

УДК 541.135.3:546.26

Малышев В.В.

Открытый международный университет развития человека «Украина»,
Институт общей и неорганической химии НАН Украины

Шахнин Д.Б.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

Косенко В.А.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

Смирнов В.И.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и потенциостатического электролиза изучен механизм электровосстановления $K_3W_2Cl_9$ в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$. Восстановление осуществляется в две стадии, осложненные реакцией диспропорционирования W_2^{6+}/W^{3+} . Рассчитаны коэффициенты диффузии, числа переноса и количество электронов, участвующих в различных стадиях процесса. Изучено электроосаждение вольфрама на неэлектропроводящие материалы из хлоридных расплавов.

Ключевые слова: электровосстановление, электроосаждение, вольфрам, комплексы вольфрама, хлоридный расплав,

Постановка проблемы. Тугоплавкие металлы, в частности молибден и вольфрам, являются жаропрочными, жаростойкими и твердыми, а при содержании малых количеств примесей углерода, кислорода и азота – пластичными. Механические свойства тугоплавких металлов в значительной мере зависят от их чистоты. Эти металлы имеют большое значение для современной науки и техники. Применение гальванопокрытий тугоплавкими металлами является одним из наиболее распространенных методов защиты изделий от коррозии, повышения их износостойкости, электропроводности, жаропрочности, поверхностной твердости. Электровыделение вольфрама из водных, водно-органических и органических растворов не нашло практического применения, поскольку качество осадков и сложность технологий не удовлетворяют условиям производства. Одним из наиболее перспективных методов получения вольфрама, особенно при нанесении покрытий, является, очевидно, метод осаждения из расплавов.

Анализ последних исследований и публикаций. Электрохимическое поведение галогенидных комплексов вольфрама изучали в различ-

ных расплавах с использованием разнообразных методов электрохимического анализа [1, с. 768; 2, с. 2528; 3, с. 3; 4, с. 520; 5, с. 1108]. В качестве фонового электролита авторы использовали в основном эвтектическую смесь $LiCl-KCl$, являющуюся не совсем практичной ввиду значительной гигроскопичности. Отличительной особенностью этих расплавов является присутствие в них вольфрама в виде широкого ассортимента частиц, начиная от простых мономерных WCl_6 , WF_6 до сложных полимерных W_6Cl_{12} . В отличие от хрома и молибдена, вольфрам не образует мономерных трехвалентных анионов типа WCl_6^{3-} [1, с. 769; 2, с. 2529]. В этом случае образуются димерные анионы $W_2Cl_9^{3-}$, содержащие W^{3+} , что отражает тенденцию этого металла к образованию соединений со связью «металл – металл», как было отмечено нами при изучении галогенидно-оксидных и оксидных [5, с. 1109, 6, с. 38] расплавов.

Постановка задачи. Цель статьи – изучить электрохимическое поведение галогенидных вольфрамовых частиц в расплавах галогенидов щелочных металлов применительно к эквимо-

лярному расплаву $KCl-NaCl$ и обосновать возможность его применения для электроосаждения вольфрама и синтеза соединений на его основе.

Изложение основного материала исследования. Механизм электровосстановления $K_3W_2Cl_9$ в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ изучен методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и потенциостатического электролиза. Методики эксперимента описаны ранее в работе [5, с. 1111].

Вольтамперометрические исследования. На вольтамперограмме расплава $KCl-NaCl-K_3W_2Cl_9$ наблюдали две волны восстановления. Первая – с растянутым катодным пиком при потенциале – 0,36 В соответствовала необратимой стадии ввиду отсутствия анодного пика при обратной развертке. При дальнейшей катодной развертке появлялся второй катодный пик при потенциале – 0,68 В с соответствующим анодным пиком при потенциале – 0,59 В.

Потенциостатический электролиз на платиновых пластинках был проведен при – 0,33 и – 0,65 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения при температуре 973 К и концентрации $K_3W_2Cl_9$ в расплаве 10^{-6} моль/см³. Согласно данным рентгенофазового анализа, в первом случае несцепленный черный осадок не содержал металлического вольфрама, а во втором – осаждался металлический вольфрам.

Результаты потенциостатического электролиза при потенциале – 0,33 В показали, что первой стадии электровосстановления соответствует около 2,9 моль электронов на моль $K_3W_2Cl_9$. Суммарному процессу электровосстановления (потенциостатический электролиз при потенциале – 0,65 В) соответствует около 6,1 моль электронов на моль $K_3W_2Cl_9$.

Как следует из зависимостей измеряемых параметров, величина потенциала катодного пика второй волны $E_{p(2)}^c$ практически не зависит от скорости развертки (рис. 1) и концентрации $K_3W_2Cl_9$.

Величина разности потенциалов катодного пика и полупика первой волны составляет 0,055–0,064 В ($\alpha_n = 2,45...2,82$). В диапазоне (0,4–0,9) i_p логарифмическая зависимость $E - \lg [(i_p^c(I) - i)/i]$ имеет линейный характер с углом наклона 14,52 при температуре 973 К, что соответствует значению $\alpha_n = 2,80$. Эти результаты подтверждают необратимый характер процесса электровосстановления. Величина разности потенциалов катодного пика и полупика второй волны $E_{p(2)}^c - E_{p/2(2)}^c$ возрастает с увеличением скорости развертки от 56 мВ при $V = 20$ мВ/с до 135 мВ при $V = 0,1$ В/с.

Величины катодных пиковых токов обеих волн $i_{p(1)}^c$ и $i_{p(2)}^c$ линейно возрастают, исходя из нулевых значений (рис. 2). Значения $i_p/V^{1/2}$ остаются практически постоянными с увеличением скорости развертки (рис. 3). Эти результаты показывают, что электродный процесс контролируется диффузией.

Соответствующие значения потенциалов анодного пика $E_{p(2)}^a$ смещаются в положительную область с увеличением скорости развертки на 60 мВ для десятикратного ее увеличения.

Значения отношений величин токов катодных пиков второй и первой волн остаются практически постоянными и составляют 0,56–0,63 в исследуемом диапазоне скоростей развертки.

С увеличением температуры расплава до 1023 К они несколько уменьшаются до значений 0,51–0,59. Значения отношений величин токов анодного и катодного пиков для второй волны $i_{p(2)}^a/i_{p(2)}^c$ больше единицы и с увеличением скорости развертки потенциала возрастают в интервале 1,02–1,46.

Логарифмическая зависимость $E - \lg [(i_{p(2)}^c - i)/i]$ в диапазоне (0,4–0,9) i_p также имеет линейный характер с углом наклона 10,89 при температуре 973 К, что соответствует значению $\alpha_n = 2,10$.

Результаты вольтамперометрических исследований при уменьшении концентрации $K_3W_2Cl_9$ в интервале 10^{-6} – 10^{-7} моль/см³ и скорости развертки потенциала 0,1 В/с показали, что значение $i_{p(2)}^c/i_{p(1)}^c$ возрастает с уменьшением концентрации. Причем это возрастание становится более заметным в более разбавленных расплавах. Результаты

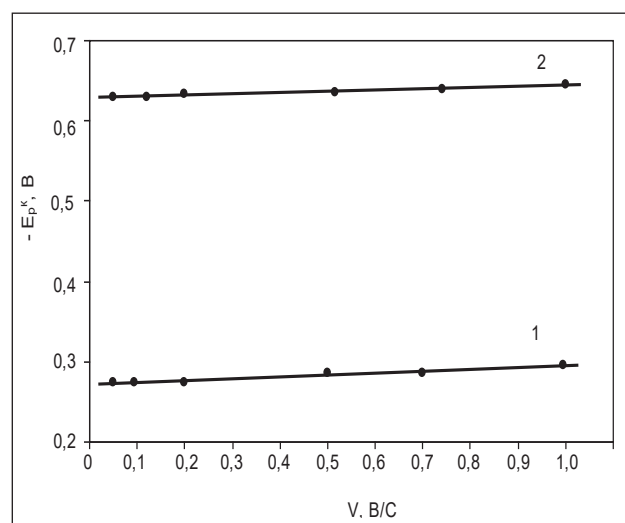


Рис. 1. Зависимость потенциалов катодных пиков в расплаве $KCl-NaCl - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ $K_3W_2Cl_9$ от скорости поляризации для первой (1) и второй (2) волн электровосстановления

вольтамперометрических исследований при увеличении концентрации $K_3W_2Cl_9$ в интервале 10^{-6} – 10^{-7} моль/см³ при скорости развертки потенциала 0,1 В/с показали, что значение $i_{p(2)}^c/i_{p(1)}^c$ уменьшается с увеличением концентрации. Причем это уменьшение становится более заметным для более высоких концентраций. Эти факты, по-видимому, соответствуют положению, при котором при низких концентрациях $K_3W_2Cl_9$ вторая стадия является определяющей, в то время как при высоких концентрациях определяющей становится первая стадия.

Хронопотенциометрические исследования. Хронопотенциометрические зависимости получали при плотности тока 2,5–35,0 мА/см². При низких ее значениях (менее 7,5 мА/см²) наблюдали одну волну восстановления, при более высоких значениях плотности тока отчетливо наблюдали и вторую волну.

Уравнение Санда для первой стадии процесса имеет вид [6, с. 237]:

$$i \cdot \tau^{0.5} = 0,5\pi^{0.5} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{0.5} \cdot C, \quad (1)$$

где i – плотность тока, n – количество электронов, принимающих участие в электродном процессе, F – постоянная Фарадея, A – постоянная

уравнения Санда, D – коэффициент диффузии, C – концентрация деполаризатора, τ – переходное время.

С использованием экспериментальных данных по уравнению (1) был рассчитан коэффициент диффузии ионов $W_2Cl_9^{3-}$ – $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ при температуре 973 К. Зависимость $E - \tau$ для первой стадии процесса соответствует отношению:

$$E = \frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{n \cdot F \cdot C \cdot K}{i}\right) + \frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{\tau^{0.5} - t^{0.5}}{\tau^{0.5}}\right), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, α – коэффициент переноса, K – условная гетерогенная константа скорости процесса восстановления при потенциале, равном нулю относительно платинового электрода сравнения; t – время с момента начала поляризации электрода. При температуре 973 К значения, рассчитанные из угловых коэффициентов зависимости $E - \log[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/\tau^{1/2}]$, составляют 2,96–3,21. Эти величины совпадают со значениями, рассчитанными из вольтамперометрических данных. При $t = 0$ выражение (2) принимает вид

$$E = \frac{2,3R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log\left(\frac{n \cdot F \cdot C \cdot K}{i}\right). \quad (3)$$

Используя уравнение (3), можно определить значение константы скорости $K = 5,4 \cdot 10^{-5}$ см/с.

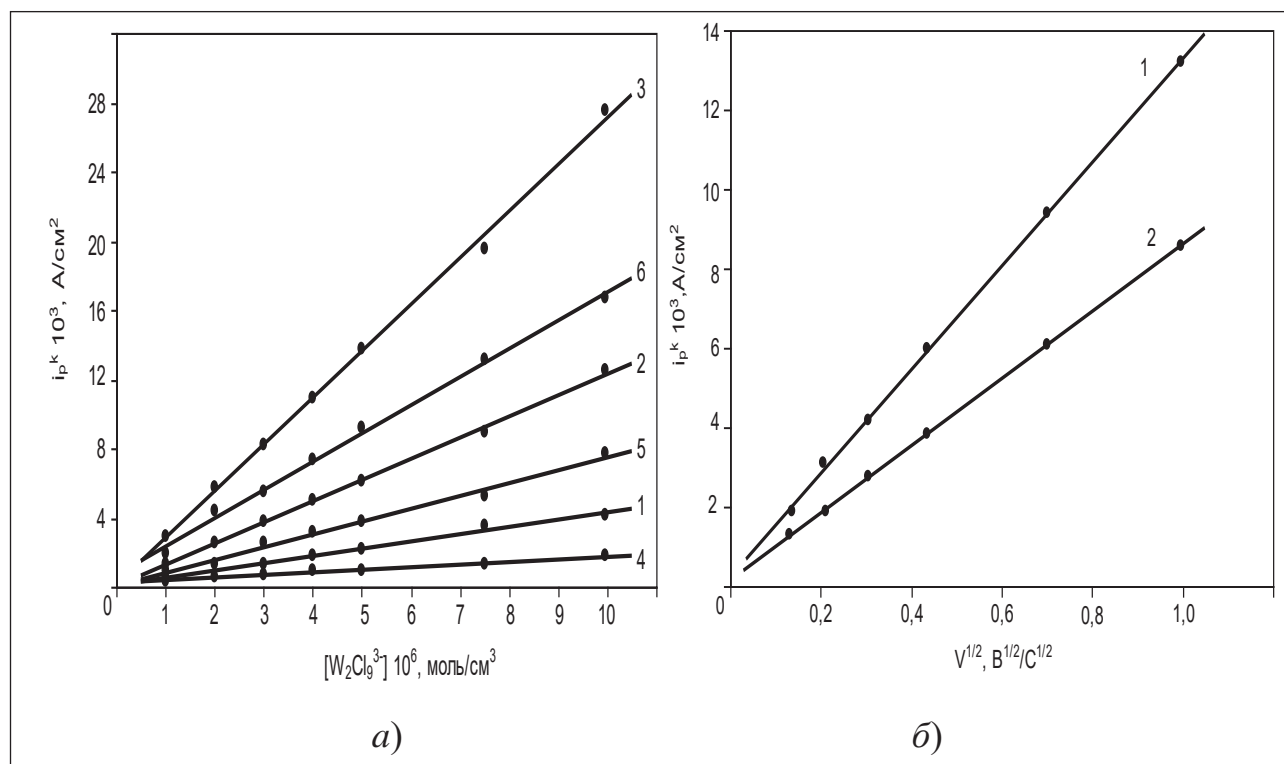


Рис. 2. Зависимость величины катодных пиковых токов в расплаве KCl-NaCl- $K_3W_2Cl_9$ от концентрации $K_3W_2Cl_9$ (а) и в расплаве KCl-NaCl – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ от скорости поляризации (б): а) кривые 1–3 – первые волны электровосстановления; кривые 4–6 – вторые; кривые 1, 4 – скорость поляризации 0,02 В/с; кривые 2, 5 – 0,2 В/с; кривые 3, 6 – 1,0 В/с; б) кривая 1 – первая волна электровосстановления, кривая 2 – вторая волна

Как было показано в работе [6, с. 346], уравнение Санда для второй стадии выглядит следующим образом:

$$(\tau_1 + \tau_2)^{0,5} - \tau^{0,5} = \frac{\pi^{0,5} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{0,5} \cdot C}{2i}, \quad (4)$$

где τ_1 и τ_2 – переходное время первой и второй стадии электродного процесса соответственно. Линейная зависимость $1/i$ относительно $[(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2}]$ для второй стадии подтверждает диффузионную контролируемость электродного процесса. Результаты измерений также показали, что значение отношений $i\tau^{0,5}$ в области концентраций $K_3W_2Cl_9$, $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$ моль/см³ увеличивается с возрастанием концентрации. Такое поведение переходного времени соответствует описанному выше поведению плотностей пиковых токов при вольтамперометрическом изучении.

Таким образом, результаты исследования электрохимического поведения $K_3W_2Cl_9$ в расплаве KCl-NaCl при 973–1023 К, проведенного методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии, коррелируют между собой и позволяют сделать вывод, что электровосстановление димерных комплексов вольфрама осуществляется в две стадии:



Первая трехэлектронная стадия (5) представляет необратимый диффузионно-контролируемый процесс, вторая (6) – соответствует квазиобратимому диффузионно-контролируемому процессу. При низких концентрациях $K_3W_2Cl_9$ определяющей является вторая стадия, а при высоких – первая.

Экспериментальные данные отражают замедленное взаимодействие ионов $W_2Cl_9^{3-}$ с анионами Cl⁻ с образованием мономерных ионов WCl_6^{3-} :



Поэтому отличительной особенностью галогенидных вольфрамсодержащих расплавов является наличие в них димерных анионов, что отражает тенденцию этого металла к образованию координационных соединений со связью «металл – металл». Возможность образования соединений такого типа подтверждается изучением поведения вольфрама в расплавах хлоридов щелочных металлов методами спектроскопии комбинационного рассеяния и электрохимического анализа [7, с. 530].

Электроосаждение вольфрама на неэлектропроводящие материалы из хлоридных расплавов. При изучении электрохимического поведения галогенидных димерных комплексов вольфрама

в расплаве KCl-NaCl-K₃W₂Cl₉, было обнаружено, что при электроосаждении вольфрама металлическое покрытие осаждается и на неэлектропроводные конструкционные материалы (керамику и кварц). Особенно это явление становилось заметным при их соприкосновении с катодом. Покрытия характеризовались значительной неравномерностью. Разъяснение этого явления потребовало отдельного изучения предэлектродной подготовки поверхности керамики и кварца. Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке. Электролитом служил расплав KCl-NaCl-K₃W₂Cl₉. Исследуемые образцы представляли собой пластинки из плавленого кварца, оксида циркония (IV) и алунда Al₂O₃ площадью 3–5 см² на вольфрамовом токоподводе. В ячейке поддерживали атмосферу аргона.

При выдержке образцов оксида циркония (IV) и алунда в расплаве без тока они постепенно покрывались металлическим проводящим слоем. Слой характеризовался неравномерностью, хотя на отдельных участках его толщина составляла до 5–10 мкм (рис. 4). Рентгеноструктурный анализ показал наличие в слое металлического вольфрама. На образцах кварца металлической фазы не обнаружено, изменений они практически не претерпевали. Снижение температуры с 1023 ниже 973 К значительно замедляет образование осадка.

Образцы, металлизированные без тока, подвергали последующему электролизу при температуре 1023 К и катодной плотности тока 0,15–0,10 А/см². Причем последнюю рассчитывали на всю поверхность образца с учетом вольфрамового токоподвода. При этом осаждалось вольфрамовое покрытие. Неметаллизированные образцы, как и

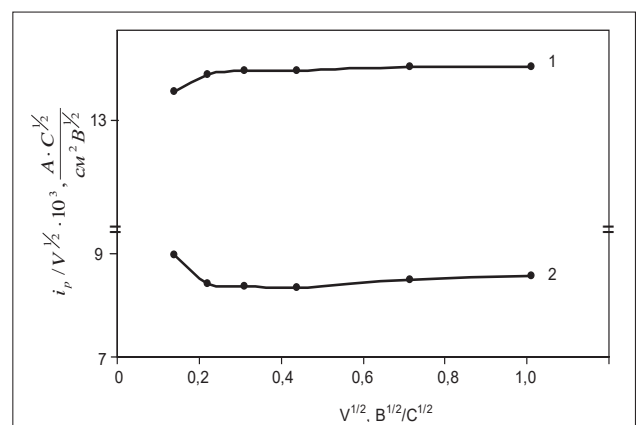
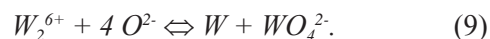


Рис. 3. Зависимость величины $i_p/V^{1/2}$ от скорости поляризации $V^{1/2}$ в расплаве KCl-NaCl – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ K₃W₂Cl₉, для первой (1) и второй (2) волн электровосстановления

кварцевые, покрывались металлической пленкой лишь в месте контакта с вольфрамовым токоподводом.

Анализ экспериментальных данных позволяет предположить следующий механизм образования первичного проводящего слоя. Как было показано нами, в расплавах $KCl-NaCl-K_3W_2Cl_9$ вольфрам находится преимущественно в виде ионов $W(III)$. В хлоридном расплаве они находятся в равновесии с вольфрамом. При появлении в хлоридном расплаве ионов кислорода в результате растворения кислородсодержащей керамики возможно протекание реакции диспропорционирования

ионов $W(III)$ на металл и оксианионы более высокой валентности:



Выводы.

1. Корреляция электрохимических методов исследования подтверждает двухстадийность электровосстановления димерных анионов в хлоридном расплаве.

2. Показана перспективность расплава $KCl-NaCl-K_3W_2Cl_9$ для осаждения вольфрамовых покрытий.

Список литературы:

1. Katagiri A., Suzuki M., Takehara Z. Electrodeposition of Tungsten in $ZnBr_2-NaBr$ and $ZnCl_2-NaCl$ Melts. J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. P. 767–773.
2. Sequeira C.A.C. Electroanalytical Study of the Reduction of Chloride Complexes in Molten $LiCl-KCl$ Eutectic. J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 2526–2531.
3. Malyshev V., Gab A., Uskova N., Soloviev V. Chemistry and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts. Molten Salts. Bulletin. 2004. № 2. P. 1–10.
4. Malyshev V., Gab A., Uskova N., Soloviev V. Structure and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts. Proceedings of International Symposium of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard. Carry le Rouet, France, June 26–28, 2003. Carry le Rouet, France, 2003. P. 517–532.
5. Шаповал В., Заруцкий И., Малышев В. Механизм образования и разряда ЭХАЧ при электрохимическом синтезе диборида титана в хлоридно-фторидном расплаве. Электрохимия. 1998. Т. 34. № 10. С. 1107–1113.
6. Плэмбек Д. Электрохимические методы анализа; пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
7. Carantzob G., Hasiotis C., Kontoyannis C. Raman-Spectroscopy Investigations of tungsten-containing chloride melts. Electrochemical Society Proceedings. 1996. Vol. 96–7. P. 530–531.

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ВОЛЬФРАМУ ТА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ВОЛЬФРАМУ В ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ

Методами циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії та потенціостатичного електролізу вивчено механізм електровідновлення $K_3W_2Cl_9$ в еквімолярному розплаві $KCl-NaCl$. Відновлення здійснюється у дві стадії, ускладнені реакцією диспропорціонування W_2^{6+}/W^{3+} . Розраховано коефіцієнти дифузії, числа переносу та кількість електронів, що беруть участь на різних стадіях процесу. Вивчено електроосадження вольфраму на неелектропровідні матеріали із хлоридних розплавів.

Ключові слова: електровідновлення, електроосадження, вольфрам, комплекси вольфраму, хлоридний розплав.

ELECTROREDUCTION OF TUNGSTEN COMPLEXES AND TUNGSTEN ELECTROREDUCTION IN CHLORIDE MELT

The mechanism of $K_3W_2Cl_9$ electroreduction in equimolar $KCl-NaCl$ melt was studied by cyclic voltammetry, chronopotentiometry and potentiostatic electrolysis methods. Electroreduction is realized in two stages, complicated by disproportionation reaction W_2^{6+}/W^{3+} . Diffusion coefficients, numbers of transfer and numbers of electrons which take part in different stages of process were calculated. Tungsten electroreduction on nonconductive materials from ionic melts was studied.

Key words: electroreduction, electrodeposition, tungsten, tungsten complexes, chloride melts.