

УДК 546.78'784:(546.32'34'131+546.33'36'131):(544.653+544.174.2)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. А. А. Рыжов<sup>а</sup>, А. Б. Иванов<sup>а</sup>, В. А. Волкович<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

\*e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Поступила в редакцию 17.07.2018

Методами высокотемпературной электрохимии и спектроскопии исследовано анодное растворение металлического вольфрама в расплавах эвтектических смесей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  (723–1023 К) и  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  (823–1023 К). Показано, что в расплав переходят ионы  $\text{W(IV)}$ . Определены условные стандартные электродные потенциалы вольфрама.

*Ключевые слова:* вольфрам, хлоридный расплав, электродный потенциал.

DOI: 10.1134/S0235010619010171

### ВВЕДЕНИЕ

Жидкосолоевой ядерный реактор с топливом в виде фторидного или хлоридного расплава рассматривается в качестве одного из перспективных типов ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Одним из факторов, сдерживающих внедрение данного типа ЯЭУ, является подбор материалов, обладающих достаточной коррозионной стойкостью в контакте с солевыми расплавами. Металлический вольфрам является одним из возможных конструкционных материалов. Вместо чистого вольфрама могут быть использованы вольфрамовые покрытия. Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов являются возможными рабочими средами для электролитического осаждения вольфрама. Для разработки технологического процесса необходима информация об электрохимических свойствах вольфрама в хлоридных расплавах, в частности об электродных потенциалах.

Имеющиеся в литературе сведения об электрохимических свойствах вольфрама в высокотемпературных галоидных расплавах ограничены и зачастую противоречивы. Это связано, в том числе, с экспериментальными трудностями, обусловленными высоким сродством хлоридных соединений вольфрама к кислороду; наличие в атмосфере над расплавом следовых количеств кислорода приводит к повышению степени окисления ионов вольфрама, образованию оксихлоридных соединений [1].

В работе [2] было показано, что в расплаве  $\text{KCl}-\text{KF}$  в равновесии с металлическим вольфрамом находятся ионы  $\text{W(V)}$  и  $\text{W(VI)}$ , были получены температурные зависимости условных стандартных электродных потенциалов  $E_{\text{W(VI)/W}}^*$  и  $E_{\text{W(V)/W}}^*$  в интервале 923–1123 К. В результате анализа изотерм электродных потенциалов вольфрама в расплаве  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  был сделан вывод о присутствии в равновесии с металлом ионов  $\text{W(IV)}$  и  $\text{W(V)}$  [3, 4]. Электродные потенциалы вольфрама также были измерены в расплавах  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  и  $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$  [5]. Однако во всех указанных работах контроль содержания кислорода в атмосфере не осуществлялся. Целью настоящей работы являлось определение электродных потенциалов вольфрама в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов в условиях, позволяющих максимально исключить влияние кислорода на результаты измерений.

Таблица 1

**Результаты определения степени окисления ионов вольфрама,  
образующихся при анодном растворении металла в расплавах хлоридов щелочных металлов**

T, К	Q, Кл	Убыль массы анода, г	Средняя степень окисления вольфрама	
			по убыли массы	оксидиметрический анализ
Расплав 3LiCl–2KCl				
823	72	0.0358	3.84	4.08
1023	180	0.0851	4.03	4.08
1123	144	0.0694	3.95	3.76
Расплав NaCl–2CsCl				
823	360	0.1860	3.69	3.88
923	360	0.1828	3.75	3.73
1023	360	0.1911	3.59	3.96
1123	360	0.1949	3.52	4.25
1123	360	0.2044	3.36	4.23

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли в расплавах на основе эвтектических смесей 3LiCl–2KCl и NaCl–2CsCl. Ионы вольфрама в расплав вводили анодным растворением металла (анодная плотность тока 0.05–0.1 А/см<sup>2</sup>) непосредственно перед проведением потенциометрических измерений. В качестве катода при анодном растворении использовали свинцовый электрод. Эксперименты проводили в аргоновом перчаточном боксе GS MEGA (Glovebox Systemtechnik), оборудованном печами, позволяющими выполнять электрохимические и спектроскопические измерения в солевых расплавах. Содержание влаги и кислорода в атмосфере не превышало 10<sup>-5</sup> и 10<sup>-4</sup>%, соответственно. Электрохимические измерения выполняли с помощью потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, состоявший из серебряной проволоки, погруженной в расплав соли-растворителя, содержащий 1 мол. % AgCl. По окончании экспериментов определяли концентрацию вольфрама в рабочем электролите с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью установления степени окисления ионов вольфрама, находящихся в равновесии с металлом, в первой серии экспериментов было изучено анодное растворение металлического вольфрама. Число электронов, принимающих участие в анодном процессе, рассчитывали по убыли массы анода и количеству пропущенного электричества. Среднюю степень окисления вольфрама определяли по результатам оксидиметрического анализа проб электролитов. Примеры полученных результатов представлены в табл. 1. При использованных в работе плотностях анодного тока, растворение вольфрама протекает по четырехэлектронной схеме и средняя степень окисления ионов вольфрама в расплаве также близка к четырем. В качестве дополнительного метода исследования, в процессе анодного растворения металла проводили регистрацию электронных спектров поглощения (ЭСП) расплавов. Пример ЭСП представлен на рис. 1. Разложение ЭСП на индивидуальные компоненты позволило выявить полосы, соответствующие электронным переходам, ожидаемым для октаэдрическикоордини-

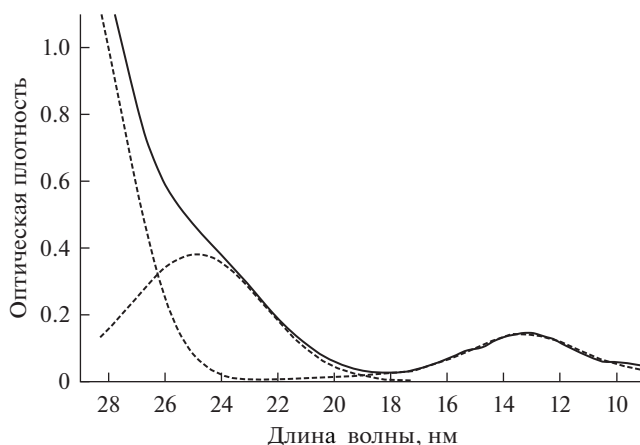


Рис. 1. ЭСП продуктов анодного растворения вольфрама в расплаве NaCl–2CsCl, разложенный на индивидуальные компоненты.

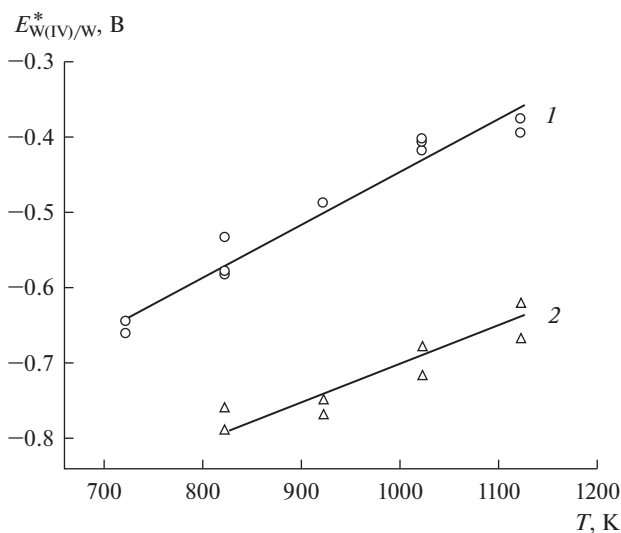
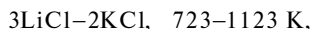


Рис. 2. Температурные зависимости условного стандартного электродного потенциала вольфрама в расплавах на основе эвтектических смесей 3LiCl–2KCl (1) и NaCl–2CsCl (2).

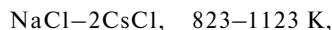
рованного комплексного иона вольфрама(IV) – два спинразрешенных  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  и  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  перехода с максимумами около 13000 и 24500  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. Таким образом, результаты спектроскопических измерений подтверждают, что в процессе анодного растворения вольфрама в расплав переходят преимущественно ионы  $W(IV)$ , образующие комплексные ионы  $WCl_6^{2-}$ .

По результатам потенциометрических измерений были определены электродные и рассчитаны условные стандартные электродные потенциалы вольфрама. Полученные результаты представлены на рис. 2. Температурные зависимости  $E_{W(IV)/W}^*$  (пересчи-

танные относительно хлорного электрода сравнения) удовлетворительно описываются следующими уравнениями:



$$E^* = -1.147 + 7.01 \cdot 10^{-4} \cdot T (\pm 0.04 \text{ В}), \quad (1)$$



$$E^* = -1.189 + 4.87 \cdot 10^{-4} \cdot T (\pm 0.04 \text{ В}). \quad (2)$$

На основании электрохимических измерений было рассчитано изменение свободной энергии Гиббса образования тетрахлорида вольфрама в соответствующих солях-растворителях и получены следующие уравнения температурных зависимостей:

$$\Delta G_{\text{WCl}_4}^* = -442.8 + 0.271 \cdot T, \text{ кДж/моль (3LiCl-2KCl)}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{WCl}_4}^* = -458.9 + 0.188 \cdot T, \text{ кДж/моль (NaCl-2CsCl)}. \quad (4)$$

Видно, что устойчивость комплексных ионов вольфрама в исследованных расплавах повышается с увеличением среднего радиуса катионов соли-растворителя, что является следствием уменьшения поляризующего воздействия со стороны катионов второй координационной сферы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодное растворение металлического вольфрама протекает по четырехэлектронной схеме. В равновесии с металлом в расплаве присутствуют ионы вольфрама(IV). Определены условные стандартные электродные потенциалы вольфрама и термодинамические характеристики комплексных ионов вольфрама в расплавах. Устойчивость ионов  $\text{WCl}_6^{2-}$  снижается с уменьшением среднего радиуса катионов соли-растворителя.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.5062.2017/8.9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Danilov D.A., Volkovich V.A., Vasin B.D., Polovov I.B., Griffiths T.R. Tungsten chemistry in alkali chloride melts // *Z. Naturforsch.* 2007. **62a**. P. 739–744.
2. Виноградов А.М., Волкович А.В., Жбанов А.М., Ковалев Б.Ф., Цыпленков С.К. Равновесные потенциалы вольфрама в расплаве  $\text{KCl-KF-WCl}_6$  // *Изв. вузов. Цвет. Metallurgia.* 1981. № 5. С. 71–74.
3. Школьников С.Н., Манненков М.И., Ярмолович А.К. Равновесные потенциалы вольфрама в расплаве хлоридов калия и натрия // *ЖПХ.* 1973. **46**. С. 1918–1921.
4. Манненков М.И., Школьников С.Н. Анодное растворение вольфрама в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах // *Изв. вузов. Цвет. Metallurgia.* 1974. № 1. С. 65–68.
5. Ivanov A.B., Volkovich V.A., Poskryakov D.A., Vasin B.D., Griffiths T.R. Electrode potentials of tungsten in fused alkali chlorides // *AIP Conference Proceedings.* 2016. **1767**. P. 020010 (1–6).

**Electrochemical Properties of Tungsten in Melts of Alkali Chloride Metals***A. A. Ryzhov<sup>1</sup>, A. B. Ivanov<sup>1</sup>, V. A. Volkovich<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Ural Federal University, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira st., 19*

Anodic dissolution of tungsten in the melts of 3LiCl–2KCl (723–1023 K) and NaCl–2CsCl (823–1023 K) eutectic mixtures was studied employing high temperature electrochemistry and spectroscopy methods. It was shown that W(IV) ions are transferred to the melt. Formal standard electrode potentials of tungsten were determined.

*Keywords:* tungsten, chloride melt, electrode potential

## REFERENCES

1. Danilov D.A., Volkovich V.A., Vasin B.D., Polovov I.B., Griffiths T.R. Tungsten chemistry in alkali chloride melts // *Z. Naturforsch.* 2007. **62a**. P. 739–744.
2. Vinogradov A.M., Volkovich A.V., Zhbanov A.M., Kovalev B.F., Tsyplenkov S.K. Equilibrium potentials of tungsten in KCl–KF–WCl<sub>6</sub> melt [*Ravnovesnyye potentsialy vol'frama v rasplave KCl–KF–WCl<sub>6</sub>*] // *Izv. Vuzov. Tsvet. Metallurgiya*, 1981. № 5. P. 71–74. [In Rus.].
3. Shkol'nikov S.N., Mannenkov M.I., Yarmolovich A.K. Equilibrium potentials of tungsten in the melt of sodium and potassium chlorides [*Ravnovesnyye potentsialy vol'frama v rasplave khloridov kaliya i natriya*] // *ZHPKH*. 1973. **46**. P. 1918–1921. [In Rus.].
4. Mannenkov M.I., Shkol'nikov S.N. Anodic dissolution of tungsten in chloride and chloride-fluoride melts [*Anodnoye rastvoreniye vol'frama v khloridnykh i khloridno-floridnykh rasplavakh*] // *Izv. Vuzov, Tsvet. Metallurgiya*. 1974. № 1. P. 65–68. [In Rus.].
5. Ivanov A.B., Volkovich V.A., Poskryakov D.A., Vasin B.D., Griffiths T.R. Electrode potentials of tungsten in fused alkali chlorides // *AIP Conference Proceedings*. 2016. **1767**. P. 020010 (1–6).