

Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах

В.И.Шаповал, И.В.Заруцкий, В.В.Мальшев, Н.Н.Ускова

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского
Национальной академии наук Украины
252680 Киев, просп. Палладина, 32/34, Украина, факс (044)444–3070*

Проанализировано современное состояние исследований в области электрохимии титана и бора, а также высокотемпературного электрохимического синтеза диборида титана и его интерметаллидов с металлами триады железа. Обсуждены перспективы их развития. Особое внимание уделено электрохимическим свойствам и стабильности галогенидных систем, содержащих титан в различных состояниях окисления и бор.
Библиография — 81 ссылка.

Оглавление

I. Введение	1015
II. Электрохимическое поведение титана	1015
III. Электрохимическое поведение бора	1019
IV. Способы получения диборида титана. Высокотемпературный электрохимический синтез	1020
V. Электрохимические свойства и стабильность галогенидных систем, содержащих титан в различных состояниях окисления и бор	1021
VI. Электрохимический синтез диборида титана и его интерметаллидов в хлоридно-фторидном расплаве	1024

I. Введение

Изучение электрохимических свойств титана и бора, процессов совместного электровосстановления двух и более компонентов из ионных расплавов представляет интерес для научных и практических исследований. С одной стороны, результаты таких исследований помогают понять закономерности многоэлектронных процессов, проследить за развитием высокотемпературного электрохимического синтеза, с другой стороны, они лежат в основе создания новых технологий получения нетрадиционных материалов с комплексом уникальных свойств.^{1–3} Несмотря на достаточно большое число работ по электрохимии титана и бора, а также диборида титана, сведения о формах их существования, механизме раздельного и совместного электровосстановления в ионных расплавах (особенно хлоридно-фторидных)

весьма скудны и противоречивы. На этих процессах построена технология электрохимического получения титана, бора, диборида титана и интерметаллидов титана, поэтому их изучение актуально для развития современной высокотемпературной электрохимии.

II. Электрохимическое поведение титана

Электролиз расплавов титана — перспективный способ получения металлического титана и синтеза тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов, интерметаллидов) на его основе. Однако сложность поведения титаносодержащих расплавов обуславливает высокие требования к организации процесса и выбору солевых систем. Отсюда вытекает необходимость детального систематического изучения электрохимических и химических свойств титана в различных состояниях окисления в расплавленных электролитах.

1. Электролиз титаносодержащих расплавов

Металлический титан получают в основном следующими методами: электролизом расплавов кислородных соединений, фторидов или хлоридов титана, а также в процессе электролитического рафинирования загрязненного титана и его соединений.

Электролиз кислородных соединений титана имеет ряд преимуществ по сравнению с электролизом других соединений: прежде всего это доступность и низкая стоимость исходного сырья — диоксида титана и титанатов щелочных металлов, а также простота аппаратного оформления и экологическая безопасность процесса. Значительное число публикаций посвящено электролизу TiO_2 в расплавах хлоридов или фторидов щелочных металлов и гексафтортитаната калия (натрия). Низкая растворимость диоксида титана в

В.И.Шаповал. Член-корреспондент НАН Украины, заведующий отделом высокотемпературного электрохимического синтеза ИОНХ НАН Украины.

Телефон: (044)444–0111, e-mail: postmaster@ionc.kiev.ua

И.В.Заруцкий. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же отдела. Телефон: (044)444–1462.

В.В.Мальшев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела. Телефон: (044)444–1462.

Н.Н.Ускова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела. Телефон: (044)444–1462.

Область научных интересов авторов: химия и электрохимия ионных расплавов, высокотемпературный электрохимический синтез полупроводниковых и диэлектрических материалов, кислотно-основное равновесие в галогенидных и оксидных расплавах, электровыделение тугоплавких металлов.

Дата поступления 16 февраля 1999 г.

различных расплавах (0.02–0.07%) не позволяет использовать его для получения титана. Кроме того, при электролизе расплава $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$, содержащего диоксид титана, последний восстанавливается на катоде до Ti_2O_3 . При этом около катода образуется нерастворяющийся осадок. Электролитическое получение чистого титана в данной системе невозможно из-за образования на катоде монооксида титана.

Исследование аналогичной системы на основе хлорида кальция показало, что металлический титан в ней образуется во вторичном процессе — восстановлении TiO_2 , выделяющегося в результате электрохимических процессов, на катоде кальцием. Для нормальной работы электролизера необходимо низкое содержание TiO_2 в электролите, непрерывность его ввода в ванну и периодическая смена электролита по мере насыщения CaO . В работах^{4,5} рассмотрен электролиз TiO_2 , растворенного в расплавленных фосфатах или боратах щелочных металлов. Однако авторы указывают на необходимость дополнительной очистки полученного металла от кислорода.

Таким образом, использование кислородных соединений для электролитического получения титана и синтеза соединений на его основе вряд ли перспективно из-за образования на катоде низших оксидов титана, загрязняющих продукт.

Расчеты и экспериментальные данные показывают, что электролиз в расплавленных солях кислородных кислот, щелочах, оксидах и во многих других расплавах не обеспечивает получение чистого титана. Выбор расплавленных сред ограничивается главным образом галогенидами металлов. Однако и среди них не все пригодны для электролиза. Так, металлы четвертой и последующих групп периодической системы, как правило, значительно электроположительнее, чем титан, галогениды таких металлов в основном термически не стойки или обладают малой электропроводностью. Наиболее приемлемы для рассматриваемой цели хлориды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов.

Большое число исследований посвящено разработке способа получения титана электролизом из фторидных расплавов. Наиболее перспективным титановым сырьем признаны фтортитанаты калия и натрия.^{5–9} Подвергать электролизу индивидуальный гексафтортитанат нецелесообразно. В процессе электролиза он восстанавливается до K_2TiF_5 , после чего наступает пассивация электродов.

Обычно электролизу подвергают K_2TiF_6 , растворенный в расплавленных солях. В работе⁶ предлагается для электролитического получения титана использовать электролит, состоящий из фторидов калия, лития и натрия. Однако проведение процесса в чисто фторидном расплаве может привести к пассивации анода газовой пленкой (анодный эффект). Кроме того, вследствие высокой агрессивности расплава оборудование быстро корродирует и выходит из строя. Поэтому в качестве электролита для электролиза фторидных соединений титана предложена^{5–9} смесь хлоридов щелочных металлов и фтортитаната калия. При взаимодействии металлического титана с хлоридно-фторидным расплавом на поверхности металла со временем образуется корка черного цвета, которая не растворяется в смеси хлоридов и фторидов щелочных металлов. О существовании фторидного комплекса двухвалентного титана типа $\text{M}_2[\text{TiF}_4]$ сообщается в работе⁸. Нерастворимые соединения, образующиеся на катоде, загрязняют катодный продукт, что ставит под сомнение целесообразность использования хлоридно-фторидно-фтортитанатных расплавов для получения чистого металла.

Значительный интерес представляет процесс получения титана с использованием его хлоридных соединений. Титан, обладая переменной валентностью, образует ряд хлоридов: TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2 . Наиболее доступным из них является TiCl_4 , технология получения и очистки которого в настоящее время отработана и осуществляется в промышленных масш-

табах. При электролизе расплавленных хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов TiCl_4 подается либо на поверхность электролита, либо барботируется в чистом виде или с током инертного газа через слой электролита (см., например,^{10,11}). Тетрахлорид титана плохо растворяется в расплавленных хлоридах щелочных металлов (растворимость до 2% при 1073 К), поэтому достичь высокой производительности при такой технологии невозможно. Если плотность тока на катоде большая, то совместно с титаном будет выделяться щелочной металл. Некоторые исследователи предлагают использовать это явление — проводить электролиз при плотностях тока, достаточных для выделения щелочного металла. При этом тетрахлорид титана будет частично восстанавливаться металлом-восстановителем.

Растворимость хлоридов титана со степенью окисления металла ниже четырех значительно выше растворимости тетрахлорида титана. Это обстоятельство было учтено при разработке способа получения титана электролизом его низших хлоридов, растворенных в хлоридных расплавах.¹⁰ Соли, используемые для такого процесса, должны быть достаточно чистыми по кислороду и по элементам, более электроположительным, чем титан. Низшие хлориды титана легко получают из тетрахлорида титана, они хорошо растворяются в расплавленных солях, достаточно устойчивы при температурах электролиза, обладают высокой электропроводностью и сравнительно низкой летучестью, однако химически активны. В условиях электролиза низшие хлориды титана взаимодействуют почти со всеми обычными футеровочными материалами; очевидно, что скорость такого взаимодействия существенно зависит от присутствия в ванне кислорода.

В работе¹⁰ предложен способ непрерывного получения титана электролизом TiCl_3 и TiCl_2 , которые образуются в отдельном реакторе при взаимодействии тетрахлорида титана с водородом. Для упрощения метода можно синтезировать низшие хлориды титана и проводить электролиз в одном аппарате. При этом электролиз происходит в две стадии: восстановление TiCl_4 на вспомогательном катоде до TiCl_2 и TiCl_3 и восстановление низших хлоридов титана до металла на основном катоде.¹¹

До недавнего времени считалось, что катодный процесс является вторичным и заключается в восстановлении титана щелочным металлом, выделяющимся на катоде. Однако исследования последних лет показали, что в определенных условиях происходит непосредственный электрохимический разряд ионов титана на катоде. Такой разряд возможен прежде всего при достаточной концентрации ионов титана в низких состояниях окисления в прикатодном слое.

Электролиз хлоридов титана проводят в атмосфере инертного газа (аргона, гелия). Для предварительного освобождения электролита от влаги и окклюдированных газов обычно используют вакуумирование электролизера при температуре 400–650°C до остаточного давления 10–20 мм рт. ст. и предварительный электролиз на вспомогательном катоде при напряжении на клеммах электролизера 1.8–2.0 В. Существуют и другие методы очистки электролита. Для удаления влаги в течение короткого времени через расплав пропускают сухой хлористый водород. Для очистки от кислорода через расплав пропускают четыреххлористый углерод. В качестве материалов катодов применяют в основном вольфрам, молибден, серебро, сталь и никель. Наилучшая сцепляемость титановых осадков отмечена для серебряных катодов, однако этот металл дорог. Жидкие катоды из цинка и свинца едва ли найдут широкое применение из-за того, что они образуют с титаном трудно-разлагаемые интерметаллические соединения.

При электролизе хлоридов титана хлор, образующийся на аноде, окисляет низшие хлориды титана, попадающие в анодную область, до TiCl_4 , который улечивается вместе с

хлором. Кроме того, на аноде возможно и электролитическое окисление $TiCl_2$ и $TiCl_3$, приводящее к аналогичным последствиям. Вместе с тем, попадающий в катодную зону тетрагидрид титана будет реагировать с металлическим титаном, что приведет к потерям чистого металла. Поэтому катодное и анодное пространства должны быть разделены диафрагмой. Проблема подбора состава диафрагмы до настоящего времени не решена в связи с высокой химической активностью низших хлоридов титана, но поиски в этом направлении ведутся. Например, предлагается в качестве материала диафрагм использовать оксид алюминия (такие диафрагмы при известных условиях почти не металлизуются) или графит (при этом на катоде при $1305^\circ C$ образуется полуспеченный металл).^{4,5} Следует отметить также, что при работе с хлоридами титана требуется высокое напряжение на клеммах электролизеров (обычно 9–12 В), следовательно, затраты электроэнергии на единицу продукции будут большими.

Если целесообразность того или иного способа электролитического получения титана является еще дискуссионной, пока электролиз не освоен в промышленных масштабах, то эффективность электролитического рафинирования титана бесспорна. В качестве растворимого анода можно использовать любой материал, обладающий электронной проводимостью, способностью взаимодействовать с электролитом и не растворяться в нем. Титан образует множество систем и соединений с такими свойствами.

В настоящее время методом электролиза с растворимым анодом из металлического титана в расплавах хлоридов щелочных и(или) щелочноземельных металлов получают порошки различного химического и гранулометрического состава. Для электролитического рафинирования титана используют разные электролиты: $NaCl$, $NaCl-KCl$, $NaCl-SrCl_2$, $NaCl-BaCl_2$, $KCl-LiCl$, $KCl-NaCl-MgCl_2$. Наибольшее распространение получили электролиты на основе хлорида натрия, эквимольной смеси хлоридов калия и натрия и на основе тройной системы $NaCl-KCl-MgCl_2$. Сущность электролитического рафинирования титана заключается в анодном растворении рафинируемого металла и катодном осаждении чистого продукта. Электрохимические исследования показывают, что в интервале температур $750-850^\circ C$, оптимальных для электрорафинирования, титан из анода переходит в расплав в виде Ti^{2+} . Повышение температуры или плотности тока на аноде способствует повышению выхода ионов Ti^{3+} . При анодном растворении титан переходит в расплав преимущественно в ионной форме, причем его среднее состояние окисления в этом случае составляет 2.02–2.13.

Сумма примесей, от которых необходимо очищать титан (кислород, азот, водород, углерод, железо), как правило, невелика — 1–2 мас.%. В исследованиях по электрорафинированию титана особая роль отводится его очистке от кислорода. При проведении процесса в прецизионно чистых условиях единственный путь, по которому кислород может перейти с анода на катод, — образование иона титанила TiO^{2+} . Термодинамические расчеты показывают весьма малую вероятность образования этого иона даже при высоких концентрациях кислорода в материале анода. Большую роль при получении качественного катодного порошка играет соотношение между концентрацией титана в электролите и плотностью тока на катоде. Наиболее качественные порошки получают, если это соотношение изменяется в интервале от 2 до 3. Анодная плотность тока при электрорафинировании должна быть в 4–8 раз меньше катодной. В электролите (особенно в прианодном слое) при этом происходит диспропорционирование двухвалентного титана, что приводит к образованию в объеме расплава высокодисперсного металлического титана. Использование рафинировочной ванны для синтеза боридов титана вследствие образования неконтролируемого количества дисперсного

титана нецелесообразно из-за нарушения стехиометрии образующегося продукта.

В работах, посвященных электролитическому рафинированию титана в хлоридно-фторидных электролитах (см., например,¹²), высказываются различные мнения о роли иона фтора в этом процессе. Одни исследователи считают, что добавки фторидов отрицательно сказываются на показателях электролиза (измельчается анодный материал, снижается выход по току). Другие, наоборот, считают, что такие добавки способствуют повышению технико-экономических показателей процесса. Следует отметить, что при анодном растворении титана в хлоридно-фторидном электролите образуются труднорастворимые соединения двухвалентного титана, загрязняющие катодный продукт.

Из сказанного выше следует, что для высокотемпературного электрохимического синтеза соединений титана и получения чистого металла наиболее приемлемыми являются галогенидные расплавы. Однако при использовании хлоридных расплавов необходимо создавать условия для увеличения растворимости $TiCl_4$ и подавления реакции диспропорционирования, а при использовании хлоридно-фторидных электролитов — предотвращать образование труднорастворимого фторида двухвалентного титана, а также проводить процесс электровосстановления комплексных ионов титана в одну стадию.

2. Состояние титана в галогенидных расплавах

а. Термодинамика титаносодержащих галогенидных систем

В среде расплавленных галогенидов щелочных металлов галогениды титана вступают во взаимодействие с металлическим титаном. Со временем устанавливается гетерогенное равновесие



Как правило, в расплаве преобладает одно состояние окисления титана; соотношение между различными состояниями окисления титана зависит от температуры и природы соли-растворителя. Гетерогенное равновесие (1) характеризуют такие величины, как константа равновесия, кажущиеся стандартные потенциалы $E^*(Ti^{2+}/Ti)$, $E^*(Ti^{3+}/Ti)$ и формальный окислительно-восстановительный потенциал $E^*(Ti^{3+}/Ti^{2+})$.^{13,14} Равновесный потенциал титанового электрода (E) будет одновременно потенциалом систем $Ti/TiCl_2$, $Ti/TiCl_3$ и $TiCl_2/TiCl_3$. Кажущиеся стандартные потенциалы и формальный окислительно-восстановительный потенциал связаны между собой (в соответствии с правилом Лютера) уравнением¹³

$$3E^*(Ti^{3+}/Ti) = E^*(Ti^{3+}/Ti^{2+}) + 2E^*(Ti^{2+}/Ti) \quad (2)$$

Задача определения этих величин сводится к нахождению количества ионных форм титана при измерении потенциала.

В работе¹⁴ приведены равновесные потенциалы титана в эквимольной смеси хлоридов калия и натрия в интервале температур 973–1148 К. Температурные зависимости $E^*(Ti^{2+}/Ti)$ и $E^*(Ti^{3+}/Ti)$ описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$E^*(Ti^{2+}/Ti) = -2.38 + 4.8 \cdot 10^{-4} T, \quad (3)$$

$$E^*(Ti^{3+}/Ti) = -2.16 + 3.2 \cdot 10^{-4} T. \quad (4)$$

Измеренные равновесные потенциалы титана при 843 К по отношению к хлорному электроду сравнения составляют $E^*(Ti^{2+}/Ti) = -1.97$ В и $E^*(Ti^{3+}/Ti) = -1.90$ В.

Чтобы выявить полную картину равновесия между металлическим титаном и хлоридным расплавом, содержащим кроме Ti^{2+} и Ti^{3+} в незначительных количествах и ионы Ti^{4+} , нужно определить окислительно-восстановительный потенциал $E^*(Ti^{4+}/Ti^{3+})$, а значит, и стандартный потен-

циал $E^*(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti})$. Температурная зависимость этого потенциала в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ описывается уравнением

$$E^*(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}) = -1.91 + 3.84 \cdot 10^{-4} T. \quad (5)$$

В литературе приводятся различные значения условного формального окислительно-восстановительного потенциала $E^*(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+})$ в расплавленной эквимольной смеси хлоридов калия и натрия, определенные экспериментально методом потенциометрического титрования: -1.807 ($T = 973 \text{ K}$), -1.762 ($T = 943 \text{ K}$), -1.726 В ($T = 984 - 1130 \text{ K}$). Расчетное значение $E^*(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+})$, найденное в соответствии с правилом Лютера из уравнения (2) по известным экспериментально определенным $E^*(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti})$ и $E^*(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti})$, описывается уравнением

$$E^*(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -1.710 - 0.17 \cdot 10^{-4} T. \quad (6)$$

Как видно, расчетное значение потенциала $E^*(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+})$ незначительно зависит от температуры и при 1000 K равно -1.727 В относительно хлорного электрода сравнения.

На основании определенных стандартных потенциалов систем Ti^{3+}/Ti и Ti^{4+}/Ti вычислен окислительно-восстановительный потенциал $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ и найдена его температурная зависимость

$$E^*(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}) = (-1.473 + 5.86 \cdot 10^{-4} T) \pm 0.007. \quad (7)$$

Зависимости равновесного потенциала титана от концентрации его ионов в расплаве показали, что в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов в равновесии с ним участвуют ионы Ti^{2+} и Ti^{3+} . Зная значения стандартных электродных потенциалов систем Ti^{2+}/Ti и Ti^{3+}/Ti , можно записать:¹⁵

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Ti}^{2+}]^3}{[\text{Ti}^{3+}]^2} = \frac{6 \cdot 10^4}{1.984T} [E^*(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}) - E^*(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti})] \quad (8)$$

и рассчитать константы равновесия реакции



Для хлорида лития

$$\lg K = -4.234 + \frac{6351}{T}, \quad (10)$$

для хлорида калия

$$\lg K = -6.956 + \frac{8165}{T}, \quad (11)$$

для хлорида цезия

$$\lg K = -6.956 + \frac{7440}{T}, \quad (12)$$

для расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$

$$\lg K = -5.038 + \frac{6774}{T}. \quad (13)$$

С ростом температуры константа равновесия уменьшается, это свидетельствует о диспропорционировании Ti^{2+} . При одинаковой температуре константа равновесия уменьшается с увеличением радиуса катиона щелочного металла соли-растворителя (r), т.е. равновесие смещается в сторону диспропорционирования Ti^{2+} . Эта зависимость имеет вид

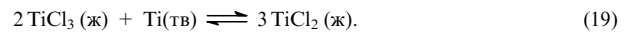
$$\lg K = \frac{8468}{T} - \frac{1512}{Tr} - 9.073 - \frac{3.175}{r}. \quad (14)$$

Изучению процесса диспропорционирования посвящено значительное число работ (см., например,¹⁶⁻¹⁸). Различные состояния окисления титана описываются четырьмя реакциями диспропорционирования:



Эти реакции протекают одновременно и являются гетерогенными. Полученные результаты зависят от условий эксперимента: температуры, состава атмосферы, площади поверхности и др. В работах указывается также на быстрое диспропорционирование Ti^{3+} в расплаве хлорида лития. При замене хлорида лития хлоридом цезия устойчивость Ti^{3+} возрастает. В галогенидных расплавах происходит взаимодействие металлического титана с их компонентами. В расплавах с радиусом катиона щелочного металла большим, чем радиус калия, появляются ионы Ti^{2+} , которые диспропорционируют с образованием металлического высокодисперсного титана, поэтому высокая концентрация Ti^{2+} не может быть достигнута. При использовании расплава LiCl образуется раствор, богатый Ti^{2+} .

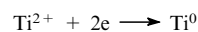
Основной реакцией, протекающей со значительной скоростью в расплавленном хлориде калия, является



Таким образом, в области исследования термодинамики расплавленных титаносодержащих хлоридных систем накоплен обширный экспериментальный материал и сделан ряд важных практических выводов: определены равновесные и стандартные потенциалы титана в различных состояниях окисления, рассчитаны константы равновесия химических реакций в расплавах, установлено протекание реакций диспропорционирования титана в низких состояниях окисления. Однако в ряде случаев термодинамические функции носят приближенный характер. Например, представляется не совсем корректным измерение равновесных потенциалов систем Ti^{4+}/Ti , Ti^{3+}/Ti , Ti^{2+}/Ti в связи с тем, что в результате химического взаимодействия в приэлектродном слое будут находиться ионы титана в различных состояниях окисления. Кроме того, термодинамические характеристики не дают исчерпывающей информации о механизме электровосстановления титана, знание которого необходимо для успешной реализации электролиза титаносодержащих расплавов. В связи с этим, наряду с изучением термодинамики, исследовали механизм электровосстановления титана.

6. Механизм электровыделения титана

Однозначно интерпретировать экспериментальные данные, характеризующие механизм и кинетику электровосстановления и окисления комплексов титана, удается не всегда. Это обусловлено сложностью трактовки полученных данных вследствие протекания в расплаве побочных процессов, непосредственно не связанных с электродными реакциями. В одних работах высказывается предположение о том, что металлический титан выделяется в результате взаимодействия комплексных ионов титана и щелочного металла — продукта восстановления на катоде. В других исследованиях предполагают протекание двух процессов одновременно: получение металлического титана на катоде в результате первичного электрохимического процесса



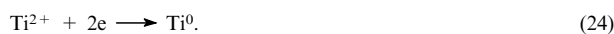
и в объеме электролита в результате вторичного химического процесса — натрийтермического восстановления титана. Некоторые авторы считают, что в случае хлоридных расплавов щелочным металлом восстанавливается Ti^{2+} (см., например,^{19,20}), а в хлоридно-фторидных — Ti^{3+} . При этом титан в высших состояниях окисления предварительно восстанавливается в результате электрохимических либо химических реакций до низших состояний окисления. Однако на вольтамперограммах, характеризующих процесс катодного выделения титана, фиксируется волна, соответствующая

разряду комплексов титана.¹⁸ В ряде работ (см., например,²¹) предполагается механизм прямого восстановления хлорида $TiCl_3$ до металла без промежуточного образования Ti^{2+} . Изучение методом линейной вольтамперометрии электровосстановления $TiCl_3$ в системах $LiCl$, $CsCl$, $KCl-LiCl$ при температуре 973 К показало, что во всех трех электролитах восстановление Ti^{3+} протекает через стадию перезаряда до Ti^{2+}



На стадийный характер процесса указывается также в работах^{18, 22–26}.

Электровосстановление тетраоксида титана в расплавах $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$,²² $LiCl-KCl$, $KCl-LiCl-NaCl$,²³ $BaCl_2-KCl-LiCl$ (см.²⁴) протекает последовательно в три стадии:



На вольтамперограммах процесса электровосстановления Ti^{2+} в расплаве $KCl-NaCl-TiCl_3-NaF-Ti(тв)$ наблюдается одна четко выраженная волна при потенциалах $- (2.53-2.6 \text{ В})$ относительно хлорного электрода сравнения, соответствующая электровосстановлению титана.²⁰

В работах^{21, 26, 27} рассчитаны коэффициенты диффузии титана в расплавленных хлоридах: в расплаве $KCl-NaCl$ при 973 К они равны $3.72 \cdot 10^{-5}$ и $1.94 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для Ti^{3+} и Ti^{4+} соответственно. Коэффициент диффузии двухвалентного титана в расплаве $LiCl-KCl$ при 773 К составляет $(1.54 \pm 0.17) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.²⁸).

Таким образом, к настоящему времени достигнуты определенные успехи в области исследования хлоридных и хлоридно-фторидных титаносодержащих систем, однако целостная картина электрохимического и химического поведения титана в различных состояниях окисления не представляется четкой и однозначной. Нет единого взгляда на механизм катодного процесса, в литературе мало освещены проблемы стабильности систем, содержащих титан в различных состояниях окисления: какая из форм низших хлоридов титана наиболее устойчива и до каких предельных концентраций эта устойчивость сохраняется; каковы концентрационные пределы устойчивости других форм титана, каково допустимое соотношение Ti^{2+} и Ti^{3+} в расплаве, при котором сохраняется стабильность системы, т.е. не протекают реакции диспропорционирования, каковы пути подавления этих реакций. Ответы на эти вопросы представляют большой практический интерес, так как позволили бы создать условия длительного непрерывного процесса работы электролизной ванны и оценить влияние неустойчивых соединений титана на технологические параметры процессов его получения и электрохимического синтеза соединений на основе титана.

III. Электрохимическое поведение бора

Электрохимический метод позволяет получать бор высокой чистоты и в больших количествах. В первых работах, проводившихся 70 лет тому назад, элементный бор получали электролизом боридов. Продукт содержал не более 60–70% основного вещества, 20–30% кислорода и 5–6% металла, из которого был сделан катод. При использовании борида магния на катоде образовывался элементный бор наряду с малостойкими боридами магния, от которых частично можно освободиться в результате кислотной обработки катодного продукта.

В настоящее время для электролитического получения бора в основном используют кислородсодержащие соедине-

ния бора и его галогенидов. Электролизу кислородных соединений бора посвящено большое число работ. Во всех системах источником бора служит его оксид.²⁹ При использовании кислородсодержащих расплавов невозможно получить бор высокой чистоты из-за присутствия значительного количества кислорода. Это основной недостаток данного метода.

Использование чисто фторидных электролитов ограничено вследствие агрессивности и токсичности расплавленных фторидов.³⁰ Значительный интерес представляет использование смешанных хлоридно-фторидных электролитов, позволяющее получать бор высокой чистоты, свободный от примеси кислорода при относительно низких температурах и агрессивности расплавов.^{30–36}

Изучению механизма электровосстановления бора посвящены работы^{37–46}. Авторы статей^{36, 37} изучали катодный процесс при электровыделении бора из чисто фторидного ($LiF-KF-KBF_4$) и фторидно-оксидного ($LiF-KF-B_2O_3$) электролитов. Показано, что в чисто фторидном расплаве бор восстанавливается непосредственно из тетрафторборатного комплексного аниона в одну стадию с участием трех электронов. В системе $LiF-KF-B_2O_3$ оксид бора реагирует с фтором, находящимся в электролите, с образованием аниона $[BF_4]^-$ и оксифторидных комплексов преимущественно с мольным отношением кислорода к бору, равным 1.66. Отношение концентраций $[BF_4]^-$ и оксифторидного комплекса составляет 0.1. Разность потенциалов осаждения бора из этих двух электрохимически активных частиц равна 0.47 В, а коэффициент диффузии $[BF_4]^-$, рассчитанный на основе экспериментальных данных, — $4.4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 973 К.

При изучении электрохимических свойств бора в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах определена растворимость BCl_3 в расплаве $CsCl$, которая достигает $1.74 \cdot 10^{-1}$ мол.% при 973 К; рассчитаны термодинамические функции BCl_3 в $CsCl$, измерены равновесные потенциалы бора и приведены уравнения для них.³² В хлоридно-фторидных электролитах равновесные потенциалы бора смещаются в электроотрицательную сторону, что свидетельствует о снижении активности ионов бора во фторидных комплексах по сравнению с их активностью в хлоридных комплексах.^{31, 32, 34} Расчет средних чисел ионов фтора (три или четыре) в комплексных ионах по методике, предложенной в работе³¹, косвенно свидетельствует о том, что в изученном температурном диапазоне в хлоридно-фторидных расплавах большинство ионов бора находится в составе групп $[BF_4]^-$ и $[BF_3Cl]^-$. Автор работы³², основываясь на результатах вольтамперных измерений, пришел к выводу об одностадийном механизме электровосстановления бора в хлоридно-фторидном электролите, в то время как авторы статьи⁴¹ обнаружили стадию перезаряда $B^{3+} \rightarrow B^+$ и последующий разряд B^+ на катоде до элементного бора.

При низких плотностях тока лимитирующей стадией процесса электровыделения бора является скорость переноса заряда, а при высоких — диффузия бора из глубины расплава к поверхности. Это явление характерно как для хлоридных, так и для хлоридно-фторидных расплавов. Несколько иного взгляда на кинетику электровосстановления бора придерживаются авторы исследования³⁹, утверждающие, что скорость этого процесса в широком диапазоне скоростей поляризации лимитируется массопереносом, а собственно электрохимическая стадия имеет необратимый характер.

Изучение кривых включения (потенциал–время) при различных плотностях поляризующего тока показало,³² что в исследованных расплавах восстановление бора не тормозится ни гомогенной химической реакцией (например, диссоциацией комплексов $[BF_4]^-$ или $[BCl_4]^-$), ни хемосорбцией электроактивных частиц на поверхности электрода. Зависимости $\lg D - I/T$ (D — коэффициент диффузии бора, рассчи-

таный на основании результатов хронопотенциметрических измерений по уравнению Санда, I — плотность тока, T — температура) в интервале температур 932–1123 К линейные, расчет энергии активации дает величину 35.5 ± 2.3 кДж·моль⁻¹ (см.^{31,32}). Однако в работе⁴¹ утверждается, что электрохимически активные частицы в хлоридно-фторидном расплаве (преимущественно молекулярный фторид бора) образуются в результате диссоциации комплексов бора, сопряженной с обменными гомогенными реакциями между исходными комплексами и электролитом.

Изучение растворимости и кинетики электровосстановления BF_3 в расплаве KCl-NaCl при 973 К в интервале давления BF_3 $(1.01-5.05) \cdot 10^5$ Па показало наличие двух видов электроактивных частиц.⁴⁴ Это обуславливает появление на вольтамперограммах двух волн, высоты которых растут пропорционально повышению давления. По мнению автора, первая волна формируется в результате двухэлектронного перехода с участием BF_3 , при потенциалах второй волны происходит восстановление продукта первой стадии с участием в катодном процессе смешанного хлоридно-фторидного комплекса $[\text{BCl}_x\text{F}_3]^{x-}$.

Таким образом, несмотря на значительное число работ по изучению электрохимических свойств бора, к настоящему времени отсутствуют четкие представления о механизме и кинетике его электровосстановления из галогенидных электролитов.

IV. Способы получения диборида титана. Высокотемпературный электрохимический синтез

В работе²³ предлагается следующая классификация основных методов получения тугоплавких соединений: 1) прямой синтез из элементов, 2) синтез из растворов в расплавах, 3) металлотермическое восстановление оксидов металлов, 4) восстановление оксидов и других соединений неметаллами и их соединениями, 5) газофазный синтез, 6) электролиз расплавов солей. Эту классификацию можно отнести и к методам получения диборида титана.

Прямой синтез из элементов основан на взаимодействии металла (титана) и неметалла (бора), которое может осуществляться (при различном фазовом состоянии элементов) сплавлением, спеканием или горячим прессованием. В соответствии с этим одни исследователи предлагают проводить синтез, нагревая образцы чистого титана в амфорном боре при 1273 К и остаточном давлении 0.133 Па в течение 5 ч, а другие — нагревая смеси порошков титана и бора электрическим разрядом.⁴⁷ К достоинствам метода следует отнести возможность получения больших количеств продукта, проведения горячего прессования продукта для изготовления нужных изделий, простоту аппаратуры и сравнительно короткое время синтеза. Недостатками прямого синтеза являются трудность получения боридов точного состава и высокая температура процесса.

Метод синтеза из растворов в расплавах основан на взаимодействии атомов переходных металлов и неметаллов или молекул их соединений, находящихся в солевых или металлических расплавах. Примером может служить синтез боридов титана в расплаве железа при температурах 1673–2273 К. Этот метод позволяет получить чистые, легированные и сложные (смешанные) соединения, а также возвращать в процесс металлы-растворители; он отличается сравнительной простотой. Недостатки метода — малый выход и высокая стоимость производства, обусловленная большим расходом солей и металлов-растворителей, возможность загрязнения продуктов синтеза растворителем, необходимость интенсивного перемешивания растворов в расплавах для получения гомогенных соединений и высокая температура процесса.

Метод металлотермического восстановления оксидов заключается в восстановлении оксидов титана и бора металлом-восстановителем (в присутствии выделяющих кислород соединений) с образованием боридов при температурах 2273–3273 К в течение 2–3 мин. Из всех методов синтеза этот метод самый простой. Однако широкого распространения он не получил из-за низкого качества и неоднородности состава продуктов синтеза, а также трудности их отделения от шлаков.

В основе четвертого метода лежат процессы восстановления оксидов и других соединений неметаллами и их соединениями. Например, можно получать TiB_2 взаимодействием BCl_3 с высокодисперсным титаном при 873–1373 К. К достоинствам метода можно отнести возможность получения больших количеств продукта и использование для синтеза оксидов и других доступных соединений титана и бора; основной недостаток — загрязнение продуктов синтеза оксидами металлов и неметаллов.

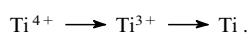
Газофазный синтез включает стадии разложения химических соединений и последующее взаимодействие их составных частей (как ионов и радикалов, так и атомов и молекул, до которых они восстанавливаются), находящихся в газобразном (парообразном) состоянии, с образованием тугоплавких соединений. В работе⁴⁷ описан способ получения диборида титана восстановлением парогазовой смеси, состоящей из TiCl_3 и BCl_3 , водородом при температурах 1273–3773 К и давлении 1–3 атм. Основные достоинства метода — возможность получения монокристаллов и покрытий на различных материалах; недостатки — неоднородность фазового состава и невысокий выход продуктов синтеза, сложность аппаратуры и протекающих процессов.

Одним из наиболее перспективных методов получения тугоплавких соединений можно считать высокотемпературный электрохимический синтез расплавленных солей. Преимущества этого метода: сравнительная простота аппаратуры для синтеза, доступность исходных веществ, возможность получения простых и сложных композиционных покрытий из тугоплавких соединений, относительно низкая температура процесса, а также возможность управления морфологией и составом катодного осадка в результате изменения параметров электролиза. Теоретические основы этого метода подробно изложены в статье⁴⁸, а примеры практической реализации — в обзорах^{49,50}.

В зависимости от природы применяемого электролита возможны два варианта электрохимического синтеза диборида титана — из кислородсодержащих и из галогенидных систем.⁵¹ Для реализации первого варианта используют главным образом системы на основе боратов щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся способом насыщения расплава компонентами синтеза. Можно вводить в расплав бор в виде B_2O_3 , а титан — в виде TiO_2 , и поддерживать концентрацию титана в электролите за счет анодного растворения металлического титана.⁵¹ Однако при кажущихся преимуществах синтез с использованием кислородсодержащих систем имеет существенные недостатки, а именно — высокую температуру процесса (> 1023 К) и невозможность получения чистого продукта (свободного от кислорода).

При реализации второго варианта используются как чисто фторидные электролиты, например F/Li , Na , K , LiF-KF , Li , Rb , Cs/F , криолит, так и хлоридно-фторидные. Источниками титана и бора являются либо фториды титана и бора, либо растворимые аноды из бора, карбидов титана и бора, диборида титана. Наибольший интерес представляет использование смешанных хлоридно-фторидных электролитов с минимально возможным содержанием фтора. В этом случае снижается агрессивность расплава, уменьшается его стоимость, а при использовании нерастворимого анода может быть исключен процесс образования фторуглеродов и упрощена стадия гидрообработки катодных осадков.

Авторы исследований^{52,53} изучили механизм катодного процесса при электрохимическом синтезе диборида титана в расплаве LiF–KF. В качестве источников титана и бора они использовали гексафтортитанат и фторборат калия. Установлено, что восстановление Ti^{4+} в системе LiF–KF– K_2TiF_6 – KBF_4 протекает в две стадии



Следующим этапом является восстановление комплексов бора до элементарного бора, который реагирует с восстановленным титаном с образованием диборида титана. При этом наблюдается деполяризация электрода, обусловленная, по мнению авторов, высоким отрицательным значением энергии Гиббса при образовании TiB_2 .

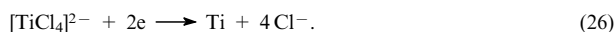
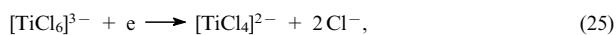
Таким образом, анализ работ, посвященных методам электрохимического синтеза диборида титана, показывает, что большинство из них носит прикладной характер. Имеющаяся в литературе информация недостаточна для объяснения механизма синтеза, поэтому необходимо более глубокое изучение данного процесса.

V. Электрохимические свойства и стабильность галогенидных систем, содержащих титан в различных состояниях окисления и бор

1. Исследование электрохимических свойств и стабильности титаносодержащих систем

Эксперименты по изучению стабильности галогенидных систем, содержащих титан в различных состояниях окисления и бор, электрохимического синтеза TiB_2 и его интерметаллидов осуществлялись в нейтральной по отношению к исследуемым расплавам атмосфере аргона.

На вольтамперограммах, характеризующих электровосстановление Ti^{3+} при скоростях поляризации $> 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 1), наблюдались две устойчивые волны с четко выраженными пиковыми токами. Волны обусловлены процессами перезаряда и разряда ионов титана



Для подтверждения того, что при потенциалах второй волны происходит восстановление комплексов титана до металла, проводили потенциостатический электролиз при этих потенциалах. Идентификация продуктов электролиза

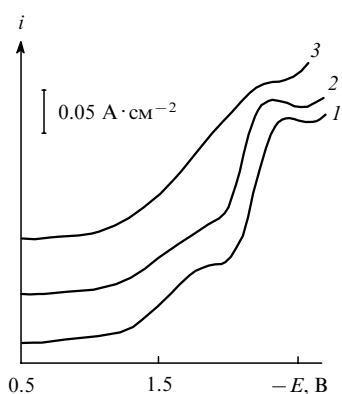


Рис. 1. Вольтамперограммы электровосстановления ионов Ti^{3+} в расплаве KCl–NaCl– $TiCl_3$. $T = 1000 \text{ К}$, $[TiCl_3] = 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$, электрод сравнения — хлорный; скорость поляризации, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — 1.0; 2 — 0.1; 3 — 0.05.

методом рентгенофазового анализа показала наличие на катоде металлического титана.

При скоростях развертки потенциала $< 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ пиковый ток процесса (25) становится слабовыраженным, а при скоростях поляризации $< 0.05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ волны процессов (25) и (26) сливаются. В результате этого суммарный процесс представляется одностадийным (см. рис. 1, кривая 3). По всей вероятности, это послужило причиной разногласий по вопросу о стадийности восстановления Ti^{3+} (см.^{47,51}), так как исследования проводились в основном при скоростях поляризации, близких к стационарным (не более $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$).

Анализ вольтамперограмм типа представленных на рис. 2 показал, что при высоких скоростях поляризации процессы (25) и (26) не осложнены никакими дополнительными реакциями и в исследованной области концентраций $TiCl_3$ (до 10 мас.%) полностью подчиняются закону Фарадея. Это подтверждает и линейный характер зависимости пиковых токов от концентрации $TiCl_3$.

Зависимость потенциала пика от скорости поляризации, а также значение коэффициента переноса α , равное 0.45, свидетельствуют о том, что стадия переноса заряда в процессе перезаряда (25) при высоких скоростях поляризации замедлена. Коэффициент диффузии равен $(3.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Аномальное увеличение отношения $i_p/V^{1/2}$ при $V < 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. рис. 2), очевидно, обусловлено тем, что процесс перезаряда осложнен каталитической реакцией, т.е. в ходе электровосстановления происходит регенерация электрохимически активных частиц. Таким процессом может быть диспропорционирование образующегося двухвалентного титана. Для окислительно-восстановительных процессов, не осложненных каталитическими реакциями, отношение значений пиковых токов волн при прямой (катодной) и обратной (анодной) съемках вольтамперограмм должно быть равно единице. Если это отношение больше единицы, то продукт электровосстановления вступает в последующую химическую реакцию, которая в случае диспропорционирования вызывает увеличение тока и соответствующее изменение $i_p/V^{1/2}$. Изучение циклических вольтамперограмм процесса (25) подтвердило⁵⁴ диспропорционирование двухвалентного титана в приэлектродном слое



Минимальное время жизни частиц двухвалентного титана составляет 0.08–0.8 с при изменении концентрации $TiCl_3$ от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно, константа скорости диспропорционирования равна $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$.

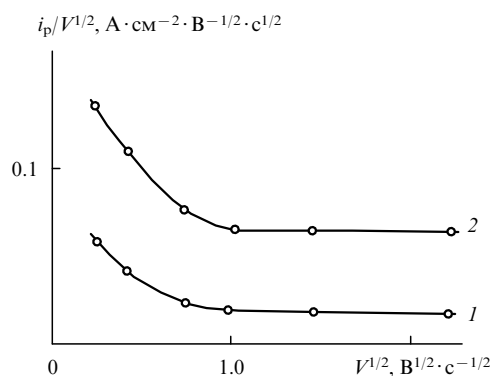
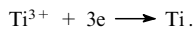


Рис. 2. Зависимость $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ (i_p — ток пика, V — скорость поляризации) процессов (25) (1) и (26) (2) в расплаве KCl–NaCl– $TiCl_3$. $T = 1000 \text{ К}$, $[TiCl_3] = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$.

Способы управления процессом электровосстановления путем изменения кислотно-основных свойств среды рассмотрены в исследованиях^{53–57} на примере кислородсодержащих комплексных ионов. Согласно идее этих работ, электрохимическая активность кислородсодержащих анионов обусловлена специфическим для расплавленных солей механизмом образования электрохимически активных частиц, а именно кислотно-основным взаимодействием в расплаве. Образование электрохимически активных частиц и их взаимодействие в приэлектродном слое протекают с ограниченной скоростью, так как они связаны с перестройкой структуры реагирующих частиц. Таким образом, изменяя кислотно-основные свойства среды, можно оказывать соответствующее влияние на механизм и скорость процесса.

Исключить реакции диспропорционирования в результате изменения механизма процесса можно двумя способами: введением катионов, обладающих либо большей, чем калий и натрий, поляризующей силой, либо более сильными основными свойствами, чем анион хлора. В первом случае уменьшается кислотность расплава, а во втором — усиливается основность электролита (например, при введении фторида натрия).

В статье⁵⁸ исследован механизм катодного процесса при электровосстановлении трихлорида титана в хлоридных расплавах с различным катионным составом. Показано, что восстановление титана в расплаве хлорида цезия происходит через стадию перезаряда (25), но в эвтектическом расплаве LiCl–KCl при снижении температуры до 673 К трехвалентный титан разряжается до металла в одну стадию



Однако использование системы LiCl–KCl для синтеза дихлорида титана невозможно в связи с тем, что минимальная температура начала электрохимического синтеза значительно превышает 673 К и составляет 843 К.

Авторы работы⁵⁹ установили, что при введении в электролит ионов фтора последние замещают хлор в комплексных группировках титана, вследствие чего механизм процесса электровосстановления становится одностадийным.

Чтобы определить возможности синтеза дихлорида титана из хлоридно-фторидных электролитов, важно изучить влияние ионов фтора, в частности мольного отношения $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{F}^-]$, на механизм электроосаждения и форму частиц титана в расплаве. Также важен поиск оптимального состава электролита,⁶⁰ в котором, с одной стороны, не протекают реакции диспропорционирования, а с другой — не образуются низшие фториды титана, нерастворимые в расплаве.

Электровосстановление трехвалентного титана в хлоридном расплаве, как показано выше, включает стадию перезаряда до двухвалентного состояния. Введение в хлоридный расплав ионов фтора в отношении $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{F}^-] > 1:2$ приводит к уменьшению значения пикового тока волны перезаряда пропорционально содержанию иона фтора в электролите. При этом по мере уменьшения тока волны перезаряда происходит пропорциональное возрастание пикового тока волны разряда $\text{Ti}^{2+} \longrightarrow \text{Ti}$. При достижении мольного отношения $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{F}^-] = 1:2$ волна перезаряда на вольтамперограмме не наблюдается и процесс разряда комплексных ионов титана становится одностадийным (рис. 3). Одновременно с изменением механизма процесса происходит смещение потенциалов волн в сторону более отрицательных значений. Экспериментальные данные позволяют считать, что при изменении анионного состава расплава в результате введения в него ионов фтора образуются смешанные хлоридно-фторидные комплексы. Замена иона хлора в комплексе $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ (в виде которого TiCl_3 существует в расплаве KCl–NaCl) на меньший по размеру ион фтора приводит к упрочнению этого комплекса и изменению механизма его восстановления. Учитывая, что изменение механизма процесса происходит при отношении $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{F}^-] =$

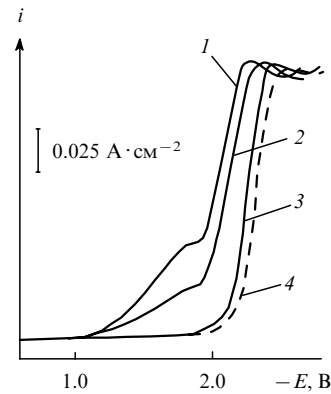
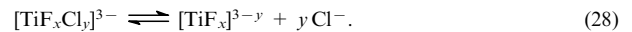


Рис. 3. Вольтамперограммы электровосстановления ионов титана в расплаве KCl–NaCl–NaF–TiCl₃ при мольном отношении $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{F}^-]$, равном 1:0 (1), 1:1 (2), 1:2 (3), < 1:2 (4). $T = 1000 \text{ K}$, скорость поляризации — $1.0 \text{ V} \cdot \text{c}^{-1}$, $[\text{Ti}^{3+}] = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$, электрод сравнения — хлорный.

= 1:2, можно предположить, что образующаяся комплексная группировка титана имеет состав $[\text{TiF}_2\text{Cl}_4]^{3-}$.

Хлоридно-фторидные комплексы титана находятся в равновесии с компонентами расплава, описываемом в общем виде уравнением

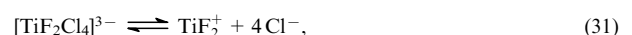
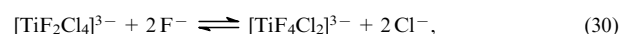
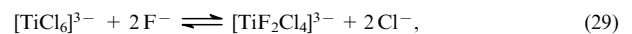


Электровосстановлению подвергаются диссоциированные частицы $[\text{TiF}_x]^{3-y}$, концентрация которых меньше общей концентрации титана в электролите.

Зависимость потенциала пика волны восстановления от скорости поляризации в широком диапазоне скоростей развертки потенциала, а также значение $\alpha n = 1.0 \pm 0.05$, найденное по уравнению Мацуды–Аябе, позволяют считать, что стадия переноса заряда является замедленной.

Коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению Делахае с использованием значений пиковых токов, отвечающих общей концентрации титана в расплаве, имеет значение $(3.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Заниженное значение коэффициента диффузии $(0.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, найденное при использовании токов, соответствующих высоким скоростям поляризации, подтверждает предположение о том, что в этих условиях концентрация электроактивных частиц не соответствует общей концентрации титана в расплаве.

Число лигандов, присоединяющихся к исходной частице $[\text{TiF}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ в процессе титрования расплава ионом фтора, определенное по наклону прямой, построенной в координатах смещение пика волны–концентрация деполаризатора $(\Delta E - \ln c_{\text{F}^-})$ (рис. 4), равно двум. Учитывая формулу исходной частицы, титансодержащий комплекс в объеме расплава с избытком ионов фтора должен иметь состав $[\text{TiF}_4\text{Cl}_2]^{3-}$. Схема образования и разряда электроактивных комплексов титана при этом будет следующей:



Таким образом, при электровосстановлении трехвалентного титана в хлоридном расплаве в приэлектродном слое происходит диспропорционирование двухвалентного титана. В хлоридном расплаве процесс перезаряда $\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$ является каталитическим, а стадия переноса заряда — замедлена в широком диапазоне скоростей поляризации. Стабилизация системы KCl–NaCl–TiCl₃ может быть достигнута

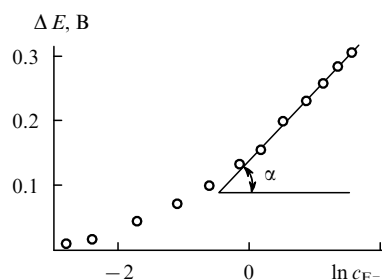


Рис. 4. Иллюстрация к расчету координационного числа титана в комплексах, находящихся в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{TiCl}_3$.

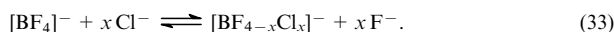
путем изменения кислотно-основных свойств расплава за счет введения в хлоридный электролит ионов фтора и образования смешанных хлоридно-фторидных комплексов титана типа $[\text{TiF}_2\text{Cl}_4]^{3-}$. Восстановление этих комплексов при мольном отношении $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{F}^-] < 1:2$ происходит в одну стадию с переносом трех электронов.

2. Исследование электрохимических свойств и стабильности борсодержащих систем

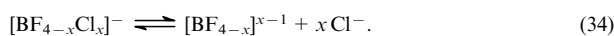
Для реализации высокотемпературного электрохимического синтеза диборида титана необходимо, чтобы потенциалы выделения компонентов, используемых в синтезе, были близки. В связи с этим актуальны исследования электрохимических свойств и стабильности борсодержащих хлоридно-фторидных расплавов. Анализ литературных данных показывает, что несмотря на значительное число работ, посвященных изучению процесса электровосстановления комплексов бора, к настоящему времени нет четких представлений о механизме электровосстановления, составе и форме существования бора в хлоридно-фторидных расплавах.

На вольтамперограммах электровосстановления бора в области потенциалов от -2.35 до -2.7 В наблюдалась одна волна с четко выраженным пиковым током (рис. 5). Дальнейшая поляризация приводила к увеличению тока, обусловленному разрядом ионов щелочного металла. Продуктом потенциостатического электролиза при потенциалах волны восстановления является элементарный бор. Зависимость потенциала пика волны процесса электровосстановления комплексов бора от скорости поляризации, значительная разность потенциалов пиков волн при прямой и обратной съемке вольтамперограмм, а также значения $\alpha n = 0.96-1.08$ для трехэлектронного процесса, рассчитанные по уравнению Мацуды-Аябе, дают основание сделать следующий вывод. В диапазоне скоростей поляризации от 0.1 до $20.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ процесс разряда комплексов бора протекает необратимо, т.е. контролируется скоростью переноса заряда.⁶¹

Ионы $[\text{BF}_4]^-$, введенные в хлоридный расплав, вступают в обменную реакцию с анионами хлора и образуют смешанные хлоридно-фторидные комплексы



Нестойкие комплексы бора подвергаются термической диссоциации, схему которой в общем виде можно представить следующим образом:



Электровосстановлению подвергаются частицы, образующиеся в результате диссоциации исходных комплексов, концентрация которых в объеме расплава мала по сравнению с общей концентрацией ионов бора в электролите. Таким образом, в расплаве одновременно находятся два вида частиц — исходные комплексы $[\text{BF}_{4-x}\text{Cl}_x]^-$ и электрохимически активные частицы $[\text{BF}_{4-x}]^{x-1}$. В результате разряда комплексов бора происходит обеднение приэлектродного

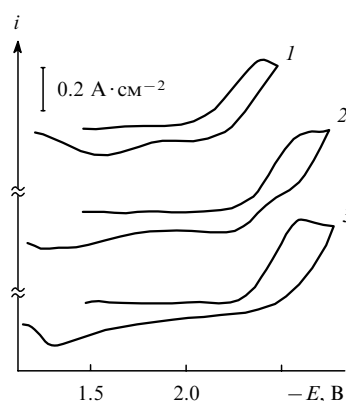


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы процесса $\text{B}^{3+} \rightarrow \text{B}$, протекающего в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{NaBF}_4$ (относительно хлорного электрода сравнения). $[\text{B}^{3+}]:[\text{F}^-]: 1-1:0, 2-1:7, 3-1:14$.

слоя комплексами $[\text{BF}_{4-x}\text{Cl}_x]^-$, что приводит к смещению равновесия диссоциации в сторону образования электрохимически активных частиц. Анализ зависимости $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ показывает,⁶² что уменьшение скорости развертки потенциала снижает влияние диссоциации на электровосстановление комплексов бора. Экстраполяция зависимости $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ на ось $i_p/V^{1/2}$ возможна, если величина пикового тока волны соответствует общей концентрации бора в расплаве. Линейный характер зависимости пиковых токов от концентрации бора в расплаве указывает на отсутствие в этих условиях тормозящего влияния предшествующей химической реакции. Коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению Делакса с использованием значений пиковых токов, отвечающих общей концентрации бора в расплаве, равен $(3.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

При термической диссоциации фторборатов щелочных металлов при введении их в хлоридный расплав образуются летучие фториды бора, характеризующиеся низкой растворимостью в расплаве и переходящие в газовую фазу. Это приводит к снижению концентрации электрохимически активных частиц и, соответственно, к уменьшению скорости электровосстановления бора.⁶³ Неконтролируемое изменение концентрации одного из компонентов затрудняет выбор условий для осуществления электрохимического синтеза диборида титана. Поэтому необходимо найти способ стабилизации хлоридного расплава, содержащего фторборат щелочного металла. В работах^{61,62} показано, что введение NaF в расплав $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaBF}_4$ вызывает смещение потенциала пика волны, соответствующей разряду смешанных хлоридно-фторидных комплексов бора в результате замены в них ионов хлора на фтор. При отношении $[\text{B}^{3+}]:[\text{F}^-] \geq 1:2$ происходит стабилизация расплава за счет образования хлоридо-фторидных комплексов бора и скорость восстановления бора перестает зависеть от времени. Представляет интерес определение состава борсодержащих комплексов в исходном хлоридном расплаве и комплексов, образующихся в результате титрования расплава ионами фтора.

Для расчета координационного числа атома бора в хлоридно-фторидном комплексе использовали методику, учитывающую зависимость смещения потенциала пика волны восстановления комплексов бора от концентрации свободного лиганда в расплаве. Концентрацию свободного лиганда в первом приближении принимали равной общей концентрации введенного в расплав фтора. Координационное число, определенное по наклону прямой, построенной в координатах $\Delta E - \ln c_{\text{F}^-}$ (рис. 6), равно единице, т.е. в процессе титрования расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaBF}_4$ ионами фтора к исходной частице присоединяется один ион фтора. Следова-

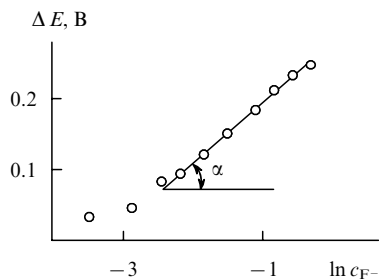
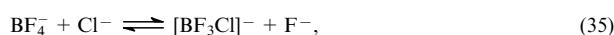


Рис. 6. Иллюстрация к расчету координационного числа бора в комплексах, находящихся в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{NaBF}_4$.

тельно, смешанный хлоридно-фторидный комплекс бора в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}$ имеет состав $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$, а частица, находящаяся в расплаве, содержащем избыток ионов фтора, — BF_4^- . Введение в расчеты поправки на концентрацию связанного лиганда, определяемую молярным отношением $[\text{B}^{3+}]:[\text{F}^-] = 1:1$, результаты не изменило.

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что процессы образования смешанных хлоридно-фторидных комплексов бора будут следующими:

в отсутствие избытка ионов фтора в расплаве



в присутствии избытка ионов фтора в расплаве



VI. Электрохимический синтез диборида титана и его интерметаллидов в хлоридно-фторидном расплаве

1. Совместное электровосстановление титана и бора в хлоридно-фторидном расплаве и электроосаждение порошков диборида титана

В работе⁶⁴ показано, что введение в расплав $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{KBF}_4$ трихлорида титана в количестве, близком к половинной концентрации тетрафторбората калия, приводит к резкому увеличению тока в области потенциалов на 0.25 В положительнее потенциала восстановления комплексов титана. При этом появляется волна с более крутым подъемом, чем волны разряда комплексных ионов титана и бора. На вольтамперограммах такая волна существует в широких интервалах скоростей поляризации и концентраций TiCl_3 и MBF_4 (рис. 7). Если отношение $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{B}^{3+}] = 1:2$ не соблюдается, то после электровосстановления TiB_2 (перед разрядом щелочного металла) происходит разряд избыточного (по сравнению с данным отношением) компонента (титана или бора); для отношения $< 1:2$ соответствующая волна наблюдалась при менее отрицательных потенциалах, чем для отношения $> 1:2$. На циклических вольтамперограммах (обратная съемка) в случае $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{B}^{3+}] = 1:2$ отмечен один пик, для $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{B}^{3+}] \neq 1:2$ — не менее двух пиков. Идентификация продуктов потенциостатического электролиза показала, что при потенциалах первой катодной волны продукт электролиза представляет собой диборид титана, а при потенциалах второй катодной волны — диборид титана и избыточный против отношения $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{B}^{3+}] = 1:2$ компонент (титан или бор).

Образование диборида титана сопровождается выделением значительного количества энергии, поэтому его синтез протекает в области потенциалов, более положительных, чем потенциалы восстановления компонентов синтеза в отдель-

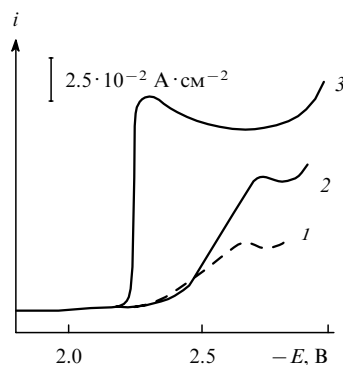


Рис. 7. Вольтамперограммы различных процессов ($T = 1000 \text{ K}$, скорость поляризации — $1.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, электрод сравнения — хлорный). 1 — электровосстановление титана из расплава $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaF}$, содержащего $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} \text{ TiCl}_3$; 2 — электровосстановление бора из расплава $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaF}$, содержащего $8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} \text{ NaBF}_4$; 3 — электрохимический синтез диборида титана из расплава $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaF}-\text{TiCl}_3-\text{NaBF}_4$ ($[\text{Ti}] + [\text{B}] = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$).

ности. При этом деполяризация составляет 0.15–0.3 В (по отношению к исходным компонентам) в зависимости от состава электролита. Сравнение зависимостей $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ для процессов совместного электровосстановления титана и бора и отдельных компонентов синтеза показывает, что при высоких скоростях поляризации пиковый ток волны синтеза значительно меньше суммы парциальных токов разряда комплексов титана и бора. Данный факт свидетельствует о торможении процесса, вызванном предшествующей химической реакцией, причем торможение тем сильнее, чем выше скорость поляризации (рис. 8). Это объясняется тем, что находящиеся в расплаве комплексные ионы титана и бора образуют смешанные комплексы типа $[\text{B}_2\text{TiF}_x\text{Cl}_y]$.⁶⁵ Отсутствие горизонтального участка на зависимости $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ (как и на зависимостях парциальных токов титана и бора), обусловленного потоком электрохимически активных частиц из объема расплава, согласно диагностическим электрохимическим критериям дает основание считать, что время жизни образующихся частиц мало по сравнению со временем жизни частиц, образуемых титаном и бором в соответствующих системах. Снижение скорости поляризации приводит к уменьшению влияния реакции образования совместных комплексов. Экстраполяция этой зависимости на

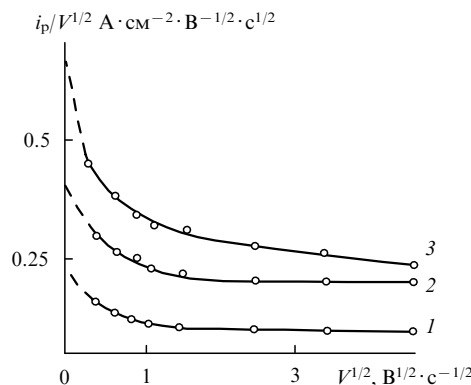
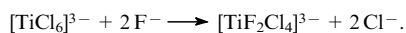


Рис. 8. Зависимость $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ для различных процессов. 1 — электровосстановление комплексов титана, $[\text{Ti}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$; 2 — электровосстановление комплексов бора, $[\text{B}] = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$; 3 — электрохимический синтез диборида титана, $[\text{Ti}] + [\text{B}] = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$, $[\text{Ti}^{3+}]:[\text{B}^{3+}] = 1:2$.

ось скоростей по величине предельного тока дает значение тока, отвечающее общей концентрации титана и бора в расплаве.

При введении в хлоридный расплав, содержащий ионы $[\text{TiCl}_6]^{3-}$, бора в форме BF_4^- протекает обменная реакция (35). Освободившийся при этом ион фтора присоединяется к комплексу титана



В отсутствие избытка ионов фтора в расплаве состав совместного комплекса выражается формулой $[\text{B}_2\text{TiF}_8\text{Cl}_4]^{3-}$. Волна совместного электровосстановления (синтеза) при этом растянута по оси потенциалов; ширина пика достигает 0.5 В, а разность потенциалов пика волн при прямой и обратной съемках вольтамперограмм — 1.0 В. Введение ионов фтора в расплав приводит к уменьшению ширины волны и смещению ее в отрицательную область, одновременно уменьшается разность потенциалов пиков катодной и анодной волн. При молярном отношении $([\text{Ti}^{3+}] + [\text{B}^{3+}] : [\text{F}^-]) \geq 1 : 15$ ширина волны и разность потенциалов пика практически не меняются.

Смещение потенциалов пиков волн синтеза в отрицательную сторону происходит вследствие образования более прочных комплексов в результате присоединения к исходной комплексной группировке введенных в расплав ионов фтора



Независимость потенциала пика и потенциала полупика волн синтеза от скорости поляризации, а также S-образный вид вольтамперограмм позволяют сделать вывод об обратимом характере стадии переноса заряда при скоростях поляризации $< 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Число электронов, принимающих участие в элементарном электрохимическом акте, рассчитанное по уравнению Мацуды–Аябе, равно 9. Это означает, что разряд образующихся совместных комплексов при скорости поляризации $< 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ протекает с одновременным переносом девяти электронов без кинетических ограничений. Исследования электрохимического поведения электрода из диборида титана в хлоридно-фторидном расплаве показали отсутствие равновесия между ним и расплавом и обратимость собственно электрохимической стадии. При растворении диборида титана возникают ограничения, связанные с химическим взаимодействием на границе электрод–расплав.

Как указывалось выше, стадии переноса заряда при разряде комплексов титана и бора в отдельности замедлены, а электрохимическая стадия синтеза диборида титана протекает обратимо. Это подтверждает предположение о химическом взаимодействии комплексов в объеме расплава с образованием электрохимически активных частиц, разряд которых протекает обратимо.

Расчет координационного числа смешанного комплекса титана и бора показывает, что в процессе титрования расплава ионами фтора к исходной частице $[\text{TiB}_2\text{F}_8\text{Cl}_4]^{3-}$ присоединяются четыре иона фтора, ее состав выражается формулой $[\text{TiB}_2\text{F}_{12}]^{3-}$.

На основе хроновольтамперометрических измерений^{72,73} установлено, что для обеспечения устойчивого разряда совместных комплексов титана и бора необходимо поддержание в расплаве молярного отношения $([\text{Ti}^{3+}] + [\text{B}^{3+}] : [\text{F}^-]) = 1 : 4$ (при $[\text{Ti}^{3+}] : [\text{B}^{3+}] = 1 : 2$).

Полученные результаты были взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза диборида титана. Изучено влияние температуры, плотности тока, концентраций компонентов синтеза на состав и свойства получаемого продукта. Одно из основных условий реализации процесса — соблюдение молярного отношения $[\text{Ti}^{3+}] : [\text{B}^{3+}] = 1 : 2$ в расплаве. В этом случае на катоде в широком интервале плотностей тока осаждается однородная фаза диборида титана. Не-

соблюдение условия приводит к образованию на катоде при относительно низких плотностях тока (до $0.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) диборида титана, а при высоких — диборида титана и избыточного по сравнению с указанным соотношением компонента. Суммарная концентрация титана и бора в электролите в интервале 0.6–30 мол.% не оказывает существенного влияния на состав продукта и технико-экономические показатели процесса. Уменьшение суммарной концентрации < 0.6 мол.% нецелесообразно по технологическим причинам (частая корректировка ванны, низкие плотности тока и производительность), а увеличение концентрации > 30 мол.% приводит к возрастанию потерь бора в результате термической диссоциации тетрафторбората калия, повышению агрессивности расплава, затруднениям при отмывке катодного осадка.

Температурный порог начала электрохимического синтеза диборида титана в изучаемой системе — 873–893 К.⁶⁶ Интервал оптимальных для проведения синтеза температур 963–1123 К. Повышение температуры сверх 1123 К нецелесообразно из-за снижения термической стабильности ванны и ухудшения условий формирования металлосолевого осадка. В интервале температур 963–1123 К получают высокодисперсные порошки диборида титана с удельной поверхностью до $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Дисперсные порошки диборида титана получены с использованием электролита $\text{KCl} - \text{NaCl} - 30 \text{ мол.} \% \text{ NaF} - 5 \text{ мол.} \% \text{ TiCl}_3 - 10 \text{ мол.} \% \text{ KBF}_4$ при плотностях тока от 0.5 до $1.6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и температуре 1023 К. Дисперсность порошков возрастала с увеличением плотности тока: при плотности тока $< 0.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ образуются дендриты, а при плотности тока $> 1.6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ на катоде осаждаются диборид титана и щелочной металл.

2. Совместное электровосстановление титана, никеля, кобальта, железа и электроосаждение интерметаллидов титана

При электролизе расплавов, содержащих одновременно хлориды титана и железа (никеля, кобальта), на катоде образуются порошкообразные интерметаллические соединения (ИМС) на основе титана — TiFe , TiFe_2 , Ti_2Ni , TiNi_3 , TiCo .^{67–69} Способы управления процессами образования ИМС исследованы с учетом предложенных механизмов высокотемпературного электрохимического синтеза.

В работе⁶⁷ методом линейной хроновольтамперометрии с циклической разверткой потенциала по трехэлектродной схеме изучено электрохимическое поведение хлоридов титана и железа, находящихся в расплаве. Зависимость предельного тока от концентрации в данном случае была нелинейной (в отличие от такой зависимости для простых обратимых или необратимых процессов). Постоянство высоты волны синтеза при увеличении скорости развертки потенциала выше $0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ свидетельствует о тормозящем влиянии предшествующей химической реакции. Нечеткость волны пика также подтверждает сопряженность химической и электрохимической стадий.⁷⁰ Авторы статьи⁶⁷ отмечают смещение в отрицательную сторону потенциалов катодного тока и возрастание разности потенциалов пиков и полупиков катодного тока с ростом скорости развертки. Для химических реакций первого порядка с учетом сказанного можно выделить две стадии высокотемпературного электрохимического синтеза.

1. Химическая реакция и установление равновесия



где $z = 3x + 2y$, смещающегося в сторону образования гетероядерного комплекса $[\text{Ti}_x\text{Fe}_y]^{z+}$; теплота образования соответствующего интерметаллического соединения увеличивается.

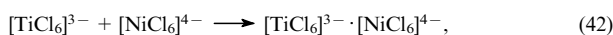
2. Электрохимическое восстановление гетероядерного комплексного катиона при достижении потенциала разряда



Анализ значений коэффициентов диффузии показывает, что числа зарядов 3 и 4 предпочтительны для комплексных ИМС (конкретное число зависит от вида соединения). Поэтому формулы хлоридных комплексов интерметаллидов, разряжающихся на катоде, будут $[\text{TiFe}_2]\text{Cl}_3$ и $[\text{TiFe}]\text{Cl}_3$.

Серия экспериментов по изучению влияния концентрации титана на потенциал пика разряда никеля проведена авторами статьи⁶⁸. Титан формально рассматривался как «квазилиганд», хотя согласно представлениям координационной химии расплавов⁷¹ он входит в состав ядра гетероядерного комплекса $[\text{Ti}_x\text{Ni}_y]^{n+}$. Зависимость разности потенциалов пика восстановления никеля ΔE_{pNi} в присутствии TiCl_3 и без него от натурального логарифма отношения концентраций TiCl_3 и NiCl_2 имеет три линейных участка с разными углами наклона и горизонтальный участок при больших избытках титана (рис. 9). Формальные координационные числа никеля по титану (число атомов никеля на один атом титана в комплексе), определенные по углу наклона линейных участков, составляют 0.4, 0.95 и 1.78. Они близки к теоретическим значениям 0.33, 1.0 и 2.0, характеризующим гетероядерные комплексы состава $[\text{TiNi}_3]^{n+}$, $[\text{TiNi}]^{n+}$, $[\text{Ti}_2\text{Ni}]^{n+}$. Предположения о существовании таких комплексов авторы работы⁶⁸ подтвердили дифрактометрическим анализом продуктов электролиза при потенциале промежуточной волны синтеза: помимо никеля порошок содержал интерметаллиды TiNi_3 , TiNi и Ti_2Ni .

Взаимодействие NiCl_2 и TiCl_3 представляется следующим образом. Согласно данным спектроскопических измерений⁷² катионы Ni^{2+} и Ti^{3+} образуют с анионами хлора октаэдрические комплексы типа $[\text{NiCl}_6]^{4-}$ и $[\text{TiCl}_6]^{3-}$. Очевидно, при небольших концентрациях титана ($5 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot см $^{-3}$) и отношении $[\text{Ti}]:[\text{Ni}] = 1:1$ существуют только эти комплексы никеля и титана. Появление при увеличении концентрации титана волны разряда интерметаллического соединения $[\text{Ti}_x\text{Ni}_y]^{n+}$, находящейся между волнами разряда титана и никеля, свидетельствует⁶⁸ о взаимодействии двух частиц, приводящем к образованию гетероядерных комплексов по реакциям



В случае 25-кратного (и более) избытка титана по отношению к никелю потенциал разряда никеля не смещается в отрицательную сторону. По-видимому, такой случай относится к системам с избытком ионов-комплексобразователей. Структуры комплексов в данных системах искажены,

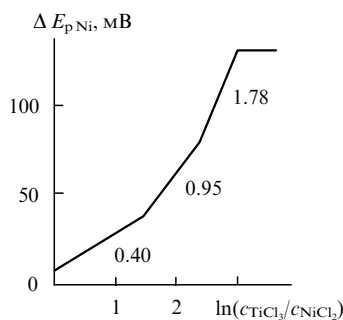


Рис. 9. Зависимость $\Delta E_{\text{pNi}} - \ln(c_{\text{TiCl}_3}/c_{\text{NiCl}_2})$ для расплава $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{NiCl}_2 - \text{TiCl}_3$. $T = 973 \text{ К}$. Числа на кривой — см. текст.

происходит их разрушение и переход к цепочечным структурам или к структурам индивидуальных расплавленных солей.⁷¹

Изучение электрохимического поведения титана и кобальта при их совместном присутствии в хлоридных расплавах явилось обобщающим этапом исследований возможности получения интерметаллических соединений титана с элементами подгруппы железа методом высокотемпературного электрохимического синтеза.⁶⁹ Процесс появления волны синтеза и характер ее изменения для систем $\text{Ti} - \text{Co}$ и $\text{Ti} - \text{Ni}$ аналогичны.⁶⁸ Отрицательное значение тангенса угла наклона зависимости произведения предельного катодного тока на скорость поляризации от величины предельного катодного тока для волны синтеза позволяет предположить процесс электрохимического восстановления гетероядерного комплекса $[\text{TiCo}]^{n+}$. Продуктом электролиза является черный мелкодисперсный металлический порошок TiCo . Основу порошка составляют сростки дендритов со средним размером 20 мкм. Удельная поверхность порошка — $30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Среди последних работ, посвященных электрохимии титана и его сплавов, следует отметить исследования по изучению влияния катионного и анионного составов расплавов на коррозию титана в галогенидах щелочных и щелочно-земельных металлов,⁷³ осаждению защитных кремниевых,⁷⁴ серебряных^{75, 76} и медных^{77, 78} покрытий на титановые изделия, подготовке титана и его сплавов для осаждения.⁷⁹ Электрохимическое поведение титана, бора и электроосаждение интерметаллидов титана подробно изучено в работах^{80, 81}.

Литература

1. В.И.Шаповал, В.В.Мальшев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушхов. *Укр. хим. журн.*, **60**, 37 (1994)
2. В.И.Шаповал, В.В.Мальшев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушхов. *Журн. прикл. химии*, **67**, 928 (1994)
3. В.И.Шаповал, В.В.Мальшев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушхов. *Успехи химии*, **64**, 133 (1995)
4. В.С.Балихин, В.А.Резниченко. В кн. *Процессы производства титана и его двуокиси*. Наука, Москва, 1973. С. 182
5. L.Piszczek. *Zesz. Nauk. Politech. Slask., Chem.*, **68**, 3 (1974); *Chem. Abstr.*, **83**, 123157 (1975)
6. F.R.Clayton, G.A.Mamantov. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1193 (1973)
7. В.И.Шаповал, В.И.Тараненко, В.В.Нерубашенко, Л.Л.Кайданович. В кн. *III Укр. конф. по электрохимии. (Тез. докл.)*. Киев, 1980. С. 157
8. А.А.Казайн, Ю.А.Андреев, В.С.Дрозет. *Труды Гиредмета. Вып. 43*. Наука, Москва, 1972. С. 39
9. А.Авалиани, О.Циклаури, В.И.Шаповал, Н.Двали. В кн. *Катодные процессы в ионных расплавах*. Меснереба, Тбилиси, 1978. С. 1
10. А.Л.Бескин. *Технология и оборудование производства титана и магния за рубежом*. Минцветмет, Москва, 1978
11. Пат. 4113581 США; *Chem. Abstr.*, **88**, 56493 (1978)
12. В.В.Нерубашенко, Ю.Г.Олесов, В.И.Шаповал, Г.П.Довгая. *Цветные металлы*, **10**, 83 (1984)
13. Б.Ф.Марков. *Термодинамика расплавленных солей*. Наукова думка, Киев, 1974. С. 160
14. М.В.Смирнов. *Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах*. Наука, Москва, 1973. С. 247
15. А.Н.Барабашкин. *Электрокристаллизация металлов из расплавов солей*. Наука, Москва, 1976
16. В.И.Ермоленко, Л.Т.Савченко, Е.М.Маторин, Я.Г.Горощенко, В.А.Дрозденко, В.Я.Шуб. *Укр. хим. журн.*, **41**, 1252 (1975)
17. D.Inman, S.White. In *International Symposium on Molten Salts Electrolysis Metals Production. (Abstracts of Reports)*. Grenoble, 1977. P. 50
18. E.Chassaing, F.Basile. In *Titanium Science Technology Processes. Vol. 3. (Abstracts of Reports of the IVth International Conference)*. New York, 1980, P. 1963

19. И.В.Заруцкий, В.В.Мальшев, В.И.Шаповал. *Журн. прикл. химии*, **70**, 1475 (1997)
20. В.И.Тараненко, В.А.Биденко, И.В.Заруцкий, С.В.Девяткин. В кн. *Бориды*. Ин-т проблем материаловедения, Киев, 1990
21. L.Piszczek. *Zesz. Nauk. Politech. Slask., Chem.*, **65**, 237 (1973); *Chem. Abstr.*, **81**, 71840 (1974)
22. M.Dinu. *Metalurgia*, **36**, 261 (1984)
23. F.Quemper, D.Deroo, M.Rigaud. *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1353 (1972)
24. E.Chassaing, F.Basile, G.Lorthioir. *J. Less-Common Met.*, **68**, 153 (1979)
25. А.И.Иванов, С.В.Александровский. *Электрохимия*, **7**, 838 (1971)
26. В.С.Балихин, С.Б.Макаров. *Изв. АН СССР. Сер. металлы*, 49 (1983)
27. С.Б.Макаров, А.В.Балихин. *Укр. хим. журн.*, **50**, 498 (1984)
28. И.А.Филипова, А.Н.Барабошкин. *Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР*, **27**, 35 (1978)
29. H.Kaheenberg. *Trans. J. Electrochem. Soc.*, **47**, 23 (1978)
30. Г.П.Довгая. Дис. канд. хим. наук. Ин-т проблем материаловедения, Киев, 1983
31. L.E.Ivanovsky, O.V.Chemezov, V.N.Nekrasov. In *The 37th Meeting of the International Electrochemical Society. (Abstracts of Reports)*. Vilnius, 1986. С. 16
32. О.В.Чемезов. Дис. канд. хим. наук. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1987
33. О.В.Чемезов, В.П.Батухин. В кн. *IV Уральск. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1985. С. 134
34. О.В.Чемезов, В.П.Батухин, Л.Е.Ивановский. В кн. *IV Уральск. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1985. С. 132
35. О.В.Чемезов, Л.Е.Ивановский, В.П.Батухин. В кн. *IV Уральск. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1985. С. 143
36. Н.Н.Кайгужский, Ю.Г.Олесов, И.В.Заруцкий. *Вопросы химии и химической технологии*. Вища школа, Киев, 1974
37. M.Makyta, K.Matiasovsky, P.Fellner. *Electrochim. Acta*, **29**, 1653 (1984)
38. П.Феллнер, М.Макита, К.Матиашовски, А.Силны. В кн. *V конф. соц. стран по химии расплавленных солей. (Тез. докл.)*. Наукова думка, Киев, 1984. С. 43
39. О.Г.Циклаури, Г.А.Геловани. *Расплавы*, (5), 35 (1989)
40. О.Г.Циклаури, И.А.Байрамшвили, М.Н.Кобалава. *Сообщ. АН ГССР*, **134**, 35 (1989)
41. O.G.Tsiklauri, A.Sh.Avaliani. In *The 37th Meeting of the International Electrochemical Society. (Abstracts of Reports)*. Vilnius, 1986. С. 68
42. О.Г.Циклаури, В.И.Шаповал, А.Ш.Авалиани, Н.В.Двали. В кн. *Ионные расплавы и твердые электролиты. Т. 1*. Наукова думка, Киев, 1986. С. 47
43. J.Mindin, O.G.Tsiklauri. In *The 9th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds. (Abstracts of Reports)*. Duisburg, 1987. P. 54
44. Г.А.Геловани. Дис. канд. хим. наук. Ин-т неорг. химии и электрохимии АН ГССР, Тбилиси, 1990
45. О.Г.Циклаури, Г.А.Геловани. В кн. *IX Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1987. С. 249
46. В.Н.Гурин. *Успехи химии*, **41**, 616 (1972)
47. В.А.Резниченко, В.С.Устинов, И.А.Карякин, А.Н.Петрунько. *Электрометаллургия и химия титана*. Наука, Москва, 1982
48. И.А.Новоселова, В.В.Мальшев, В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов. *Теор. основы хим. технологии*, **31**, 286 (1997)
49. В.В.Мальшев, Н.Н.Ускова, В.И.Шаповал. *Порошковая металлургия*, (5/6), 66 (1997)
50. В.В.Мальшев, А.Д.Писаненко, В.И.Шаповал. *Расплавы*, (5), 76 (1997)
51. *Титан, свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения*. (Под ред. В.А.Гарматы). Металлургия, Москва, 1983
52. M.Makyta, K.Matiasovsky, V.Taranenko. *Electrochim. Acta*, **34**, 861 (1989)
53. В.В.Мальшев, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал. *Журн. прикл. химии*, **69**, 1233 (1996)
54. В.И.Шаповал, В.И.Тараненко, И.В.Заруцкий. *Укр. хим. журн.*, **53**, 370 (1985)
55. В.И.Шаповал, Ю.К.Делимарский, В.Ф.Грищенко. В кн. *Ионные расплавы. Т. 1*. Наукова думка, Киев, 1974. С. 212
56. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал, О.Г.Циклаури, В.А.Василенко. *Укр. хим. журн.*, **40**, 8 (1974)
57. Ю.К.Делимарский, В.И.Шаповал. *Теорет. и эксперим. химия*, **8**, 459 (1972)
58. E.Chassaing, F.Basile, G.Lorthioir. *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 193 (1981)
59. Л.И.Зарубицкая, В.И.Тараненко, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **51**, 1243 (1985)
60. Л.И.Зарубицкая, Ю.В.Коробка, В.И.Шаповал. *Журн. прикл. химии*, **71**, 412 (1998)
61. В.В.Мальшев, Н.Н.Ускова, В.И.Шаповал. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1774 (1996)
62. В.И.Тараненко, И.В.Заруцкий. В кн. *IX Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. (Тез. докл.)*. Свердловск, 1987. С. 174
63. Л.П.Полякова, Г.А.Букатова, Е.Г.Поляков, Э.Кристенсен, Й.Барнер, Н.Я.Бьеррум. *Электрохимия*, **33**, 674 (1997)
64. В.И.Шаповал, В.И.Тараненко, И.В.Заруцкий. В кн. *VI конф. по химии расплавленных солей. (Тез. докл.)*. Смоленце, 1985. С. 105
65. V.I.Taranenko, I.V.Zarutskii, V.I.Shapoval, M.Makyta, K.Matiasovsky. *Electrochim. Acta*, **37**, 263 (1992)
66. M.Makyta, K.Matiasovsky, V.I.Taranenko. *Electrochim. Acta*, **34**, 961 (1989)
67. В.И.Шаповал, Ю.В.Коробка, Л.И.Зарубицкая. *Укр. хим. журн.*, **59**, 378 (1993)
68. Л.И.Зарубицкая, Ю.В.Коробка, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **61**, 42 (1995)
69. Ю.Б.Коробка, Л.И.Зарубицкая, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **60**, 521 (1994)
70. З.Галлос. *Теоретические основы электрохимии*. Мир, Москва, 1974
71. С.В.Волков, В.Ф.Грищенко, Ю.К.Делимарский. *Координационная химия солевых расплавов*. Наукова думка, Киев, 1977. С. 330
72. С.В.Волков, К.Б.Яцимирский. *Спектроскопия расплавленных солей*. Наукова думка, Киев, 1977. С. 224
73. В.Тхай, Ю.Г.Дикунов, О.В.Ковалик, С.П.Пьянкова. *Расплавы*, (6), 56 (1997)
74. В.Тхай, Ю.Г.Дикунов, О.В.Ковалик, С.П.Пьянкова. *Расплавы*, (6), 60 (1997)
75. Г.Н.Шардакова, В.Я.Кудяков, Н.Д.Шаманова, В.Г.Зырянов. *Расплавы*, (4), 84 (1997)
76. В.Я.Кудяков, Г.Н.Шардакова, Н.Т.Шардаков. *Расплавы*, (4), 78 (1997)
77. Т.И.Манухина, И.Н.Озерная, Н.Д.Шаманова, В.Я.Кудяков. *Расплавы*, (3), 71 (1997)
78. Т.И.Манухина, И.Н.Озерная, Н.Д.Шаманова. *Расплавы*, (3), 63 (1997)
79. Е.А.Федорова, Т.Н.Кузнецова, В.Н.Флеров. *Журн. прикл. химии*, **71**, 1311 (1998)
80. В.И.Шаповал, И.В.Заруцкий, В.В.Мальшев. *Электрохимия*, **34**, 1107 (1998)
81. V.V.Malyshv, I.A.Novoselova, V.I.Shapoval. *Molten Salts Bull. Sels Fonds*, **63**, 2 (1997)

CURRENT PROBLEMS OF TITANIUM AND BORON ELECTROCHEMISTRY, SYNTHESIS OF TITANIUM DIBORIDE AND TITANIUM METALLIDES IN IONIC MELTS**V.I.Shapoval, I.V.Zarutskii, V.V.Malyshev, N.N.Uskova***V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
32/34, Prosp. Palladina, 252680 Kiev, Ukraine, Fax +380(044)444-3070*

Current state of research in the field of titanium and boron electrochemistry and high-temperature electrochemical synthesis of titanium diboride and intermetallic compounds of titanium with iron triad metals are analysed. The prospects for the development of the research are discussed. Primary attention is devoted to the electrochemical properties and stability of halide systems containing titanium in various oxidation states and boron.

Bibliography — 81 references.

Received 16th February 1999