

УДК 541.138.3: 546.27

Н.Н. Ускова⁽¹⁾, ст. научный сотрудник, канд. хим. наук
 Д.Б. Шахнин⁽¹⁾, научный сотрудник, канд. хим. наук
 Д.-М.Я. Брускова⁽²⁾, доцент, канд. хим. наук
 В.В. Малишев^(1,2), профессор, доктор техн. наук
 А.-М. Попеску⁽³⁾, ст. научный сотрудник, канд. хим. наук
 В. Константин⁽³⁾, ст. научный сотрудник, канд. хим. наук

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ БОРА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

⁽¹⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев*

⁽²⁾ *Университет «Украина», г. Киев*

⁽³⁾ *Институт физической химии им. И. Мургулеску Румынской академии наук, г. Бухарест, Румыния*

Електрохімічними методами встановлено, що процес електровідновлення комплексів бору в хлоридно-фторидних розплавах відбувається за одну стадію. Стадія перенесення заряду є сповільненою. У хлоридному розплаві фторборат-йони утворюють змішані хлоридно-фторидні комплекси, які переходять у фторидні за введенням надлишкових іонів фтору. Реакції розряду передують реакції термічної дисоціації з утворенням комплексу бору BF_{4-x}^{x-1} , який є електрохімічно активною часткою. Розраховано константи швидкості відновлення комплексів бору за різним мольним співвідношенням бору до фтору. Ключові слова: бор, комплекси, електровідновлення, хлоридно-фторидні розплави, реакція розряду, константа швидкості

Электрохимическими методами установлено, что процесс электровосстановления комплексов бора в хлоридно-фторидных расплавах протекает в одну стадию, а стадия переноса заряда является замедленной. В хлоридном расплаве фторборат-ионы образуют смешанные хлоридно-фторидные комплексы, которые переходят во фторидные при введении избыточных ионов фтора. Реакции разряда предшествует реакция термической диссоциации с образованием комплекса бора BF_{4-x}^{x-1} , который является электрохимически активной частицей. Рассчитаны константы скорости восстановления комплексов бора при различном мольном соотношении бора к фтору. Ключевые слова: бор, комплексы, электровосстановление, хлоридно-фторидные расплавы, реакция разряда, константа скорости

By electrochemical methods it is found that the electroreduction process for boron complexes in chloride-fluoride melts occurs in a single step and the stage of transfer charge is slow. In the chloride melt fluoroborate-ions form mixed chloride-fluoride complexes which are converted into fluoride ones with the introduction of the fluoride ions excess. The thermal dissociation reaction with formation of the boron complex BF_{4-x}^{x-1} , which is electrochemically active particle is preceded for discharge reaction. Rate constants for reduction of boron complexes for various molar correlation of boron to fluorine are calculated. Keywords: boron, complexes, electroreduction, chloride-fluoride melts, discharge reaction, rate constant

Введение. Интерес к электрохимическим методам получения бора обусловлен как возможностью его получения в больших объемах с высокой степенью чистоты, так и применения в качестве компонента синтеза при высокотемпературном синтезе боридов [1,2].

Анализ литературных источников. В настоящее время реализованы две разновидности электрохимического получения бора:

- электролиз кислородсодержащих соединений бора;
- электролиз его галогенидных соединений.

Основным недостатком кислородсодержащих расплавов является присутствие в продукте значительного количества кислорода. Ограниченная возможность использования чисто фторидных электролитов объясняется их агрессивностью и токсичностью. Значительный интерес представляет использование смешанных хлоридно-фторидных электролитов, позволяющих получать бор высокой степени чистоты при относительно низких температурах и агрессивности расплавов [3-5].

Механизм электровосстановления бора был исследован в работах [6-11]. Анализ публикаций по изучению электрохимического поведения бора показывает, что, несмотря на их значительное количество, отсутствует четкая картина, как ме-

ханизма, так и кинетики электровосстановления данного элемента из галогенидных расплавов. Однако знание их является необходимым условием успешной реализации процессов электролитического получения бора и синтеза боридов тугоплавких металлов.

Постановка задачи. Целью настоящей работы являлось изучение механизма электровосстановления комплексов бора в хлоридно-фторидных расплавах электрохимическими методами и определение параметров этого процесса.

Материалы и методика эксперимента. Основным методом исследований была линейная и циклическая вольтамперометрия; эксперименты выполняли при температуре 973 ± 1 К. Технические особенности электрохимической ячейки, приготовления реактивов и расплава, а также очистки аргона подробно описаны в работе [12]. Эксперименты выполняли в инертной атмосфере. Изучали расплавы калия, натрия/хлора и фтора, содержащие бор в виде фторбората натрия. Фторборат подвергали сушке при температуре 373...403 К и последующему прессованию в таблетки под избыточным давлением 15...20 МПа. В качестве индикаторного электрода применяли полупогруженные игольчатые электроды из стеклоглуглерода марки СУ-2000 и вольфрама диаметром 0,05...0,10 см. Анодом и контейнером для расплава служил тигель из стеклоглуглерода той же марки. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, откалиброванный по хлорному электроду, а электролита сравнения – раствор $KCl-NaCl-5$ моль. % $AgCl$. В исследованиях применяли импульсный потенциостат ПИ-50-1, управляемый программатором ПР-8. Регистрацию вольтамперных зависимостей осуществляли при помощи двухкоординатного самопишущего прибора ЛКД-4-003 и двухканального осциллографа С1-83. Съемку зависимостей выполняли с учетом омического падения напряжения в цепи.

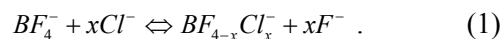
Для определения бора использовали фотометрический метод, основанный на применении карминовой кислоты, окраска которой в присутствии боратов переходит из красной в синюю [13]. Модернизация данного метода дала возможность эффективно определять бор во фторидных сплавах с учетом соответствующих поправок на комплексообразующее влияние фторид-ионов. При определении фазового состава продуктов электролиза применяли рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 в $Cu-K_{\alpha}$ -излучении с ванадиевым фильтром и длиной волны 22,8962 нм.

Результаты и их обсуждение

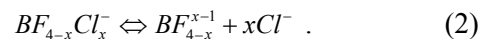
1. *Электровосстановление бора в хлоридно-фторидном расплаве.* На графике вольтамперной зависимости процесса электровосстановления бора для области потенциалов от -2,35 до -2,70 В наблюдали одну волну с четко выраженным пиковым током. Дальнейшая поляризация сопровождается увеличением тока при потенциалах более 3,0 В, обусловленным разрядом ионов щелочного металла (рис. 1). Потенциал пика волны с ростом скорости поляризации смещается в отрицательную сторону. Процесс окисления, наблюдаемый при циклической съемке, также характеризовался одной волной, которая смещалась в положительную область потенциалов при увеличении скорости развертки потенциала. Разница между катодным и анодным пиками при этом изменялась от 0,7 до 1,3 В. Для подтверждения принадлежности наблюдаемой катодной волны процессу электровыделения бора выполняли потенцио- и гальваностатический электролиз при потенциалах и плотности тока, отвечающих предельному току процесса, и последующую идентификацию продуктов электролиза методами рентгенофазового и химического анализа. Результаты исследований подтвердили, что продуктом электролиза в этом случае является элементарный бор.

Форма зависимости потенциала пика волны процесса электровосстановления комплексов бора от скорости поляризации, значительная разница между потенциалами пика волн при прямой и обратной съемке вольтамперограмм, а также значения α_n , рассчитанные по уравнению Мацуды-Аябе [14] и равные 0,96...1,08, дают основание сделать вывод о том, что в диапазоне скоростей поляризации от 0,1 до 20,0 В/с процесс разряда комплексов бора протекает необратимо, то есть контролируется скоростью переноса заряда.

Фтороборат-ионы, введенные в хлоридный расплав, вступают в обменную реакцию с анионами хлора и образуют смешанные хлоридно-фторидные комплексы:



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



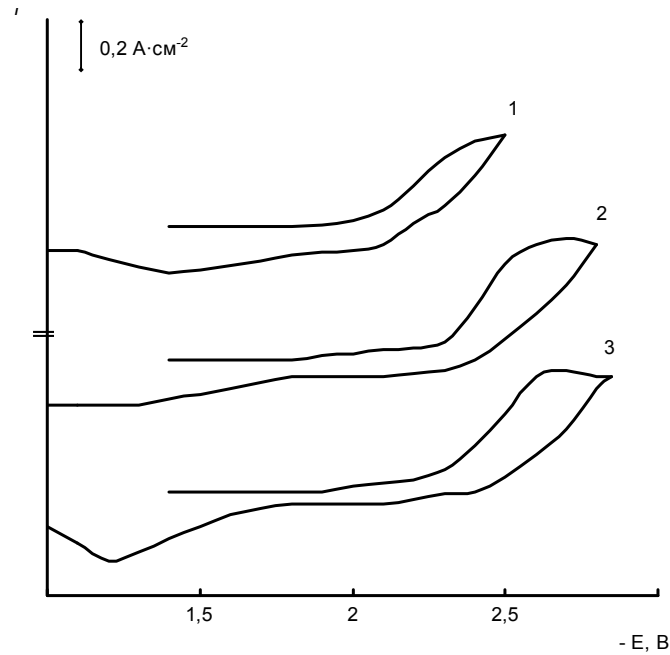


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные зависимости процесса $B(\text{III}) \leftrightarrow B(0)$ в расплаве $\text{Cl-NaCl-NaF-NaBF}_4$ (отн. Cl_2/Cl): 1 - $[B(\text{III})]:[F] = 1/0$; 2 - $[B(\text{III})]:[F] = 1/7$; 3 - $[B(\text{III})]:[F] = 1/14$.

Электровосстановлению подвергаются частицы, образующиеся в результате диссоциации исходных комплексов, то есть частицы BF_x^{4-x} , концентрация которых в объеме расплава мала по сравнению с общей концентрацией ионов бора в электролите. В расплаве, таким образом, одновременно находятся два вида частиц – исходные комплексы $\text{BF}_{4-x}\text{Cl}_x^-$ и электрохимически активные частицы BF_{4-x}^{x-1} . В результате разряда комплексов бора происходит обеднение приэлектродного слоя, что сопровождается смещением равновесия реакции диссоциации в сторону образования электрохимически активных частиц.

Анализ зависимости $i_p / V^{1/2} = f(V^{1/2})$ (рис. 2) показывает, что снижение скорости развертки потенциала приводит к уменьшению влияния реакции диссоциации на процесс электровосстановления комплексов бора. Экстраполяция кривой графика зависимости $i_p / V^{1/2} = f(V^{1/2})$ на ось $i_p / V^{1/2}$ отвечает условиям, когда величина пикового тока волны соответствует общей концентрации бора в расплаве.

Линейный характер зависимости величины пиковых токов от концентрации бора в расплаве указывает на отсутствие тормозящего влияния предшествующей химической реакции для этих условий (рис. 3). Коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению Делакэ [14] с использованием величин пиковых токов, отвечающих

общей концентрации бора в расплаве, имеет значение $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

2. *Исследование комплексообразования бора в расплаве $\text{KCl-NaCl-NaF-NaBF}_4$.* Термическая диссоциация фтороборатов щелочных металлов при введении их в хлоридный расплав вызывает образование летучих фторидов бора, которые, обладая низкой растворимостью в расплаве, переходят в газовую фазу. Это приводит к снижению концентрации электрохимически активных частиц и соответствующему уменьшению скорости электровосстановления бора (рис. 4). Неконтролируемое изменение концентрации одного из компонентов затрудняет выбор условий для осуществления электрохимического синтеза боридов металлов. В связи с этим возникает необходимость в поиске способа стабилизации хлоридного расплава, содержащего фтороборат щелочного металла.

Введение в расплав KCl-NaCl-NaBF_4 ионов фтора (в виде NaF) вызывает смещение потенциала пика волны разряда комплексов бора в сторону более электроотрицательных значений, что связано с упрочнением исходных комплексных группировок путем замены ионов хлора на ионы фтора в смешанных хлоридно-фторидных комплексах бора. Одновременно при мольно-долевом отношении $[F]:[B(\text{III})] \geq 2:1$ происходит стабилизация расплава, то есть скорость восстановления бора не зависит от времени (рис. 4, кривая 2). При этом представляет интерес определение состава борсодержащих комплексов в

исходном хлоридном расплаве и комплексов, образуемых в результате титрования расплава ионами фтора.

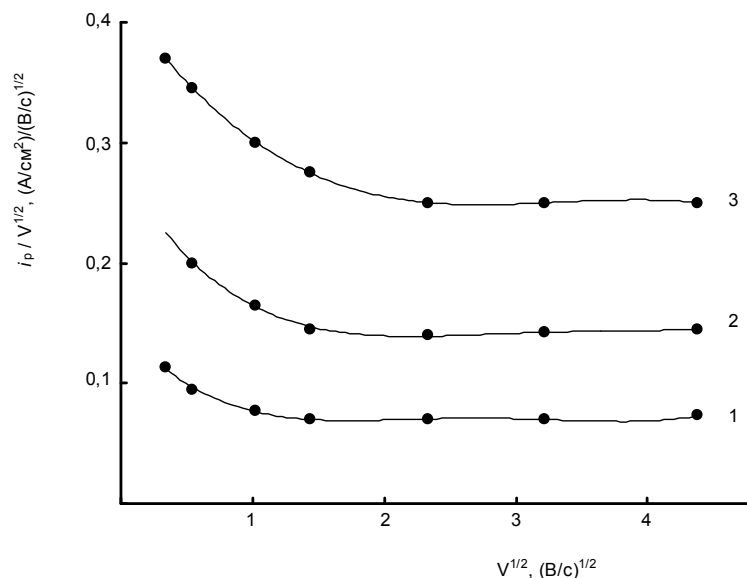


Рисунок 2 – Зависимость $i_p / V^{1/2} - V^{1/2}$ процесса электровосстановления ионов бора из расплава $KCl-NaCl-NaF-NaBF_4$. $[B(III)]$, моль/см³: 1 - $4,3 \cdot 10^{-5}$; 2 - $8,6 \cdot 10^{-5}$; 3 - $1,5 \cdot 10^{-4}$

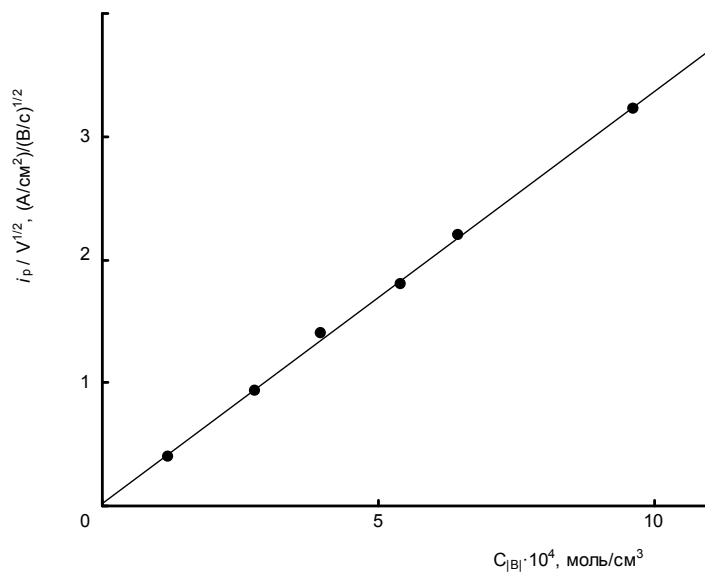


Рисунок 3 – Концентрационная зависимость величин пиковых токов процесса электровосстановления ионов бора в расплаве $KCl-NaCl-NaF-NaBF_4$ при $T = 1000$ К

Расчет координационного числа производили с использованием методики [15,16] по смещению потенциала пика волны восстановления комплексов бора от концентрации свободного лиганда в расплаве (рис. 5). Концентрацию свободного лиганда в первом приближении принимали равной общей концентрации фтора, введенного в расплав. Учитывая необратимый характер стадии переноса заряда, расчеты выполняли по уравнению [14]:

$$\frac{dE}{d \ln C} = -\frac{N \cdot R \cdot T}{\alpha_n \cdot F}, \quad (3)$$

где E – потенциал пика волны восстановления; C – концентрация электроактивных частиц; N – координационное число; R – универсальная газовая постоянная; T – температура процесса; α_n – коэффициент переноса, F – константа Фарадея.

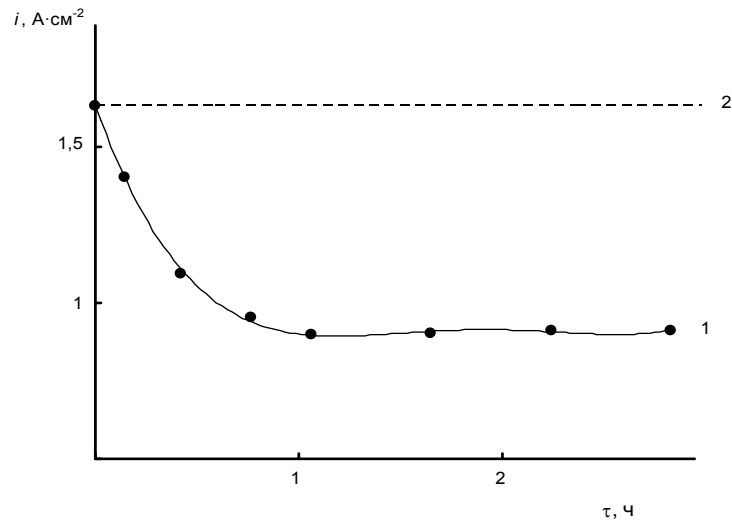


Рисунок 4 – Скорость термической диссоциации фторборат-ионов в расплавах $KCl-NaCl-NaBF_4$ (1) и $KCl-NaCl-NaF-NaBF_4$ (2) при $T = 1000$ К; кривая 2 – $[F^-]:[B(III)] \geq 2$

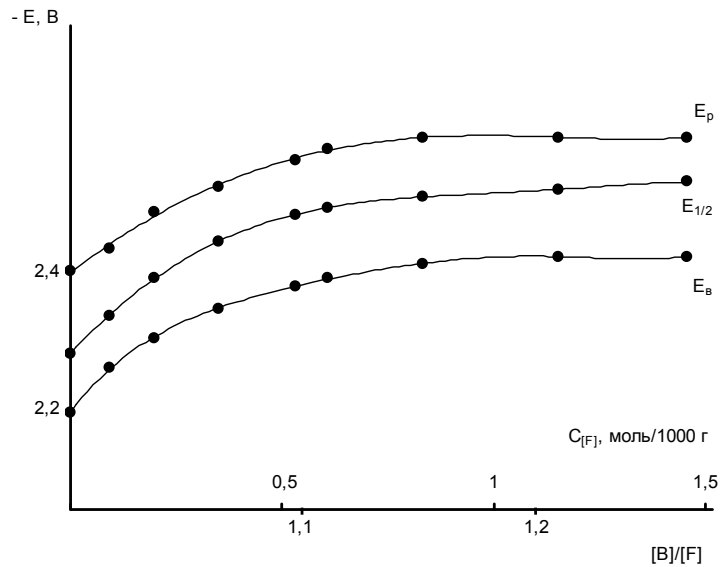


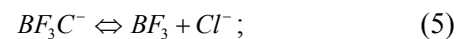
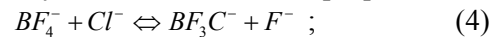
Рисунок 5 – Зависимость потенциалов пика (E_p), полупика ($E_{1/2}$) и выделения ионов бора (E_B) от концентрации фтор-ионов в расплаве $KCl-NaCl-NaF-NaBF_4$ ($T = 1000$ К, отн. Cl_2/Cl)

Координационное число N , определенное по наклону прямой в координатах $\Delta E - \ln C$, равно единице. Следовательно, в процессе титрования расплава $KCl-NaCl-NaBF_4$ ионами фтора происходит присоединение к исходной частице одного иона фтора. Таким образом, смешанный хлоридно-фторидный комплекс бора в расплаве $KCl-NaCl$ имеет состав BF_3Cl^- , а частица, находящаяся в расплаве при избытке фтор-иона – состав BF_4^- .

Введение в расчеты поправки на концентрацию связанного лиганда, определяемую мольным отношением $[B(III)]:[F^-] = 1:1$, не приводит к изменению их результатов. Следовательно, схемы процессов образования смешанных хлоридно-фторидных комплексов бора и реакции

термической диссоциации в общем виде можно записать следующим образом:

– при отсутствии избыточного фтор-иона:



– в присутствии избыточного фтор-иона:



Для сопоставления скоростей протекания электрохимических реакций компонентов синтеза в случае диборидов титана (циркония) [17,18] – комплексов титана (циркония) и бора – и определения с учетом этого соотношения концентраций титана (циркония) и бора в расплаве выполняли расчет констант скорости K_s по уравнению Гохштейна [14]:

$$K_s = \frac{4,35 i_p}{n \cdot F} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_n \cdot F \cdot E_p}{R \cdot T}\right), \quad (7)$$

где i_p – ток пика; n – количество электронов, перенесенных в электродном процессе; E_p – потенциал пика волны соответствующего процесса; R – универсальная газовая постоянная.

Расчеты выполнены при различных мольных отношениях $[B(III)]:[F^-]$ (см. табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость константы скорости электровосстановления комплексов бора от концентрации фтор-ионов в расплаве ($V = 1,0$ В/с; $\alpha_n = 1,05$; $C_B = 4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³)

$[B(III)]:[F^-]$	Параметры		
	$i_p, A/cm^2$	$-E_p, В$	$K_s, см/с$
1/0	0,07	2,425	$5,0 \cdot 10^{-15}$
1/2	0,07	2,520	$1,1 \cdot 10^{-15}$
1/6	0,07	2,610	$3,6 \cdot 10^{-16}$
1/10	0,07	2,660	$2,0 \cdot 10^{-16}$
1/14	0,07	2,680	$1,6 \cdot 10^{-16}$

Выводы. Результаты проведенных исследований позволили установить следующее:

1. Процесс электровосстановления комплексов бора в расплавах $KCl-NaCl-NaBF_4$ и $KCl-$

$NaCl-NaF-NaBF_4$ протекает в одну стадию при соединении трех электронов, при этом стадия переноса заряда является замедленной.

2. В хлоридном расплаве фтороборат-ионы образуют смешанные хлоридно-фторидные комплексы BF_3Cl^- , которые переходят в BF_4 при введении в расплав избыточных ионов фтора.

3. Реакция термической диссоциации с образованием комплекса бора BF_{4-x}^{x-1} , который является электрохимически активной частицей, предшествует реакции разряда.

4. Ввиду летучести и низкой растворимости трифторида бора его концентрация в расплаве уменьшается. Стабилизации расплава можно достичь введением в электролит избыточного количества ионов фтора. Необходимым и достаточным является мольное отношение $[B(III)]:[F^-] = 1:2$.

5. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны константы скорости восстановления комплексов бора при различном мольном отношении $[B(III)]:[F^-]$.

Библиграфический список

1. **Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing** [Text] / A. W. Weimer, Ed. – Chapman and Hall, London-New York-Tokyo, 1992. – 675 p. – Bibliog.: p. 669-674.
2. **Molotovska, L.** Synthesis of VI Group Metals Silicides Dispersed Powders by Electrolysis of halide-Oxide Melts [Text] / L. Molotovska, D. Shakhnin, N. Uskova etc. // J. Chem. Chem. Eng. – 2016. – No. 1. – Pp. 7-12. – Bibliog.: p. 12.
3. **Rogers, R. D.** Green Industrial Applications of Ionic Liquids [Text] / R. D. Rogers, K. R. Seddon, S. Volkov, Eds. – NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – Vol. 92. – Springer, Netherlands, 2002. – 548 p. – Bibliog.: p. 540-547.
4. **Malyshev, V. V.** High Temperature Electrochemical Synthesis of Chromium, Molybdenum and Tungsten Borides from Oxide-Halide Melts [Text] / V. V. Malyshev, A. I. Gab, D. B. Shakhnin etc // Rev. Roum. Chem. – 2010. – Vol. 55, No. 4. – Pp. 233-238. – Bibliog.: p. 238.
5. **Malyshev, V. V.** Electrochemical Synthesis of Tungsten and Molybdenum Borides in Cryolite Based Melts [Text] / V. V. Malyshev, A. I. Gab, I. M. Astrelin etc // Rev. Roum. Chem. – 2010. – Vol. 61, No. 4. – Pp. 387-389. – Bibliog.: p. 389.
6. **Макута, М.** Mechanism of the cathodic process in electrolytic bonding in molten salts [Text] / М. Макута, К. Matiasovsky, P. Fellner // Electrochem. Acta. – 1984. – Vol. 29. – Pp. 1653-1659. – Bibliog.: с. 1659.
7. **Геловани, Г. А.** Кинетика электродных процессов в борсодержащих галогенидных расплавах [Текст] / Г. А. Геловани // Автореф. канд. дисс. – Тбилиси: ин-т неорг. химии АН ГрССР, 1990. – 19 с.
8. **Полякова, А. П.** Электрохимия оксифторидных комплексов бора во фторидном расплаве [Текст] / А. П. Полякова, Г. А. Букатова, Е. Г. Поляков // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – С. 674-679. – Библиогр.: с. 679.
9. **Полякова, А. П.** Электрохимическое изучение реакций замещения лигандов в оксифторидных борсодержащих расплавах [Текст] / А. П. Полякова, Г. А. Букатова, Е. Г. Поляков // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – С. 680-685. – Библиогр.: с. 685.
10. **Мальшев, В. В.** Высокотемпературный электрохимический синтез боридов металлов VI-A группы в галогенидно-оксидных расплавах [Текст] / В. В. Мальшев, Н. Н. Ускова, В. И. Шаповал // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41. – С. 1774-1779. – Библиогр.: с. 1779.

11. **Заруцкий, И. В.** Высокотемпературный электрохимический синтез диборида титана в галогенидных расплавах [Текст] / И. В. Заруцкий, В. В. Малышев, В. И. Шаповал // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – С. 1475-1479. – Библиогр.: с. 1479.
12. **Шаповал, В. И.** Механизм образования и разряда электрохимически активных частиц при электрохимическом синтезе диборида титана в хлоридно-фторидном расплаве [Текст] / В. И. Шаповал, И. В. Заруцкий, В. В. Малышев // Электрохимия. – 1998. – Т. 34. – С. 1508-1513. – Библиогр.: с. 1513.
13. **Долгов, В. В.** Фотометрия в лабораторной практике [Текст] / В. В. Долгов, Е. Н. Ованесов, К. А. Щетникович. – М. : Изд-во РМАПО, 2004. – 142 с. – Библиогр.: с. 140-142. – 300 экз.
14. **Галюс, З.** Теоретические основы электрохимического анализа [Текст] / З. Галюс. – М. : Мир, 1974. – 552 с. – Библиогр.: с. 547-552. – 3750 экз.
15. **Bard, A. J.** Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications [Text] / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001. – 864 с. – Bibliography in the end of every part.
16. **Malyshev, V.** Electroreduction process involving titanium and boron species in halide melts (review) [Text] / V. Malyshev, A. Gab, D.-M. Bruskova etc // Rev. Roum. Chem. – 2009. – Vol. 54, No. 1. – Pp. 5-25. – Bibliog.: p. 24-25.
17. **Шаповал, В. И.** Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах [Текст] / В. И. Шаповал, И. В. Заруцкий, В. В. Малышев // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 11. – С. 1015-1028. – Библиогр.: с. 1028.
18. **Ускова, Н. Н.** ВЭС диборида циркония в галогенидных расплавах [Текст] / Н. Н. Ускова, В. В. Малышев, В. И. Шаповал // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 9. – С. 1456-1461. – Библиогр.: с. 1461.

Стаття надійшла до редакції 16.05.2016 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>