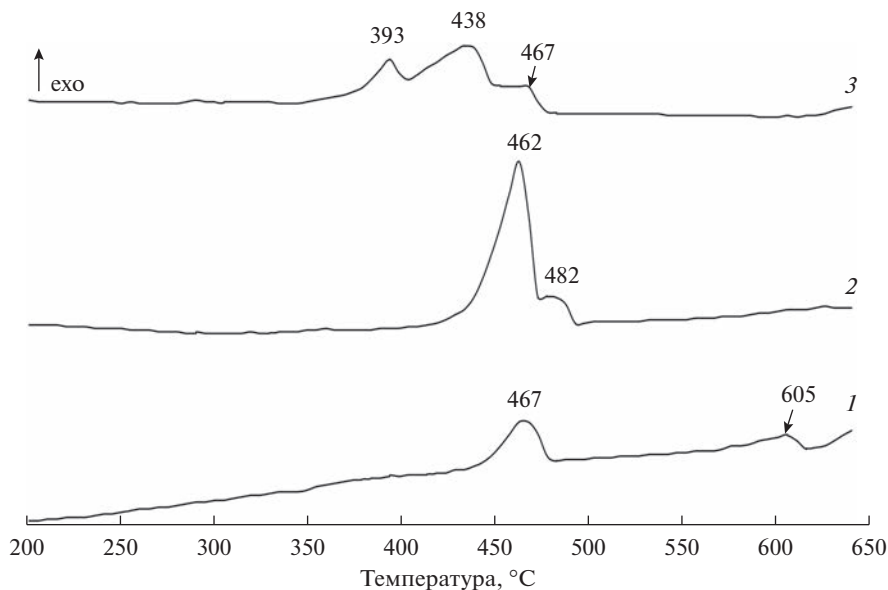


Рис. 7. ДСК кривые продуктов восстановления катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2$ (15 мас. %)– MoO_3 (30 мас. %) при различном отборе емкости: 1 – $0.25C_{\text{NiCl}_2}$; 2 – $0.9C_{\text{NiCl}_2}$; 3 – $1.3C_{\text{NiCl}_2}$. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 500^\circ\text{C}$.

хлорида лития, образующегося в процессе восстановления хлорида никеля. Данный пик исчезает при дальнейшем отборе емкости. Очевидно, это обусловлено началом восстановления фторида кобальта в приэлектродном слое, обедненном по NiCl_2 . Низкотемпературный пик (467°C), мы относим к температуре плавления смеси на основе галогенидов лития, входящих в состав сепаратора и диффундирующих в катод в процессе разряда элемента ТХИТ. В интервале отбора емкости $0.4\text{--}1.0C_{\text{NiCl}_2}$, идет совместное восстановление хлорида никеля и фторида кобальта, которое на ДСК кривых характеризуется сдвоенным пиком (рис. 7, кривая 2). Данные экзоэффекты соответствуют совместному плавлению тройной смеси галогенидов лития LiF--LiCl--LiBr и эвтектики двойной системы LiF--LiCl , в которых растворены галогениды переходных металлов. При отборе емкости более $1.0C_{\text{NiCl}_2}$, начинается восстановление MoO_3 , сопровождающееся смещением сдвоенного пика в область более низких температур и образованием эвтектики системы $\text{LiF--LiCl--LiBr--Li}_2\text{MoO}_4$ с температурой плавления 393.6°C (рис. 7, кривая 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoF}_2\text{--MoO}_3$. Установлено, что введение оксида молибдена позволяет стабилизировать разрядное плато и повысить напряжение разряда при температурах $550\text{--}600^\circ\text{C}$. Данный эффект обусловлен электрическими и каталитическими свойствами молибдатов лития, образующихся в процессе взаимодействия оксида молибдена с продуктами восстановления катода. При более низких температурах разряда, добавка MoO_3 не оказывает существенного влияния на характе-

ристики элемента ТХИТ. Оптимальным составом катодной смеси для рассматриваемых режимов работы элементов ТХИТ является $\text{NiCl}_2\text{—CoF}_2$ (15 мас. %)— MoO_3 (10 мас. %). Разрядное плато формируется восстановлением галогенидов переходных металлов исходной катодной смеси до металлов Ni и Co. Процесс восстановления протекает по двухэлектронному механизму, в среде расплава на основе галогенидов и молибдатов лития. Максимальная емкость разрядного плато составляет $0.33 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIa: FeS_2 cathode material // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // *J. Power Sources*. 1990. **29**. P. 565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466.
7. Masset P.J. Thermal stability of FeS_2 cathode material in “thermal” batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of cobalt(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a thermally activated chemical current source // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
12. Волкова О.В., Захаров В.В., Ильина Е.А., Антонов Б.Д., Панкратов А.А. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и фторида кобальта(II) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 418–429.
13. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 118–128.
14. Волкова О.В., Захаров В.В., Вовкотруб Э.Г., Плаксин С.В., Першина С.В. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида молибдена(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2019. № 5. С. 411–422.
15. Волкова О.В., Захаров В.В., Першина С.В., Антонов Б.Д., Вахромеева А.Е. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида вольфрама(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2021. № 6. С. 647–655.
16. Барнашов С.А., Елисеев А.И., Щеткин Н.М., Загайнов В.А., Королева И.В., Радеева Е.В., Бондаренко А.И. и др. Тепловая батарея. Патент РФ № 2369944, 2007.
17. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.

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

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, S. V. Pershina¹, B. D. Antonov¹, A. A. Pankratov¹

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

The discharge characteristics of the elements of a thermally activated chemical current source (HAB) containing $\text{NiCl}_2\text{—CoF}_2\text{—MoO}_3$ mixtures as a positive electrode are investigated. It is established that molybdenum oxide stabilizes the discharge plateau and increases

the discharge voltage at temperatures above 530°C. The discharge curve has a stepwise character. The number of steps of the discharge curve is determined by the operating conditions of HAB. The low-voltage stage (less than 0.4 V) corresponds to the reduction of lithium molybdates, which are formed by the interaction of molybdenum oxide with the reduction products of transition metal halides. A study of the cathode reduction products by the methods of XRD, STA and SEM was carried out. It is established that during the discharge of the HAB element, the initial components of the cathode mixture are restored to metals that form a dendritic matrix. The DSC curves of the salt fraction formed during electrochemical reactions have a number of thermal effects corresponding to the temperatures of joint melting of a triple mixture of lithium halides LiF–LiCl–LiBr and eutectic dual systems LiF–LiCl, LiCl–Li₂O, in which transition metal halides and lithium molybdates are dissolved.

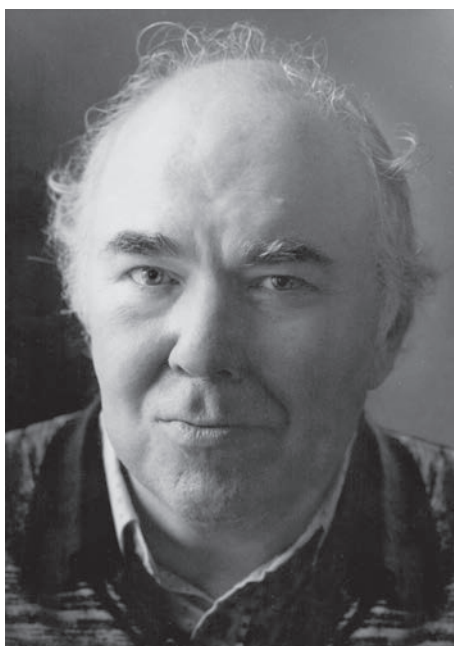
Keywords: heat activated battery, cathode, cobalt fluoride, nickel chloride, molybdenum oxide

REFERENCES

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode material // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // *J. Power Sources*. 1990. **29**. P. 565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466.
7. Masset P.J. Thermal stability of FeS₂ cathode material in “thermal” batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of cobalt(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a thermally activated chemical current source // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Baraboshkin A. N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrysstaliation from melt salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i florida kobalta(II) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel(II) chloride and Cobalt(II) Fluoride in a thermoactivated chemical current source] // *Rasplavy*. 2022. № 4. P. 418–429. [In Russian].
13. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 118–128.
14. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i oksida molibdena(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of nickel(II) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a heat activated battery] // *Rasplavy*. 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian].
15. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Vakhromeeva A.E. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i oksida volframa(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of nickel(II) chloride and tungsten(VI) oxide mixtures in a heat activated battery] // *Rasplavy*. 2021. № 6. P. 647–655. [In Russian].
16. Barnashov S.A., Eliseev A.I., Shchetkin N.M., Zagaynov V.A., Koroleva I.V., Radetskaya E.V., Bondarenko A.I. Teplovaya batareya [Thermal battery]. RF patent № 2 369 944, 2007. [In Russian].
17. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. RF patent № 2 395 603, 2010. [In Russian].

ИСАЕВ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ
(11.09.1951–04.06.2023)

DOI: 10.31857/S0235010623050079, EDN: VWSJPB



С прискорбием сообщаем, что 4 июня 2023 года на 72-ом году жизни после продолжительной болезни скончался наш коллега и учитель, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Владимир Александрович Исаев.

Работы Владимира Александровича внесли большой вклад в развитие теории электрохимического фазообразования, в т. ч. в понимание механизмов и кинетики процессов, происходящих в диффузионном слое и на границе электролит/электрод при электроосаждении, а также разработку моделей электрокристаллизации. Полученные им результаты способствовали созданию научных основ технологий получения благородных и тугоплавких металлов, сплавов и оксидных соединений.

Научный авторитет и эрудиция, глубокие познания в области физической химии и электрохимии, преданность любимому делу, потребность щедро делиться своими знаниями снискали Владимиру Александровичу признание и уважение среди российских и зарубежных коллег. Его имя навсегда сохранится в истории науки. Выражаем искренние соболезнования родным и близким.