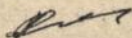


АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
Институт общей и неорганической химии

На правах рукописи

АНДРИЙКО АЛЕКСАНДР АФАНАСЬЕВИЧ



МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
В РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ ФТОРИДЫ

02.00.05. - электрохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора  
химических наук

Киев - 1998

544.6  
544.557



00344158 (P)

Робота виконана в Інституті  
хімії Академії наук України

Научний консультант - доктор хімічних наук, професор  
З.В.ПАНОВ

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
А.Т.ВАСЬКО  
доктор технічних наук, професор  
Ю.Г.ОЛЕСОВ  
доктор хімічних наук  
Е.П.ЖЕЛИБО

Ведущая организация - Інститут високотемпературної  
електрохімії Російської Академії наук,  
г.Екатеринбург

Защита состоится "10" июня 1993 г.  
на заседании специализированного совета Д.016.16.01  
при Институте общей и неорганической химии Академии наук  
Украины по адресу: 252068, г.Киев, проспект Палладина,  
32/34, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института общей и неорганической химии АН Украины

Автореферат разослан "3" мая 1993 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

ГЛУЩАК Тамара Степановна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Ионные расплавы, содержащие комплексные фториды, представляют практический интерес. Ежегодно публикуются сотни работ, относящихся к получению алюминия, тугоплавких металлов, порошков, к электрохимическому синтезу соединений и другим вопросам, связанным с изучением и применением таких расплавов.

Многолетний опыт работы в области экспериментальных исследований фторидных расплавов, анализа обширного фактического материала, приводит к следующим выводам. Во-первых, многочисленные экспериментальные данные раздроблены, хаотичны и никак не укладываются в стройную систему. Объяснения аналогичных фактов у различных авторов зачастую противоречивы и оставляют впечатление произвольности. В частности, предлагаемые механизмы конкретных процессов, как правило, включают элементарные электрохимические стадии переноса нескольких электронов, что противоречит представлениям теории химической кинетики. Во-вторых, ряд известных фактов и явлений вообще не имели приемлемых объяснений (образование металло-солевых катодных осадков, анодный эффект на угольных электродах, кризис процесса при совместном выделении алюминия и кремния из криолитных расплавов и др.). Наконец, очевидна явная недостаточность или ненадежность сведений о физико-химических свойствах фторидных расплавов.

В связи с этим поиск обобщений и разработка новых подходов в данной области электрохимии является весьма актуальной задачей. Одним из положений, которое может быть заложено в основу такой обобщающей концепции, на наш взгляд, является представление о многоэлектронном электрохимическом процессе как о сумме последовательных одноэлектронных стадий. Эта идея высказывалась и ранее, однако попытки ее последовательного применения в электрохимии многоэлектронных процессов в расплавах нам не известны. Это не удивительно, поскольку при этом неизбежно возникает ряд проблем: сопутствующие межвалентные реакции, методы оценки устойчивости соединений низшей валентности СНВ, пересмотр некоторых укоренившихся представлений, противоречащих "одноэлектронной" концепции стадийности. Применение такой концепции, при условии решения отмеченных проблем, может быть плодотворным для исследования кинетики и механизма многоэлектронного процесса, каким является разряд комплексных фторидных частиц.

Реальные процессы электролиза, в которых происходит формирование, например, катодного осадка, протекают в масштабах времени

порядка  $10^3$  с. Поэтому они имеют качественные особенности, которые не могут быть описаны исключительно в рамках механизма разряда поливалентных частиц. Для исследования длительных процессов и объяснения ряда фактов, частично отмеченных выше, нужны дополнительные идеи. Анализ работ в смежной области электрохимии - тугоплавких металлов в водных растворах - показал, что для обобщения данных по электролизу фторидных расплавов может быть использована модель твердофазного восстановления в трехфазной системе электролит - пленка - металл.

Целью работ, таким образом, была попытка обобщения экспериментального материала по электрохимии поливалентных элементов во фторидных расплавах (в первую очередь полученных лично автором данных по системам, содержащим соединения  $Ge$ ,  $Si$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ) на основе развития "одноэлектронной" модели стадийного многоэлектронного процесса и пленочной модели электролиза.

Научная новизна. Впервые четко сформулированы представления о многоэлектронном процессе как о последовательности одноэлектронных элементарных стадий, в которых образуются все возможные СНВ, вступающие в одноэлектронные реакции межвалентных взаимодействий. Исходя из этого, предложен метод оценки устойчивости СНВ, разработана теория межвалентных равновесий в многоэлектронных системах и методов изучения таких систем. Предложена общая схема исследования кинетики многоэлектронного процесса, экспериментально изучены стадийные процессы электровосстановления соединений германия и кремния во фторидных расплавах.

На большом фактическом материале показана применимость пленочной модели электроосаждения ко многим процессам электролиза фторидных расплавов. Разработана модель пленочной системы (ПС), в которой пленка представляется как полифункциональный проводник по А.А.Великанову. Предложена классификация ПС по преобладающему типу проводимости пленки. Это позволило объяснить механизм формирования металло-солевых катодных осадков, особенности длительного процесса электрорафинирования поливалентных элементов, кризисные явления на катоде при получении алюмокремниевых сплавов, закономерности возникновения анодного эффекта.

Методы современной теории динамических систем (теории бифуркаций) применены к изучению макрокинетики процессов в пленочных системах. В результате впервые получены теоретические модели, описывающие электролиз в условиях развитого анодного эффекта; поведение электрорафинирования поливалентного элемента в процессах большой

длительности; саморазрушение энергоемких литиевых ХИТ при наличии дефектов пленки на литии.

Получены новые результаты в области высокотемпературной физической химии комплексных фторидов: стадийный механизм термического разложения; закономерности реакций вытеснения простых фторидов; классификация элементов по способности к образованию оксифторидов; химия процессов в оксифторборатных и оксифторсиликатных расплавах.

Перечисленные результаты получены в значительной степени благодаря расширению методической базы исследований - как экспериментальной (новые методы исследования плотности дисперсных тел и вязкости жидкостей, автоматической гравиметрии и электрогравиметрии), так и теоретической (метод анализа траектории изменения состава расплава в ходе длительного процесса, критерий диагностики класса сопутствующих химических реакций в методе хронопотенциометрии).

Практическая ценность работы. Установленные в работе научные положения и закономерности использованы в ряде прикладных разработок. Некоторые из них уже применяются в промышленности (получение алюминокремниевых сплавов в промышленных электролизерах; флюс для высокотемпературной пайки; солевые составы для очистки алюминиевых сплавов), часть находится на стадии опытно-промышленных испытаний (получение порошков кремния электролизом; технология утилизации отходов ниобия и тантала), остальные прошли лабораторные испытания (электролит для получения порошков бора, получение пластинчатых кристаллов кремния).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на У Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Днепропетровск, 1978), III и IV Украинской республиканской конференции по электрохимии (Киев, 1980 и Харьков, 1984), VIII и IX Всесоюзной конференции по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Ленинград, 1983 и Свердловск, 1987), V и VI конференциях соц. стран по химии расплавленных солей (Киев, 1984 и Смоленце, 1988), на научных семинарах Института высокотемпературной электрохимии РАН (Свердловск-Екатеринбург, 1985, 1992), на научных конференциях ИОНХ в 1983 - 1991 гг.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 30 статьях в научных журналах и сборниках, получено 15 авторских свидетельств.

Объем и структура работы. Материал диссертации изложен по принципу идея - модель - теоретическое описание - эксперимент, то есть, от общего к частному. При этом использованные идеи и ме-

тоды построения моделей, а также результаты их теоретического исследования, изложены подробно, а экспериментальный материал - реферативно, со ссылками на публикации автора для интересующихся деталями. Такой способ изложения позволил существенно сократить объем рукописи и свести до самого необходимого минимума количество цитируемых литературных источников.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка литературы из 171 источника. Материал изложен на 214 стр. машинописного текста, включая 4 таблицы и 53 рисунка.

Глава I. Общие закономерности электрохимического поведения соединений поливалентного элемента. Понятия и определения

I.1. Стадийность. Развиваемая в работе концепция стадийного многоэлектронного процесса является синтезом механизма К.Феттера, рассматривающего многоэлектронный процесс как последовательность одноэлектронных стадий, но совершенно не учитывающий химических превращений промежуточных СНВ, и "гетеростадийного" механизма Л.Ф.Козина, который включает в рассмотрение взаимодействия с участием СНВ, однако допускает наличие элементарных многоэлектронных стадий.

Основные положения используемого подхода формулируются следующим образом:

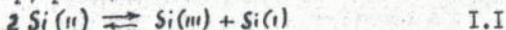
1/ Допущение о переносе двух или более электронов в одном элементарном акте взаимодействия не используется. Многоэлектронный процесс представляется как чередование последовательных одноэлектронных стадий.

2/ В таком процессе образуются все возможные промежуточные соединения низшей валентности.

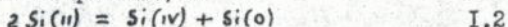
3/ СНВ вступают между собой в реакции межвалентных взаимодействий МВ.

4/ В понятие МВ включаются все реакции, сопровождающиеся обменом электронов между частицами. Реакция диспропорционирования, когда взаимодействуют частицы в одинаковых степенях окисления, является частным случаем.

5/ Элементарные МВ считаются одноэлектронными, то есть, в одном элементарном акте частицы обмениваются не более, чем одним электроном. Например, реакция



является элементарным МВ, а



представляет лишь запись суммарной схемы сложного процесса.

6/ Наблюдаемый характер многоэлектронного процесса зависит от устойчивости образующихся СНВ. Понятие "устойчивость" употребляется либо в термодинамическом, либо в кинетическом смысле. Термодинамическая устойчивость характеризуется константой равновесия, а кинетическая - константой скорости МВ. Для количественной характеристики термодинамической устойчивости используется фиксированный набор независимых межвалентных равновесий, выбор которых обосновывается

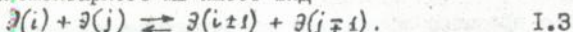
в главе 2.

7/ При низкой устойчивости СНВ наблюдаемый многоэлектронный процесс будет выглядеть как одностадийный, а при высокой он расщепляется на ряд последовательных видимых процессов. Существует промежуточная область, в которой процесс проявляется в виде искаженных электрохимических волн.

8/ При низкой растворимости СНВ возможно образование новых фаз на электроде. В равновесных условиях число сосуществующих фаз определяется правилом фаз Гиббса.

1.2. Механизм многоэлектронного процесса. При разработке количественной теории многоэлектронного процесса на основе изложенных в п.1.1 положений возникают два затруднения. Первое заключается в том, что сопутствующие химические реакции МВ имеют 2-й порядок. Следовательно, дифференциальные уравнения кинетики являются нелинейными.

Во-вторых, согласно п.5 раздела 1.1, общее уравнение сопутствующего элементарного МВ имеет вид



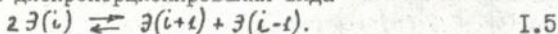
Если максимальная степень окисления равна  $N$ , то число реакций (I.3), включая обратные, равно

$$\varphi = N(N-1). \quad \text{I.4}$$

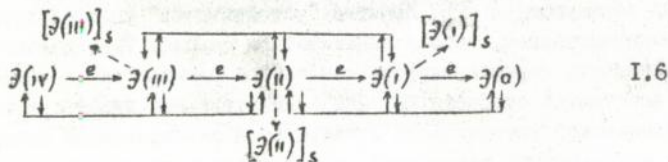
При  $N > 2$  очевидно, что строгий учет всех реакций (I.3) становится практически невозможным.

Кроме того, в реальных процессах возможно наложение и других химических реакций (диссоциация комплексов, взаимодействие с фоновым электролитом и др.). Поэтому сделан вывод о необходимости введения корректных упрощений.

Предлагается упрощенная реакционная схема, которая учитывает не все реакции (I.3), а только те из них, для которых  $i = j$ , т.е.  $N-1$  реакция диспропорционирования вида



Например, для четырехэлектронного процесса предлагаемая схема может быть записана следующим образом



Контурами I - III здесь обозначены реакции (1.5), а стрелками  $\xrightarrow{e}$  гетерогенные процессы обмена электронами между частицей и электродом. Пунктирные стрелки указывают на возможность осаждения СНВ на электроде, что приводит к образованию пленки.

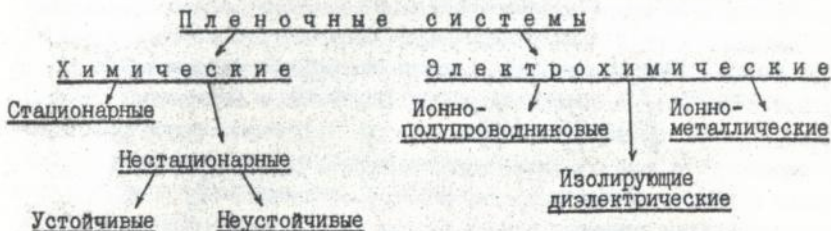
Применение рассмотренной схемы к экспериментальному исследованию конкретных процессов рассмотрено в главе 3.

1.3. Пленочные электродные системы: образование, общие свойства и классификация. Если в процессе электролиза хотя бы одно из образующихся промежуточных СНВ имеет низкую растворимость, образуется трехфазная система электролит - пленка СНВ - металл. Согласно А.Т.Васько, мы называем такое образование электродной пленочной системой (ПС).

Наличие процесса формирования ПС зафиксировано рядом экспериментов (хронопотенциометрия, максимумы на стационарных поляризационных кривых, автоматическая электрогравиметрия и др.).

После образования ПС пленка рассматривается как активный участник процесса, а не как простое пассивирующее образование. В первом приближении принимается, что пленка обладает свойствами полифункционального проводника по А.А.Великанову: I - ПФП - это проводник, который имеет одновременно электронную и ионную составляющую электропроводности; II - ПФП считается аморфным и III - электронная составляющая может быть металлической или полупроводниковой.

Таким образом, ПС представляется в виде последовательного соединения проводника I-го рода - ПФП - проводника II-го рода. В зависимости от преобладающего типа и величины составляющих проводимости пленочного ПФП, складывается следующая классификация ПС:



1.4. Химические ПС. Образование этих систем, не связанное с протеканием электрического тока через межфазную границу, имеет место, например, при взаимодействии керамических материалов с расплавами.

Если твердый образец химически взаимодействует с одним из

компонентов расплава  $\mathcal{U}$ , образуя соединение  $\mathcal{V}$  с низкой растворимостью, то это соединение способно образовать пленку на поверхности образца и частично диффундировать в жидкость.

Для стационарной толщины пленки справедлива формула

$$\lambda_{ст} = \alpha \delta \left( \frac{u_0}{l} - 1 \right) - \frac{D}{k}, \quad \text{I.7}$$

где  $\delta$  - толщина диффузионного слоя в жидкости,  $u_0$  - концентрация исходного компонента  $\mathcal{U}$  в объеме расплава,  $l$  - растворимость продукта реакции,  $\alpha$  - коэффициент проницаемости (сплошности) осадка,  $D$  - коэффициент диффузии,  $k$  - константа скорости гетерогенной реакции.

При таком сочетании параметров, что  $0 < \lambda_{ст} < L$ , где  $L$  - число, характеризующее геометрический размер всей системы (например, диаметр ячейки), образуется стационарная система, с конечной толщиной пленки на поверхности. Если же растворимость  $l$  пленки очень мала, то  $\lambda_{ст}$  превысит характерный размер системы и, следовательно, стационарное состояние будет практически недостижимо. Поведение такой устойчивой нестационарной системы асимптотически описывается известным параболическим законом роста пленки во времени.

Существует и другой, неустойчивый тип нестационарных систем, для которых формула (I.7) дает  $\lambda_{ст} < 0$ . Это значит, что складывается такое сочетание параметров (например, очень малые величины  $\alpha$  или  $k$ ), когда пленка образуется, но стационарная положительная толщина ее невозможна. Такие системы существуют либо при частичном заполнении поверхности, либо в режиме периодического осаждения и растворения пленки.

Рассмотрена также математическая формулировка задачи описания кинетики осаждения пленки в химической системе. Она состоит в решении системы дифференциальных уравнений диффузии в движущейся системе координат. Эти уравнения сильно нелинейны и имеют вид:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + j \frac{\partial y}{\partial x}, \quad \text{I.8}$$

где параметр  $j$  представляет собой скорость движения границы осадка, которая, в свою очередь, зависит от потоков  $\frac{\partial y}{\partial x}$  при  $x=a$ . Асимптотическим решением данной задачи при  $\alpha \neq 0$  и  $l=0$  будет параболический закон роста, что соответствует устойчивому типу нестационарных систем. А в общем случае задача не поддается строгому анализу. Можно отметить возможность колебательных решений, в которых на общее возрастание или уменьшение массы образца накладываются периодические изменения количества осадка на поверхности. Несколько экспериментальных примеров таких процессов приведены в диссертации.

1.5. Макрокинетика процессов в пленочных системах. С точки зрения термодинамики рассматриваемые системы являются открытыми и далекими от состояния равновесия. Традиционные методы физической химии мало пригодны для исследования таких объектов. Нами использованы теоретические методы изучения динамических систем, которые в настоящее время принято называть теорией бифуркаций.

Этот мощный теоретический подход пока не получил широкого распространения в физико-химических исследованиях, а простые и доступные для нематематиков руководства отсутствуют. Поэтому в данном разделе диссертации приведено короткое введение в основные принципы теории применительно к исследованию моделей сильно неравновесных физико-химических систем.

Вначале изложены центральные понятия теории динамических систем: обратные связи - влияние переменных на скорости их изменения; устойчивость стационарного состояния - способность системы оставаться в окрестности этого состояния при наличии малых возмущений; бифуркация - скачкообразная потеря устойчивости при малом изменении какого-либо параметра; аттрактор - "притягивающее множество", к которому стремятся траектории системы.

Далее описана последовательность анализа: качественное рассмотрение задачи - составление физической модели - определение характера обратных связей - получение предварительной информации о поведении системы - составление математической модели - исследование математической модели.

Математическая модель процесса имеет вид системы нелинейных дифференциальных уравнений, которые получаются из уравнений физических балансов (массы, энергии, заряда). Рассмотренный в работе алгоритм получения и исследования таких моделей сводится к следующему:

1/ Составление дифференциальных уравнений в естественных переменных. Приведение к безразмерным переменным и параметрам путем выбора надлежащих масштабов. Оценка возможных порядков величин параметров и по-возможности упрощение уравнений за счет отбрасывания пренебрежимо малых членов. В результате получается модель в виде системы уравнений

$$\dot{x}_i = f_i(x, \alpha) \quad 1.9$$

где  $f_i$  - функции (как правило, нелинейные) переменных  $x$  и параметров  $\alpha$ .

2/ Определение стационарных состояний из системы алгебраических уравнений

$$f_i(x, \alpha) = 0 \quad 1.10$$

3/ Анализ устойчивости точек покоя. Решение нелинейной системы (I.9) будет асимптотически устойчивым по Ляпунову, если устойчиво решение линеаризованной системы

$$\delta \dot{x}_j = \sum \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \delta x_j, \quad \text{I.II}$$

где  $\delta x_j = x_j - x_{j,c}$  - отклонения от стационарного значения переменных. Устойчивость же системы (I.II) устанавливается анализом матрицы коэффициентов

$$A = \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right). \quad \text{I.I2}$$

Условиями устойчивости являются неравенства

$$\text{Sp}(A) < 0; \quad J(A) > 0, \quad \text{I.I3}$$

где  $\text{Sp}(A)$  - сумма диагональных чисел (шнур) матрицы (I.I2), т.е. сумма всех частных производных ур.(I.II) при  $i=j$ , а  $J(A) = \det A$  определитель матрицы.

4/ Нахождение точек бифуркации. Потеря устойчивости, или бифуркация, происходит при таких сочетаниях параметров, когда неравенства (I.I3) нарушаются. Задача, следовательно, сводится к решению соотношений (I.I3), записанных в виде равенств. Наиболее наглядным результатом является построение бифуркационной диаграммы, разбивающей всю область параметров на устойчивую и неустойчивую части. Если точки бифуркации определены, то представляет интерес:

5/ Исследование поведения системы после бифуркации. Возможны всего три варианта развития событий после потери устойчивости, в соответствии с возможными типами аттракторов системы.

Если аттрактор - точка в фазовом пространстве, то система скачком перейдет в новое стационарное состояние. Это новое состояние может быть физически нереальным (например, близкая к бесконечности температура в некоторых термокинетических моделях, см. ниже), и тогда система будет вести себя катастрофически.

Если в окрестности старого, потерявшего устойчивость, состояния равновесия существует аттрактор в виде замкнутой кривой (предельный цикл), то возникнут незатухающие колебания. Это так называемая бифуркация Хопфа, которой посвящено большинство теоретических исследований.

Наконец, имеется возможность перехода системы в режим динамического хаоса, что связано с существованием открытого недавно "странного" аттрактора. Этот вариант поведения пока наименее изучен.

Рассмотренные выше методы использованы нами для исследования процессов в электрохимических системах при наличии пленки на электроде. Полученные результаты излагаются в главе У.

## Глава II. Равновесные многоэлектронные системы

Если электрохимическая система содержит соединения поливалентного элемента, который имеет максимально возможную степень окисления  $N$ , то согласно принятой в данной работе концепции стадийности, необходимо учитывать возможность образования соединений во всех возможных степенях окисления, от  $N$  до 0. Будем называть такую систему  $N$ -электронной.

Если  $N$ -электронная система находится в состоянии равновесия, то очевидно, что для полного описания ее свойств необходимо задать набор  $N-1$  независимых химических равновесий с участием всех  $N+1$  соединений в степени окисления от  $N$  до 0.

Выбор независимых равновесий неоднозначен, возможно несколько вариантов. Нами установлено, что задача математического описания равновесных свойств будет наиболее простой, если использовать равновесия реакций образования  $i$  моль промежуточного СНВ  $\mathcal{E}(i)$  из начального  $\mathcal{E}(0)$  и конечного  $\mathcal{E}(N)$  состояний, которые принимаются за стандартные

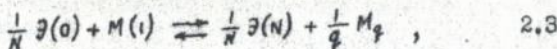


Активности при этом будут связаны через константу равновесия ур. (2.1) посредством уравнения

$$a_i^{1/N} = k_i a_0^{1-i/N} \cdot a_N^{i/N}, \quad 2.2$$

которое учитывает также и возможность образования ассоциированных соединений типа  $\mathcal{E}_n(i)$ .

В общем случае учитываются и равновесия с участием фонового электролита. Например, взаимодействие с катионами щелочных металлов описывается дополнительными равновесиями



где  $M_q$  - ассоциат, содержащий щелочной металл в нулевой степени окисления (например,  $K_2^+$ ). Уравнение типа (2.3) дает выражение для активности субиона

$$b_q = \alpha \beta^2 \left(\frac{a_0}{a_N}\right)^{1/N}, \quad 2.4$$

где  $\beta$  - активность галогенида щелочного металла в расплаве.

При рассмотренном выше выборе системы независимых равновесий во многих случаях оказывается возможным представить экспериментальные данные в виде хорошо известных математических функций: полинома

$$\varphi = \sum_0^N k_i X^i, \quad 2.5$$

или логарифмической производной полинома

$$\bar{n} = \frac{d \ln \varphi}{d \ln X} = \frac{\sum i k_i X^i}{\sum k_i X^i} \quad 2.6$$

В соответствии с изложенным, разработаны способы анализа применительно к ряду распространенных экспериментальных методов, позволяющие получить информацию об устойчивости СНВ, которая определяется константами равновесий (2.1) и (2.3).

К равновесным методам относятся исследование растворимости поливалентного металла в солевом расплаве и потенциометрия. В первом случае изучается растворимость металла либо в зависимости от его активности в металлическом сплаве при постоянном составе солевого расплава, или же в зависимости от состава солевой фазы при постоянстве состава металлической фазы. Получены рабочие уравнения для обоих вариантов метода растворимости. Из них следует, что однозначные выводы о составе и устойчивости СНВ можно сделать только при наличии данных, полученных по обоим вариантам, причем количество измерений в каждой серии должно быть больше, чем число возможных соединений в системе. Анализ многочисленных литературных данных по конкретным системам показал, что ни в одном из исследований по растворимости металла в расплаве перечисленные условия не выполнялись и результаты допускают неоднозначное толкование. В частности, это показано в диссертации на примере литературных данных по растворимости магния в хлоридных расплавах.

В методе потенциометрии рабочее уравнение также имеет вид полинома:

$$C_A = \sum_i k_i' P^{n_i \cdot i}, \quad 2.7$$

где  $C_A$  - общая концентрация соединений элемента Э в разбавленном расплаве, а  $P = \exp\left[\frac{F}{RT}(\epsilon - \epsilon_{0N})\right]$  - функция потенциала.

В работе показано, что классическая потенциометрия будет давать некорректные результаты, если измерять потенциал электрода в расплаве, содержавшем первоначально только высшее соединение Э(N). В этом случае система в целом не будет равновесной, поскольку у поверхности раздела будут существовать потоки СНВ, образующихся вследствие межвалентных взаимодействий. Измеренные в таких условиях потенциалы будут соответствовать методу стационарного потенциала, который тоже рассмотрен в работе.

Уравнение метода стационарного потенциала имеет вид

$$N C_A = \sum_0^N i k_i P^{N-i} - z e P^{-1} \quad 2.8$$

Полученные теоретические зависимости использованы для обработки экспериментальных данных. Показано, в частности, что в хлоридных расплавах в равновесии с металлическим бериллием образуется заметное количество одновалентного бериллия, а при взаимодействии урана с расплавом  $LiCl - KCl - UCl_3$  имеется существенный вклад реакции металла с катионами щелочного металла. Стационарный потенциал кремния в хлоридно-фторидном расплаве  $KCl - KF - K_2SiF_6$  подчиняется зависимости (2.8). Установлена высокая устойчивость соединений  $Si(i)$  и существенный вклад равновесия с участием иона калия.

Стационарные вольтамперные кривые также могут давать информацию о равновесиях в многоэлектронных системах. Получено общее уравнение такой кривой, соответствующей электровосстановлению соединения в начальной высшей степени окисления. Его частный случай, при отсутствии ассоциации и взаимодействия с растворителем и при растворимом конечном продукте, имеет вид функции типа (2.6):

$$\frac{I_d - I}{I_d} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\sum_0^N i k_i P^i}{\sum_0^N k_i P^i} \quad 2.9$$

Это уравнение хорошо описывает стационарную поляризационную кривую восстановления кремния (IV) в хлоридно-фторидном расплаве, причем конечным продуктом восстановления является  $Si(i)$ , а промежуточный  $Si(ii)$  менее устойчив, чем  $Si(iii)$ .

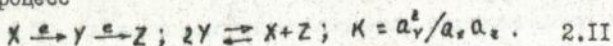
В предельном случае, при очень низких значениях констант образования СНВ по ур. (2.1), полученные теоретические зависимости сводятся к известным уравнениям Кольтгоффа-Линтгейна или Гейровского-Ильковича. Сделан вывод, что форма многоэлектронной электрохимической кривой не дает оснований для суждений о наличии необратимости переноса заряда.

Нестационарные методы, с точки зрения исследования межвалентных равновесий, менее информативны. Сравнительно простое уравнение получено нами лишь для метода хроноамперометрии при образовании растворимого продукта и отсутствии ассоциации:

$$\frac{I}{F C_A \sqrt{D t}} = \frac{\sum_0^N i k_i P^{-j}}{\sum_0^N k_i P^{-j}}, \quad 2.10$$

где индекс суммирования  $j = N - i$ . Формула (2.10) позволяет представить данные в виде  $\bar{n}$  - функции (2.6). В других методах таких

простых уравнений получить не удается. В работе это показано для метода хронопотенциометрии, где теоретически рассмотрен двухэлектронный процесс



Для процесса с деполаризацией, то есть, при растворимом Z, схеме (2.II) соответствует теоретическое уравнение хронопотенциограммы

$$\psi = \ln \left[ \frac{1 + \sqrt{1 - 4 \kappa \sigma (1 - \sigma)}}{4 \sigma} - \frac{1}{2} \right], \quad 2.I2$$

где  $\psi = \frac{F}{RT} (E - E^0)$ ;  $\sigma = \sqrt{\frac{t}{\tau}}$ ;  $\kappa = \frac{K - 4}{K}$ ;  $\tau$  - суммарное переходное время.


Анализ уравнения (2.I2) приводит к следующим выводам:

- при  $K < 10^{-2}$  процесс описывается неискаженной 2-электронной волной;
- при  $K > 10^3$  наблюдаются две последовательные одноэлектронные волны;
- в промежуточной области получаются искаженные кривые, по форме напоминающие необратимые 2-электронные волны.

Изложенные в данной главе результаты позволяют сделать следующий общий вывод. Отсутствие следов образования СНВ в конкретном эксперименте, например, существование волны, описываемой одним из классических электрохимических уравнений с числом электронов два или больше, не требует привлечения представлений о переносе нескольких электронов в одном элементарном акте взаимодействия. Существует порог термодинамической устойчивости СНВ, ниже которого оно экспериментально не проявляется.

Кроме порога обнаружения, существует второе характерное значение устойчивости, выше которого исследуемый процесс выглядит как последовательность неискаженных одноэлектронных стадий. В промежутке находится довольно широкая область устойчивости, в которой разряд проявляется в виде электрохимических кривых с характерными искажениями. Схематически это можно представить следующим образом:

I. Видимый одностадийный многоэлектронный процесс	II. Область искажений	III. Последовательность одноэлектронных стадий
------------------------------------------------------	--------------------------	---------------------------------------------------

  
 Устойчивость СНВ

Если термодинамическая устойчивость СНВ соответствует области I, то стадийность в условиях стационарных или равновесных методов

исследования не проявляется. Однако стадийность может проявиться и при низкой термодинамической устойчивости в условиях нестационарных экспериментальных методов, когда межвалентные равновесия не успевают установиться. Такие процессы рассматриваются в следующей главе.

### Глава III. Нестационарный многоэлектронный процесс

Диагностика межвалентных реакций. Информация о сопряженных с электродным процессом химических реакциях определяется членом  $W_i$  в уравнении реакционной диффузии

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = D \nabla^2 Y_i + W_i(Y), \quad 3.1$$

записанному для всех растворимых форм, включая промежуточные. Очевидно, что если  $W_i$  не является константой или линейной функцией концентраций, уравнение (3.1) не имеет точного аналитического решения. Это, в частности, имеет место и в случае сопряженных межвалентных реакций типа (I,3). Поэтому необходим поиск диагностических критериев, которые позволяли бы по предварительным данным определить класс сопутствующих реакций, что существенно облегчает дальнейшие исследования механизма. Один из таких критериев получен нами для метода хронопотенциометрии. Он формулируется следующим образом:

При выполнении условий линейности и полубесконечности диффузии и при отсутствии влияния заряжения емкости двойного слоя производная  $\frac{di\tau^{1/2}}{dt} > 0$ , если в системе протекают сопутствующие химические реакции инактивации деполяризатора (автоингибирование) или накладывается недиффузионный процесс (замедленная адсорбция, разряд поверхностного слоя).

Производная  $\frac{di\tau^{1/2}}{dt} < 0$ , если деполяризатор частично восполняется по предшествующим или последующим химическим реакциям.

Графически этот критерий представлен на рис. I, строгая математическая формулировка приводится в диссертации. Отмечено также, что



аналогичный критерий может быть справедлив и для метода вольтамперометрии с линейной разверткой, если рассматривать функцию  $i_n \sqrt{t}$  от  $\sqrt{t}$  ( $i_n$  - высота пика,  $\sqrt{t}$  - скорость развертки).

Экспериментальные данные по механизму катодного электровосстановления поливалентных соединений. Изучение электрохимического поведения соединений германия в эвтектическом расплаве  $KF - NaF$  с добавками  $K_2GeF_6$  и  $GeO_2$  было первым экспериментальным исследованием, в котором последовательно использована изложенная выше "одноэлектронная" концепция стадийности. Основным рабочим методом была хронопотенциметрия, дополнительная информация получена при помощи методов вольтамперометрии и автоматической электрогравиметрии.

Экспериментальные хронопотенциограммы имели несколько переходных времен, причем величины  $i\tau^{1/2}$  зависели от плотности тока. В бескислородном расплаве  $NaF - KF - K_2GeF_6$  наклон этих зависимостей был отрицательным, а при введении ионов кислорода в виде появляются зависимости, наклон которых положительный (рис.2).

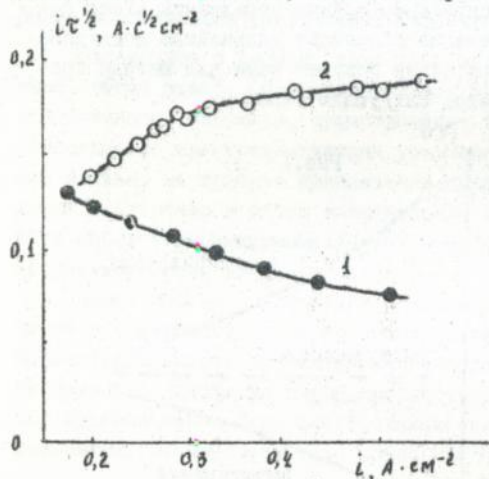
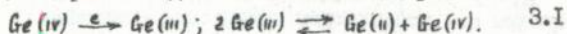


Рис.2. Примеры экспериментальных зависимостей  $i\tau^{1/2}(i)$  процесса разряда  $Ge(IV)$ , второе переходное время.

1 - бескислородный расплав  $KF - NaF - K_2GeF_6$ , концентрация деполаризатора  $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>; 2 - то же с добавкой  $GeO_2$ , концентрация  $4,7 \cdot 10^{-4}$ , мольное отношение диоксида к фторгерманату 2,29.

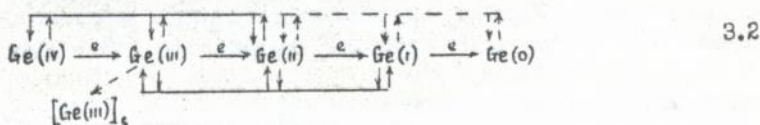
Установлено, что отрицательный наклон зависимости обусловлен регенерацией деполаризатора по последующим реакциям диспропорционирования. Для первой стадии это описывается реакционной схемой



Такая схема относится к теоретически рассмотренным в литературе, что позволило нам вычислить константу скорости диспропорционирования  $Ge(III)$ . Определена также константа равновесия этой реакции.

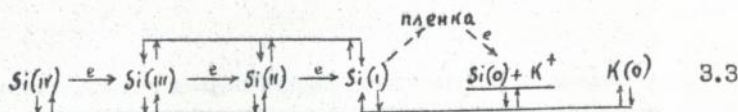
Согласно сформулированному выше критерию, положительный наклон зависимости  $i \propto \sqrt{t}$  в данном случае обусловлен реакцией инактивации деполаризатора, поскольку соответствующие переходные времена слишком большие для сопутствующей замедленной адсорбции или разряда поверхностного слоя. Установлено, что этот процесс инактивации имеет гетерогенный характер и связан с осаждением на поверхности промежуточного кислородного комплекса  $\text{Ge}(III)$ . Этот вывод подтвержден также съемкой стационарной вольтамперной кривой при одновременной регистрации массы катода. Кривая ток-потенциал имеет вид одноэлектронной волны. После достижения предельного значения ток постепенно уменьшается и при этом отмечается возрастание массы катода за счет осаждения указанного комплекса.

В свете полученных данных, механизм электровосстановления запишется в виде общей схемы типа (I.6):



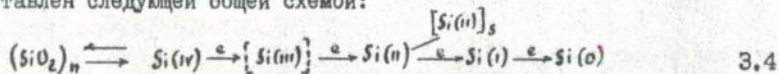
где  $[\text{Ge}(III)]_s$  представляет собой выпадающее на электроде  $\text{SnB}$ , приводящее к образованию пленочной системы.

Аналогичное исследование по механизму электровосстановления  $\text{Si(IV)}$  в расплаве  $\text{KCl} - \text{KF} - \text{K}_2\text{SiF}_6$  было проведено О.И.Бойко с соавторами. Эти данные в совокупности с упомянутыми выше результатами по межвалентным взаимодействиям позволяют предложить следующий общий механизм катодного процесса в этой системе



Соединение кремния (I) является конечным продуктом восстановления в нестационарном процессе. Оно же осаждается на поверхности электрода, образуя пленку. Элементарный кремний в системе может появиться только в более длительном процессе по механизму твердофазного электровосстановления после формирования пленочной системы. При наличии не защищенного пленкой металлического кремния протекает взаимодействие с участием ионов калия.

В некоторых случаях требуется учитывать не только межвалентные, но и другие химические сопутствующие реакции. В частности, влияние предшествующей реакции диссоциации установлено нами при электровосстановлении кремния в расплаве  $Na_2AlF_6 - AlF_3 - SiO_2$  при  $900^\circ C$ . При концентрации  $SiO_2$  до 0,5 мас.% наблюдаются три волны с независимым от тока произведением  $iT^{1/2}$ . Первое переходное время соответствует разряду  $Si(IV) \xrightarrow{e} Si(III) \xrightarrow{e} Si(II)$ , причем константа равновесия  $Si(IV) + Si(II) \rightleftharpoons 2 Si(III)$  не превышает  $10^{-2}$ , а далее идут последовательные процессы  $Si(II) \xrightarrow{e} Si(I) \xrightarrow{e} Si(0)$ . Во всем изученном интервале влияние кинетики межвалентных взаимодействий не установлено в связи с высокой скоростью установления соответствующих равновесий. Установлено, что вычисленный коэффициент диффузии  $Si(IV)$  уменьшается с увеличением концентрации, что связывается с наличием ассоциированных частиц, разрушающихся по мере уменьшения концентрации. Условия, при которых сказывается кинетика диссоциации этих частиц, имеют место при концентрациях  $SiO_2$  больше 0,5 мас.%. Анализ показал, что механизм процесса может быть представлен следующей общей схемой:



Межвалентные взаимодействия протекают обратимо. В отличие от расплава  $KCl - KF - K_2SiF_6$ , соединение  $Si(III)$  малоустойчиво. Соединения кремния(II) выпадают в осадок на электроде, что является причиной осложнений при промышленном получении  $Al - Si$  сплавов. Предшествующая диссоциация протекает обратимо при низких концентрациях диоксида, а при более высоких существуют кинетические затруднения.

Таким образом, в работе намечен общий подход к исследованию кинетики многоэлектронного электрохимического процесса, основанный на применении упрощенного механизма (1.6). Дальнейшее развитие этого направления исследований требует решения ряда принципиальных вопросов. В первую очередь, на наш взгляд, необходимо глубоко осмыслить тот факт, что электродные и межвалентные реакции являются тесным образом взаимосвязанными. Поэтому, если процесс протекает в целом необратимо, возникают затруднения при определении лимитирующей стадии.

Глава IV. Электролиз расплавов в условиях существования пленочной электродной системы

В данной главе обобщены данные по различным электролитическим процессам в расплавах, когда на электроде образуется пленка, обладающая свойствами полифункционального проводника. Рассмотрено электровыделение поливалентного элемента на твердых и жидких катодах, электрорафинирование, анодные процессы на угольном электроде. В основу обобщений положена классификация ПС, представленная на стр.9.

4.1. Ионно-металлические ПС. Электроосаждение и электрорафинирование поливалентных элементов. Схема процессов в такой системе при протекании тока в катодном направлении показана на рис.3.

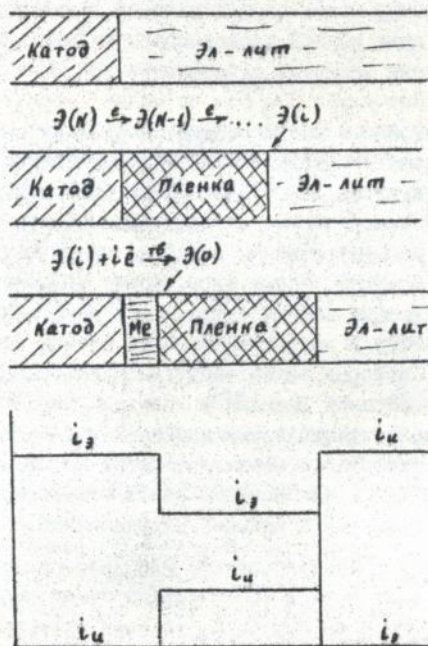


Рис.3. Катодная пленочная система. Схематически показано распределение электронной и ионной ( $i_e, i_u$ ) составляющей тока в пленке.

Фарадеевскому процессу на внешней границе соответствует частичное восстановление с образованием СНВ, которое в конечном итоге наращивает пленку. Скорость этого процесса пропорциональна доле электронной проводимости.

Ионная составляющая приводит к возникновению фарадеевского процесса на внутренней границе, в котором протекает глубокое восстановление и образование под пленкой фазы с электронной проводимостью. Скорость металлизации пропорциональна ионному току через пленку.

Суммарный процесс является наложением отмеченных стадий роста и металлизации пленки и характер его зависит от относительных скоростей данных стадий. Они же, в свою очередь, являются функцией доли электронной проводимости пленки. Если эта доля мала, то катодный осадок состоит из двух слоев - толстого наружного из СНВ и тонкого внутреннего из металла.

Особый интерес представляют системы, обладающие высокой ионной проводимостью, что весьма характерно для фторидных расплавов, в которых перенос тока через пленку может осуществляться легко подвижными анионами фтора. Если доля ионной проводимости больше  $i/N$ , то система будет иметь некоторые аналогии с рассмотренной в гл. I нестационарной неустойчивой химической ПС. Она не может существовать в режиме устойчивого послойного роста осадка, поскольку скорость металлизации пленки больше скорости роста. Поэтому стадии, представленные на рис. 3, чередуются. Эти стадии могут быть синхронизированы во времени по всей поверхности, и тогда цикличность осаждения проявляется в виде концентрических колец на срезе осадка или колебаний массы катода с осадком. Кроме того, фронт движения внутренней границы при металлизации пленки часто имеет неустойчивый, дендритный характер. Поэтому в металлизированной пленке остаются недовосстановленные СНВ, которые затем могут диспропорционировать, давая примесь мелкодисперсной фракции в катодных порошках.

Описанная выше картина в настоящее время наиболее удовлетворительно объясняет механизм образования металло-солевых катодных осадков, так называемых "груш". С этих позиций рассмотрены данные по электроосаждению порошков германия и кремния из расплавов.

Если в ионно-металлической системе поменять направление тока, то на внутренней границе за счет ионной составляющей будет происходить окисление металла до СНВ, а на наружной, за счет электронного тока, эти соединения будут окисляться дальше и переходить в расплав. Такова самая общая схема анодного растворения поливалентного элемента.

С учетом общих свойств анодной ПС, при длительном электролизе должны происходить следующие явления. Если ионная проводимость высокая, то толщина пленки в ходе процесса будет постоянно увели-

чиваться, а при малой ионной проводимости - наоборот. То есть, характер поведения анодной ПС с малой ионной проводимостью и катодной ПС с малой электронной проводимостью должен быть аналогичным.

Из рассмотренных общих соображений следует, что электрорафинирование при образовании пленки на аноде в процессах большой продолжительности может иметь особенности, которые никак не выявляются в краткосрочных лабораторных экспериментах. Этот вывод подтверждается на практике. Например, при непрерывном крупнолабораторном электрорафинировании металлургического кремния на вторые сутки работы начались нарушения процесса, связанные с накоплением осадка в зоне анода, а при электрорафинировании ниобия или тантала в аналогичных условиях наблюдались колебания выхода катодного осадка по току с периодом около 10 часов, рис.4.

$\eta, \text{г/А}\cdot\text{ч}$

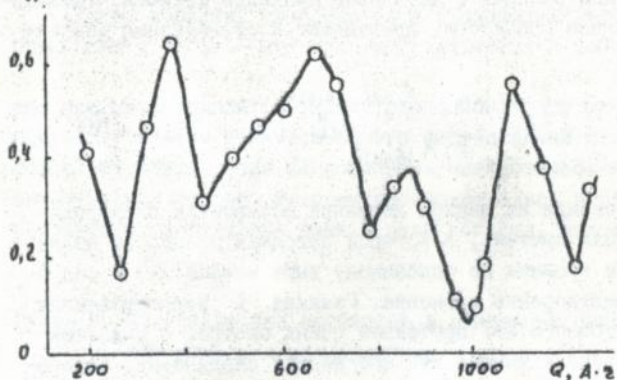


Рис.4.

Периодические изменения выхода порошка Ta по току при электрорафинировании в расплаве  $\text{NaCl-KCl} - \text{K}_2\text{TaF}_7$  при  $710^\circ\text{C}$  и токе 20 А. Аналогичная закономерность наблюдается и для Nb.

Анализ этих явлений дан в следующей главе.

4.2. Ионно-полупроводниковые и диэлектрические ПС. Кризисные явления на электродах. По Великанову, основным признаком ионно-полупроводникового ПФП является экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры. Если рассматривать ПС в целом, то можно выделить еще два характерных признака.

Во-первых, система электрод-расплав будет иметь вентиляные свойства, что обусловлено существованием потенциального барьера в виде запрещенной зоны. Электрон, переходя из электрода на ион деполаризатора, должен преодолеть этот барьер, и если он велик, возможно протекание побочной реакции восстановления фонового электролита. Во-вторых, вольтамперная характеристика системы будет зависеть от



протекает через стадии совместного разряда фтора и хлора, образование поверхностного фторхлоруглеродного соединения и разложение этого соединения с выделением газообразных фреонов. При нормальном течении электролиза устанавливается стационарное состояние с частичным покрытием поверхности галоидуглеродной пленкой. С увеличением плотности тока заполнение увеличивается, а при некотором критическом токе поверхность полностью блокируется и наступает анодный эффект. Такое развитие процесса нами доказано для расплава  $KCl-KF - K_2SiF_6$ .

Проведены также эксперименты по воздействию на пленку природного газа. При этом отмечена возможность существенного увеличения критической плотности тока, получены продукты анодного фторирования природного газа.

Таким образом, представления о пленочных электродных системах применимы к весьма широкому кругу объектов и позволяют на качественном уровне объяснить многие особенности анодных и катодных процессов при электролизе фторидных расплавов. Эти идеи могут быть мощным инструментом количественного исследования макрокинетики процессов электролиза, если их дополнить математическими методами теории динамических систем, которые рассматривались в главе I. Некоторые результаты, полученные нами в этой области, изложены ниже.

## Глава V. Макрокинетика процессов в пленочных системах. Теоретические модели и эксперимент

5.1. Электрорафинирование поливалентного металла в длительном процессе. В общих чертах физическая модель системы описана в п.4.1. Упрощенная схема процессов представлена на рис.5.

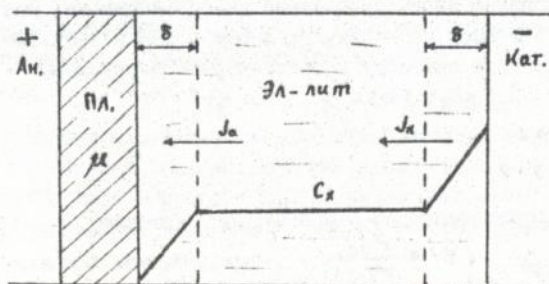


Рис.5. Электрорафинирование поливалентного элемента в приближении стационарной конвективной диффузии. Показано распределение концентраций и потоки  $C_{H_2}$ .

Рассматривается анодная ионно-металлическая ПС, в которой фарадеевский процесс на внутренней границе связан с ионным током в пленке и приводит к ее наращиванию. Металлический вклад в проводимость приводит к окислению СНВ на внешней границе (как поступающих из объема с потоком  $J_a$ , так и входящих в состав пленки).

В данной модели независимыми переменными является концентрация СНВ в объеме расплава  $C_x$  и толщина (количество) пленки на аноде  $\mu$ . Увеличение  $C_x$  приводит к увеличению скорости расходования СНВ в объеме (отрицательная связь) и к увеличению скорости накопления осадка (положительная связь). Чем больше количество осадка  $\mu$ , тем меньше общая концентрация соединений элемента в расплаве, тем меньше концентрация СНВ на поверхности катода, тем меньше поток  $J_k$  и, следовательно, тем меньше скорость накопления СНВ в электролите. Влияние  $\mu$  на скорость возрастания  $C_x$ , следовательно, есть отрицательная обратная связь.

Влияние количества осадка на скорость его накопления происходит в результате изменения соотношения составляющих электропроводности пленки. Наиболее очевидной причиной такого влияния является дополнительное тепловыделение в зоне анода за счет джоулева тепла. Температура анода должна повышаться по мере накопления осадка, что и наблюдается в действительности. Поскольку металлическая электронная проводимость слабо зависит от температуры, а ионная сильно (миграция ионов  $F^-$ ), то увеличение температуры приведет к увеличению доли ионной проводимости и к возрастанию скорости накопления осадка. Следовательно, влияние количества осадка на скорость его накопления есть положительная связь.

Таким образом, рассматриваемая модель приводит к динамической системе с разными по знакам обратными связями. Такие системы отличаются весьма разнообразным поведением - возможны как устойчивые, так и неустойчивые состояния, а также бифуркации с возникновением колебаний.

Математической моделью является система дифференциальных уравнений, полученная из балансов по осадку на аноде и СНВ в расплаве. После некоторых упрощений и переходе к безразмерным переменным они имеют вид

$$\begin{cases} y' = J + ax \\ x' = \sigma - y - x \end{cases} \quad 5.1$$

где штрих обозначает производную по безразмерному времени  $\tau = t \cdot \frac{D S}{\delta V}$ ;  $x = \frac{C_x}{k C_0^2 \mu}$ ;  $y = \mu \cdot \frac{i^2 S_k}{N^2 C_0 V S}$  - безразмерные концентрация и количество осадка;  $\sigma = S_k / S$ ,  $a = k C_0 \cdot i^{1/2} S_k \cdot S_a / N^2 S^2$ ,

$J = (a - \frac{k}{N}) i \delta S_a I / N(N-i) c_0 S^2 D F$  - безразмерные параметры;  $S_a, S_c, S$  соответственно, площадь анода, катода и их сумма;  $i, N$  - степень окисления СНВ и высшего соединения соответственно;  $k$  - константа межвалентного равновесия;  $V$  - объем электролита;  $c_0$  - общая начальная объемная концентрация всех соединений;  $D$  - коэффициент диффузии;  $\delta$  - толщина диффузионного слоя;  $a$  - доля ионной проводимости пленки.

При постоянстве коэффициентов система уравнений (5.1) является простейшей линейной математической моделью электрорафинирования. Она предсказывает три возможных типа поведения системы в длительном процессе: 1) неограниченное накопление осадка, если  $J > 0$  (или  $a > \frac{k}{N}$ ); 2) отсутствие пленки на аноде, если  $|J|/a > b$ ; 3) устойчивый электролиз при стационарной толщине пленки на аноде, если  $|J|/a < b$ .

Если учесть влияние отмеченной выше положительной обратной связи между количеством осадка и скоростью его накопления, то в модели появляется нелинейная функция  $f(y)$ :

$$\begin{cases} y' = \gamma f(y) + a x \\ x' = -y - x \end{cases} \quad 5.2$$

Эта система уравнений приведена к однородному виду путем замены переменных:  $x = p(X - X_c)$ ,  $y = p(Y - Y_c)$ , где  $X_c, Y_c$  - стационарные значения. Кроме констант уравнений (5.1), безразмерные параметры  $p$  и  $\gamma$  содержат мольный объем осадка, общую и электронную проводимость в стационарном состоянии, энергию активации ионной электропроводности, коэффициент теплоотдачи и температуру расплава.

Нелинейное возмущение представлено формулой

$$f(y) = \frac{e^{2y} - 1}{e^{2y} + q} \quad 5.3$$

где  $q$  - отношение электронной и ионной электропроводности при  $y = 0$ . По порядку величины  $q \sim 1$ , поэтому в хорошем приближении

$$f(y) \approx \tanh y \approx y - \frac{1}{3} y^3. \quad 5.4$$

С использованием (5.4) модель (5.2) можно представить в виде дифференциального уравнения второго порядка

$$y'' - [(\gamma - 1) - \gamma^2] y' + (a - \gamma) y = 0 \quad 5.5$$

Полученная нелинейная модель содержит один дополнительный параметр  $\gamma$ , который отражает влияние накопления осадка на его свойства. Влияние величины этого параметра на поведение системы представлено бифуркационной диаграммой, рис.6, которая содержит 4 области:

I.  $\gamma < 1$  ;  $a < \frac{1}{4}(\gamma+1)^2$  - устойчивое равновесие, апериодический переходной процесс ;

II.  $\gamma < 1$  ;  $a > \frac{1}{4}(\gamma+1)^2$  - устойчивое равновесие, затухающие колебания ;

III.  $\gamma > 1$  ;  $a < \frac{1}{4}(\gamma+1)^2$  - неустойчивое равновесие, неограниченное накопление осадка на аноде ;

IV.  $\gamma > 1$  ;  $a > \frac{1}{4}(\gamma+1)^2$  - неустойчивое равновесие, устойчивый предельный цикл, незатухающие колебания.

Таким образом, если  $a > 1$ , то при увеличении параметра  $\gamma$  (например, при увеличении тока) до критического значения  $\gamma = 1$  произойдет потеря устойчивости стационарного состояния и рождение предельного цикла, так называемая бифуркация Хопфа. Система перейдет в режим незатухающих колебаний, область IV. В этом случае математическая модель соответствует классическому уравнению Ван-дер-Поля, ур. (5.5), для которого известны методы построения приближенных аналитических решений.

В реальном масштабе времени период колебаний примерно будет равен

$$T = 2\pi \frac{8 \cdot v}{\mathcal{D} \sqrt{S_a \cdot S_a}} \quad 5.6$$

Оценка по этой формуле дает порядок величины около 10 часов, что соответствует длительности колебаний выхода по току при электрорафинировании ниобия и тантала (см. выше).

Разработанная теоретическая модель хорошо объясняет экспериментальные явления, которые наблюдались при электрорафинировании Nb, Ta, Si в расплавах.

**5.2. Термокинетические модели. Стабильность высокоэнергетических источников тока.** Во многих физико-химических системах может возникнуть сильная положительная обратная связь за счет повышения температуры, что связано с экспоненциальной зависимостью скорости химического процесса от температуры. Математические модели, в которых эта связь присутствует в явном виде, используют дифференциальное уравнение теплового баланса. Они относятся к типу термокинетических.

a

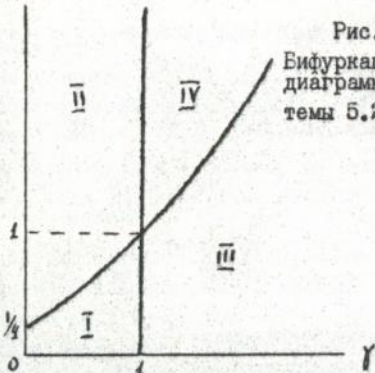


Рис. 6.  
Бифуркационная диаграмма системы 5.2.

Известно, что высокоэнергоемкие ХИТ, например, системы литий-тионила хлорид, в процессе эксплуатации или хранения могут саморазрушаться, иногда со взрывом. Нами показано, что причиной этому может быть именно возникновение отмеченной выше термокинетической обратной связи.

В разработанной модели принято, что саморазряд ХИТ при хранении происходит на локальных участках, где защитная пленка на литии имеет дефекты, по которым возможен доступ окислителя к литию. Такой участок, вместе с объемом электролита, ограниченным порой сепаратора и соответствующими участками катода, анода и токосъемников, представляется как локальный гальванический элемент, включенный через свое внутреннее сопротивление параллельно основному источнику.

Описанная в диссертации математическая модель такой системы представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений баланса вещества (окислителя) и теплового баланса. Исследование этой модели приводит к следующим выводам. Локальный источник может устойчивым и наличие таких устойчивых дефектов является причиной обычного медленного саморазряда ХИТ при хранении. Возможны, однако, сочетания параметров, при которых дефект теряет устойчивость. В результате этой бифуркации температура локальной области резко возрастает, что приводит к катастрофе типа теплового взрыва.

Построена бифуркационная диаграмма, рис.7, на которой область устойчивых состояний заштрихована.

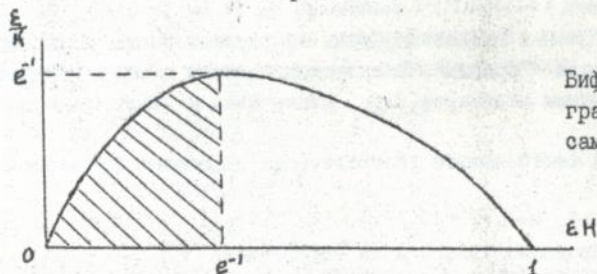


Рис.7.  
Бифуркационная диаграмма для модели саморазряда ХИТ.

Как следует из приведенной диаграммы, устойчивость источника определяется тремя безразмерными параметрами:  $\varepsilon = E/RT_0$ ;  $n = \frac{\Delta H k_0 c_0 S_d}{\alpha S_i T_0}$  и  $\kappa = \frac{RT_0 S \alpha_0}{n^2 F^2 S_d c_0 k}$ , которые зависят от энергии активации реакции взаимодействия лития с окислителем,  $E$ , энтальпии  $\Delta H$  и константы скорости  $k_0$  этой реакции, внутреннего сопротивления (удельной электропроводности  $\alpha_0$ ), а также площади поперечного сечения поры сепаратора  $S$ , площади дефектной области пленки на литии  $S_d$ , поверхности теплообмена  $S_i$ , коэффициента теплоотдачи  $\alpha$ , концент-

рации окислителя в поре локальной области.

Численные эксперименты с моделью, параметры которой не попадают в область стабильности рис.7, показывают, что существует довольно длительный индукционный период (часы или десятки часов) после которого температура локальной области резко, "катастрофически" повышается. Это согласуется с наблюдавшимися на практике случаями саморазрушения элементов при хранении без видимых внешних причин.

Практические выводы следующие. Чем чище анодный материал, тем меньше вероятность образования теплового источника. В особенности нежелательно наличие механических примесей в литии, на которых возможно образование дефектов пленки. Кроме того, по возможности больше должна быть проводимость локального элемента, определяемая произведением удельной электропроводности электролита на площадь поперечного сечения поры сепаратора. Вероятность образования локального теплового источника сильно возрастает, если распределение пор по размерам в сепараторе очень неравномерно и локальный дефект на пленке попадет на аномально узкую пору. Эта вероятность также возрастает в случае, если электролит неоднороден по концентрации и дефект попадет на пору с пониженным содержанием ионного соединения.

5.3. Термокинетическая модель анодного эффекта во фторидном расплаве. Эта модель разработана на основе представлений об анодном эффекте как блокадном явлении, обусловленном образованием ПС диэлектрического типа.

После наступления анодного эффекта образуется система графит - пленка фторуглерода - расплав. Электропроводность пленки, которая является ковалентным полимером  $CF_x$ , очень мала и имеет смешанный характер.

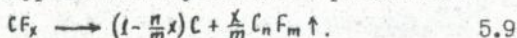
Электронной составляющей соответствует выделение фтора на наружной границе:



а ионной - фторирование углерода на внутренней:



Как электронный, так и ионный ток в пленке имеют активационную природу и экспоненциально зависят от температуры. Пленочное вещество при температурах опыта неустойчиво и разлагается:



Скорость этого процесса также экспоненциально зависит от температуры.

Математическая модель построена на дифференциальных уравнениях материального

$$K \dot{v} = i_m - i_r \quad 5.10$$

и теплового

$$c m (\dot{\Delta T}) = i c - \alpha \Delta T \quad 5.11$$

балансов для анодной области. Независимыми переменными здесь являются толщина пленки фторуглерода  $v$  и температура  $T$ . Для того, чтобы система уравнений (5.10, 5.11) была замкнутой, она дополнена уравнениями баланса токов

$$i = i_2 + i_m \quad 5.12$$

и внешнего источника питания в виде

$$u = u_0 \left(1 - \frac{k}{i_{k.з.}}\right), \quad 5.13$$

где  $i_2$ ,  $i_m$ ,  $i_r$  - скорости процессов (5.7 - 5.9) в токовых единицах, которые имеют температурную зависимость типа

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 5.14$$

с весьма большими энергиями активации. Для  $i_m$  и  $i_2$  предэкспонентный множитель содержит отношение  $u/v$ , то есть напряженность электрического поля в пленке. Другие обозначения:  $c$  - теплоемкость анода,  $m$  - масса анода на единицу поверхности,  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи от электрода в расплав,  $\Delta T$  - разность температур между электродом и объемом расплава,  $u_0$  - эдс внешнего источника или напряжение на разомкнутой цепи,  $i_{k.з.}$  - ток короткого замыкания.

В конечном итоге из уравнений (5.10-5.14) получена модель в виде системы двух нелинейных дифференциальных уравнений, связывающих безразмерную температуру  $\theta$  и толщину пленки  $\lambda$ :

$$c_2 \dot{\lambda} = \frac{j v e^{\epsilon \theta / \theta_0 + 1}}{v e^{\epsilon \theta / \theta_0 + 1} + j \lambda} - e^{\epsilon \theta / \theta_0 + 1} \quad 5.15$$

$$c_1 \dot{\theta} = \frac{v^2 j^2 \lambda e^{\epsilon \theta / \theta_0 + 1}}{(v e^{\epsilon \theta / \theta_0 + 1} + j \lambda)^2} - \theta$$

Исследование модели (5.15) приводит к следующим выводам:

1. Существуют одно или три стационарные состояния.
2. Зависимость между стационарными безразмерными величинами напряжения  $\varphi$  и тока  $J$  имеет вид

$$\varphi = \frac{1}{J} \frac{\ln J}{E_k - \ln J}, \quad 5.16$$

где  $E_k = E/RT_0$  - безразмерная энергия активации реакции (5.9)

При  $\epsilon_k > 4$  зависимость (5.16) имеет вид кривой с максимумом, общий вид которой представлен на рис.8.

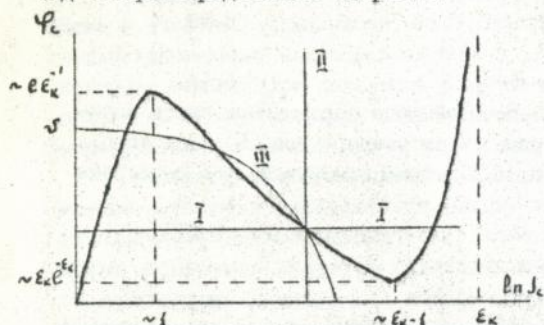


Рис.8.

Теоретическая поляризационная кривая, рассчитанная по ур.(5.16) и выходные характеристики источника питания: I-потенциостат, II-гальваностат и III - эдс - внутреннее сопротивление.

3. Устойчивость точек покоя зависит не только от свойств анодной системы, но и от внешнего источника питания.
4. Стационарный ток и температура связаны зависимостью, близкой к экспоненциальной.
5. Существуют области параметров, в которых возможны периодические решения типа предельного цикла, то есть, автоколебательный режим.
6. Модель предсказывает возможность устойчивого "интенсивного" электролиза при плотностях тока намного выше начальных критических. Этому режиму соответствуют точки на ниспадающем участке кривой рис.8.

Разработанная теоретическая модель проверена в опытах по длительному электролизу расплава  $KF - KBF_4$ . После нескольких суток экспериментов был достигнут предсказанный "интенсивный" режим - устойчивый электролиз при силе тока около 8А и напряжении 10-12 В. При этом начальный критический ток не превышал 0,02 А. В соответствии с теорией, режим был достигнут не плавно, а скачком через промежуточное автоколебательное состояние.

Полученные результаты открывают возможность использования электролиза чисто фторидных расплавов, что ранее считалось невозможным.

Главой У заканчивается электрохимическая часть данной работы. Резюмируя изложенное, сущность развиваемого подхода можно сформулировать следующим образом. Многоэлектронный процесс разряда протекает стадийно. Стадийность является предпосылкой образования пленочной электродной системы. Концепция электродной ПС применима к описанию многих явлений электролиза. Дополнение этих идей методами теории динамических систем дает инструмент для исследования макрокинетики процессов в ПС.

Фторидные расплавы являются весьма сложными в экспериментальном отношении объектами. Физико-химические свойства, как правило, изучены недостаточно для непосредственного использования в физико-химическом эксперименте. Поэтому был выполнен большой объем вспомогательных исследований, опубликованных в 15 работах. Данная глава представляет собой реферат наиболее важных из этих результатов, которые, на наш взгляд, имеют не только справочный характер, а представляют общий интерес с точки зрения высокотемпературной химии фторидов или техники эксперимента.

6.1. Физико-химические свойства расплавов, содержащих комплексные фториды

Плавокость и термическая устойчивость. Если упругость паров простого фторида высока, то соответствующая комплексная соль при нагревании диссоциирует. Термическая устойчивость характеризуется равновесной упругостью паров простого фторида при рабочей температуре. Справедлива следующая закономерность: термическая устойчивость тем выше, чем выше температура кипения простого фторида и чем больше размер внешнесферного катиона.

Если простой фторид представляет собой газ, то соответствующий комплексный фторид невозможно расплавить без частичного разложения. Как следствие, установлено, что многие справочные данные по температурам плавления индивидуальных фторидов, таких, как  $\text{Na}_2\text{GeF}_6$  или  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , относятся не к индивидуальным солям, а к смесям  $\text{MF} - \text{M}_2\text{ZrF}_6$ , то есть, значительно занижены.

На примере исследования кинетики разложения  $\text{Na}_2\text{GeF}_6$  показано, что описываемый суммарной схемой

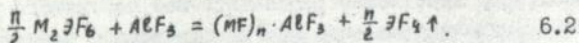


процесс протекает стадийно с образованием термически более устойчивых промежуточных продуктов. Некоторые из этих продуктов образуют отдельные фазы в виде конгруэнтно плавящихся соединений, например,  $\text{MF} \cdot \text{K}_2\text{GeF}_6$ ,  $\text{CsF} \cdot \text{Cs}_2\text{SiF}_6$  и другие. При сильно поляризующих "маленьких" внешнесферных катионах образование интермедиатов фиксируется только по характерным изломам на кинетических кривых разложения. Предложена гипотеза, объясняющая механизм процесса (6.1) последовательным отщеплением молекул  $\text{ZrF}_4$  от более крупных образований типа  $(\text{M}_2\text{ZrF}_6)_n$ , где  $n = 15$  для  $\text{Na}_2\text{GeF}_6$ .

Опыт работы с фторидными расплавами показывает, что необходимые данные по температурам плавления солевых смесей также часто являются ненадежными или отсутствуют. Поэтому до сих пор остаются актуальными исследования по термическому анализу солевых систем с комплексными фторидами. Нами выполнен ряд работ в этом направлении. Кроме чисто практических сведений справочного характера, в результате был сформулирован следующий вывод: геометрия поверхностей или объемов кристаллизации в системах, содержащих комплексные фториды, мало зависит от центрального атома и определяется, в основном, катионным составом системы. Этот принцип подобия может использоваться для предварительной оценки состава и температур плавления смесей в неизученных системах, если имеется информация по аналогичным системам с другими комплексными фторидами.

Химические реакции в расплавах. Выделены три наиболее характерных типа реакций - реакции вытеснения простого фторида, обмен лигандами и образование смешанных комплексов, окислительно-восстановительные взаимодействия.

Комплексные фториды при повышенных температурах способны взаимодействовать с простыми фторидами других элементов. Общая закономерность таких процессов - более летучий фторид вытесняется менее летучим. В частности, большинство комплексных фторидов разлагается фторидом алюминия по реакции



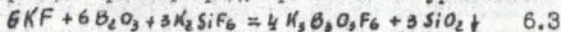
Эта реакция нашла практическое применение при разработке рафинирующих составов для жидких алюминиевых сплавов.

Замещение фтора другим галогеном и образование смешанных фторид-галогенидных комплексов не характерно вследствие большей прочности чисто фторидных аннонов. С участием же ионов кислорода такой процесс иногда возможен.

Замещение фтора на кислород может быть частичным, с образованием оксифторидных комплексов, или полным, с образованием только кислородсодержащих частиц. Соответственно, все поливалентные элементы разделены на два класса - образующие оксифторидные комплексы в расплавах и не образующие. Установлено следующее приблизительное правило. Если существуют природные минералы элемента, содержащие группы Э-ОН наряду с группами Э=О, то такой элемент относится к I-му типу. Возможный состав оксифторидов получается заменой группы ОН на ион F<sup>-</sup> в структуре этого минерала.

Характерным представителем I-го типа элементов является бор. Он образует несколько индивидуальных оксифторидных соединений, которые идентифицированы и изучены. Для каждого из них имеется аналог среди природных или искусственных боратов.

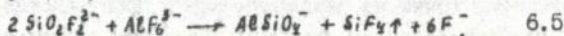
Для кремния, наоборот, характерна неустойчивость смешанных соединений, которые диспропорционируют с образованием кремнефторидов и силикатов. Например, взаимодействие борного ангидрида с расплавом, содержащим кремнефторид, протекает по уравнению



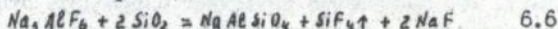
При растворении  $SiO_2$  в криолитном расплаве в начальный момент времени оксид деполимеризуется, образуя промежуточный оксифторидный комплекс:



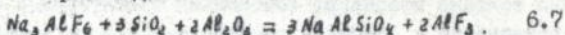
Далее происходит медленное взаимодействие с криолитным расплавом с образованием алюмосиликата типа нефелина, который уже не содержит связей  $Si-F$ :



Суммарная схема этой реакции



При совместном присутствии в расплаве оксидов алюминия и кремния выделение  $SiF_4$  в газовую фазу уменьшается, а при отношении  $O_2/Si > 4$  практически не происходит:



Что касается окислительно-восстановительных реакций, то, как известно, ионы фтора стабилизируют высшие окислительные состояния поливалентного элемента. Поэтому, как правило, расплавы на основе комплексных фторидов не проявляют восстановительных свойств. Они способны только восстанавливаться и следовательно, в большей или меньшей степени являются окислителями. Этим, в частности, объясняется химическая агрессивность изучаемых систем, в связи с чем возникает проблема выбора материала электродов, контейнера, ячейки. Решение этих проблем требует проведения специальных исследований в каждом конкретном случае.

Практическое значение имеет реакция взаимодействия комплексных фторидов с жидким алюминием, которая может использоваться для разработки флюсовых композиций, получения алюминиевых сплавов и лигатур. Взаимодействие алюминия с кремнефторидом калия использовано нами для получения кристаллического кремния.

## 6.2. Методические разработки

В ходе выполнения работы получены некоторые новые результаты методического характера - как теоретические, так и относящиеся к технике эксперимента. Некоторые из них, например, критерий диагностики сопутствующих реакций, рассматривались в других разделах, остальные коротко изложены ниже.

Анализ траектории изменения состава расплава. Эта методическая разработка по использованным идеям непосредственно примыкает к физико-химической части работы. Она предназначена для определения состава продуктов, выводящихся из расплава в ходе длительного химического или электрохимического процесса, а также для расчета корректировочных добавок к расплаву, необходимых для компенсации этих потерь и поддержания состава расплава постоянным.

В разработанном методе используется графическое построение траектории движения точки на плоскости или в пространстве составов, например, на концентрационном квадрате, задающем состав тройной взаимной системы. Это построение позволяет определить отмеченные выше параметры процесса, сопровождающегося изменением состава расплава, по данным химического анализа. Метод прост и не требует утомительных расчетов по уравнениям материального баланса. В диссертации подробно описана процедура построения траектории и ее анализа, а также применение к процессу электролитического получения кремния.

Автоматическая установка для гравиметрических и электрогравиметрических измерений. Эта установка сконструирована с целью расширения возможностей метода гравиметрии и предназначена для автоматической регистрации изменения массы образца во времени. Использовано преобразование механического сигнала в электрический при помощи механотрона. Механическая схема собрана на базе демпферных аналитических весов. Чувствительность составляет 2-3 мг, диапазон измерений - как у обычных весов. Область применения: взаимодействие твердых веществ с расплавами; кинетика образования катодного осадка; автоматическая регистрация политерм плотности жидкостей и другие процессы, в которых происходит изменение массы погруженного в жидкость образца или плотности среды.

Метод и установка для измерения плотности дисперсных веществ. Разработка предназначена для исследования плотности материалов, имеющих высокоразвитую поверхность, для которых применение пикно-

метрии затруднительно дисперсные порошки, пористые тела, волокна. В основе метода - принцип измерения свободного объема газового пространства, в котором находится исследуемая четвертая фаза. Погрешность действующей установки составляет примерно 2%.

Определение вязкости жидкости при помощи несвободно движущейся сферы. Разработанный метод основан на теоретическом анализе переходной характеристики механической системы, состоящей из коромысла аналитических весов и шара, погруженного в жидкость. В результате на базе установки для гидростатического взвешивания создана установка, которая позволяет измерить в одном опыте как плотность, так и вязкость жидкости. Метод применим для жидкостей с высокой вязкостью, десятки сПз и больше.

## Глава VII. Прикладные разработки

Работы, коротко рассмотренные в данной главе, выполнены в соавторстве с коллективами специалистов, включая в некоторых случаях работников производства. Все они защищены авторскими свидетельствами СССР. Некоторые разработки уже используются на промышленных предприятиях Украины и стран СНГ.

Основанием для включения данного материала в диссертацию послужило, во-первых, то, что здесь использованы изложенные выше научные идеи и результаты и, во-вторых, что они выполнены при непосредственном личном участии автора.

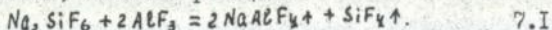
Флюс для высокотемпературной пайки и состав для получения бора электролизом. В этих разработках использованы данные по физико-химическому взаимодействию в оксифторборатных расплавах, рассмотренные в гл. VI.

Флюс предназначен для пайки стальных или медных изделий латунными припоями при помощи газовой горелки. Основу составляет смесь буры и борной кислоты, добавки кислого фторида калия и порошка цинка обеспечивают хорошую смываемость солевых остатков, хорошее качество пайки и отсутствие коррозии паяных соединений. Состав используется в промышленности для пайки холодильных агрегатов.

Электролит для получения бора разработан по данным исследования тройной взаимной системы  $K_2SiF_6$ . Он термически стабилен в широкой температурной области  $460-750^\circ C$ , достаточно низкоплавкий и может использоваться для получения порошков элементарного бора из борного ангидрида.

Получение кристаллов чистого кремния. Использованы данные по реакции взаимодействия жидкого алюминия с кремнефтористым калием. После осуществления этой реакции проводится кристаллизация сплава при медленном охлаждении. В результате получаются кристаллы кремния в виде пластинок. Продукт довольно чистый: основной примесью является алюминий (0,1%), остальные - на уровне  $10^{-3} - 10^{-4}$  мас.%,

Дегазаторы для жидких алюминиевых сплавов. Разработанные солевые составы после введения в толщу расплавленного металла выделяют газовую фазу, которая очищает металл от шлаковых и газовых включений. Для этого используется взаимодействие комплексного фторида с фторидом алюминия, основная реакция:



Оба продукта летучи, поэтому эффект выше, чем у разработанных ранее составов, где использована реакция термического разложения  $Na_2SiF_6$ . При необходимости модифицирования структуры металла в состав вводятся добавки комплексных фторидов элементов-модификаторов, например, бора, титана и др.

Составы используются на ряде промышленных предприятий.

Электролитическое получение порошкообразного кремния. Разработан способ получения порошков кремния электролизом расплавов на основе кремнефторида калия, используя в качестве сырья диоксид кремния искусственного или природного происхождения. В основе способа лежит обширный цикл исследований, проведенный коллективом сотрудников отдела электрохимии расплавленных солей ИОНХ на протяжении последних 20 лет. Вклад автора в эту коллективную разработку: 1) данные по механизму процессов в катодной пленочной системе с участием соединений кремния, гл.4; 2) межвалентные равновесия и устойчивость СНВ кремния, гл.2; 3) анодные процессы в хлоридно-кремнефторидных расплавах, гл.4; 5) корректировка состава электролита в длительном процессе, гл.6 и ряд данных по физико-химическим свойствам расплавов.

Последний вариант разработки имеет следующие особенности.

Электролит - расплав  $KCl - KF - K_2SiF_6$  с добавками  $SiO_2$ , которые вводятся таким образом, чтобы его концентрация не превышала 2-3 мас.%. При этом качество осадка практически такое же, как для бескислородных хлоридно-фторидных расплавов, однако на аноде не образуются фреоны, основным расходуемым продуктом является  $SiO_2$ , не происходит накопление электролита и не требуется защитная атмосфера.

Из электролита исключены соли натрия. Это связано со свойствами катодной ПС - подвижные ионы  $Na^+$  приводят к появлению катионной составляющей в ионной проводимости пленки, тогда как в калиевых электролитах проводимость практически полностью анионная. Поэтому выход по току существенно выше и приближается к 100%.

Получение алмазокремниевых сплавов в промышленных электролизерах. Теретическая база разработки - механизм процессов в системе жидкий алюминий - криолиткремнеземный расплав, гл.4. Использованы также данные по физико-химическому взаимодействию компонентов в электролите.

На основании этой информации определен режим ввода диоксида кремния в электролит промышленной ванны, позволяющий избежать образования осадка на катоде и не допустить технологических нарушений, которые наблюдались ранее. Рассчитана оптимальная скорость подачи песка и теоретический предел концентрации кремния в сплаве в зависимости от мощности и конструкции электролизера. Сформулированные рекомендации проверены в длительных промышленных испытаниях. Получен сплав, содержащий 8-10 мас.% кремния без технологических нарушений.

#### Технология утилизации отходов конденсаторных производств.

В производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов с объемно-пористыми анодами из ниобия или тантала образуется около 30% брака. Разработана технология переработки этих отходов с получением порошков  $Nb$  и  $Ta$ , пригодных для повторного использования. Разработка включает следующие основные стадии: 1) очистка бракованных конденсаторов от покрывающих слоев пластмассы, лакосажи, диоксида марганца, меди, припоя; 2) переработка полученных анодных секций в порошок.

Для второй стадии предложено два варианта - химическое травление в растворе фтористоводородной кислоты с разрушением таблетки и образованием гидрида, а также электрохимическое рафинирование в

в расплаве  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 (\text{K}_2\text{TaF}_7)$ . В этом последнем варианте использованы идеи пленочной модели электродной системы, гл.4, и результаты теоретического исследования макрокинетики электрорафинирования, гл.5. Решен ряд сопутствующих технических вопросов: снятие покрытий пластмассы, меди, диоксида марганца, регенерация соединений Nb и Ta из растворов, экология и др.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложена и развита концепция стадийности, в которой многоэлектронный процесс представляется в виде последовательности одноэлектронных стадий переноса заряда с сопутствующими межвалентными взаимодействиями, которые тоже являются одноэлектронными.

2. Разработана теория межвалентных равновесий, предназначенная для описания свойств равновесных многоэлектронных систем. На основании этой теории получены рабочие уравнения для расчета устойчивости соединений низшей валентности при помощи различных экспериментальных методов. Исследована устойчивость СНВ в ряде конкретных систем.

3. Предложена общая схема для описания механизма нестационарного многоэлектронного процесса, включающая ступенчатый перенос электрона с сопряженными элементарными реакциями 2-го порядка (диспропорционирование). На основании этой схемы обработаны экспериментальные данные и установлен механизм разряда германия и кремния в различных расплавах.

4. Показано, что в процессах электролиза расплавов, содержащих соединения поливалентных элементов, образуются трехфазные системы электролит - пленка СНВ - металл и это явление широко распространено. Разработана модель пленочной системы, рассматривающая пленку на электроде как полифункциональный проводник. Предложена классификация пленочных систем по характеру и соотношению проводимостей пленки.

5. На основании модели ПС предложено объяснение механизма образования металло-солевых катодных осадков, явления "горячего хода" при промышленном получении  $\text{Al} - \text{Si}$  сплавов, особенности длительного электролитического процесса рафинирования поливалентных металлов, механизма анодного процесса и причин возникновения анодного эффекта.

6. Развѣт теоретический подход к исследованию макрокинетики процессов в пленочных системах, которые рассматриваются как динамические системы, сильно удаленные от состояния термодинамического равновесия. Разработаны и исследованы математические модели, описывающие электрорафинирование поливалентного элемента в процессах большой длительности и электролиз в условиях анодного эффекта. В рамках этих моделей объяснено возникновение колебаний и другие экспериментальные факты. Теоретически предсказана и экспериментально осуществлена возможность электролиза чисто фторидного расплава в интенсивном режиме, что ранее не считалось возможным.

7. Получены новые результаты в области высокотемпературной химии комплексных фторидов: стадийный механизм термической диссоциации, основные типы химических реакций, классификация химических элементов по способности образования оксифторидных комплексов, механизм процессов в криолиткремнеземных и оксифторборатных расплавах.

8. Разработан ряд новых экспериментальных и теоретических методов исследования: автоматическая электрогравиметрия, плотность дисперсных веществ, вязкость жидкостей, графический метод анализа направления протекания длительных процессов в расплавах, критерий диагностики сопутствующих химических реакций в методе хронопотенциометрии.

9. Научные результаты использованы в ряде прикладных разработок: получение алюмокремниевых сплавов в промышленных электролизерах, электролитическое получение порошков кремния, дегазаторы для жидких алюминиевых сплавов, флюс для высокотемпературной пайки, состав для получения бора электролизом, способ получения кристаллов чистого кремния комбинированным методом алкмотермии и перекристаллизации, технология получения порошков ниобия и тантала из отходов конденсаторного производства.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Андрийко А.А., Чернов Р.В. Диаграммы плавкости бинарных систем  $\text{Na}_2\text{GeF}_6 - \text{NaF}$  и  $\text{K}_2\text{GeF}_6 - \text{KF}$  // Укр.хим.журн. -1979. -45, №3 -с.217-220.

2. Андрийко А.А., Чернов Р.В. Кинетика и механизм термического разложения гексафторгерманата натрия // Там же. -1979. -45, №4 -с.298-303.

3. Чернов Р.В., Андрийко А.А., Яковлев Б.В. Определение вязкости жидкости в режиме несвободно движущейся сферы // Укр.хим. журн.-1979.-45, №5 -с.404-409.

4. Чернов Р.В., Андрийко А.А. Диаграмма плавкости тройной взаимной системы  $K^+, Na^+ || GeF_6^{2-}, F^-$  // Там же, -45, №10 -с.928-931.

5. Андрийко А.А., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. Электроосаждение порошкообразного германия из расплавленных фторидных смесей и коррозионная устойчивость некоторых материалов в этих расплавах // Порошковая металлургия. -1979.-№5 -с.8-14.

6. Чернов Р.В., Андрийко А.А. Определение плотности пористых, порошкообразных и волокнистых материалов // Там же.-1980.-№11 с. 28

7. Делимарский Ю.К., Андрийко А.А., Чернов Р.В. Автоматическая установка для гравиметрических и электрогравиметрических измерений // Укр.хим.журн.-1979.-45, №12 -с.1237-1239.

8. Андрийко А.А., Чернов Р.В. К теории хронопотенциометрии многоэлектронных электрохимических реакций // Там же.-1980.-46, №12 -с.1257-1254.

9. Андрийко А.А., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. О механизме электроосаждения германия из расплавов// В кн:III Укр.респ.конференция по электрохимии.Тезисы докл. -Киев:Наук.думка,1980, с.36.

10. Делимарский Ю.К., Андрийко А.А., Чернов Р.В. Электрохимическое поведение германия IV в расплавленных фторидах// Укр.хим. журн.-1981.-47, №8 - с.787-794.

11. Андрийко А.А., Чернов Р.В. Электровосстановление  $Ge(IV)$  в окисно-фторидных расплавах //Там же. -№11 -с.1202-1205.

12. Андрийко А.А., Чернов Р.В. Электроосаждение порошкообразного германия из окисно-фторидных расплавов// В сб.: Физ.химия ионных расплавов и твердых электролитов.-Киев:Наук.думка,1983 - с.46-60.

13. Исследование процессов на графитовом аноде в хлоридно-фторидном расплаве/ Андрийко А.А., Бойко О.И., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. //Укр.хим.журн.№- 1982.-48, №11 -с.1186-1191.

14. О механизме взаимодействия жидкого алюминия с расплавом  $Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  / Делимарский Ю.К., Прутцков Д.В., Андрийко А.А., Чернов Р.В. //Там же.-1983.-49, №7 -с.738-742.

15. Кинетика образования алюмокремниевых сплавов в системе жидкий алюминий - криолитглиноземкремнеземный расплав / Прутцков Д.В., Андрийко А.А., Чернов Р.В. и др.// Там же.- №8. -с.845-849.

16. Изучение электрохимического метода получения алюмокремниевых сплавов в промышленных электролизерах/ Чернов Р.В.,

Крымрв А.П., Андрийко А.А. и др. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и тв. электролитов. - Л.: Наука, 1983. - с. 192-193.

17. Андрийко А.А., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. Изучение состава анодных продуктов электролиза расплава  $KCl - KF - K_2SiF_6$  методом газовой хроматографии // Укр. хим. журн. - 1984. - 50, №11. - с. 1175-1180.

18. Активирование графитового анода природным газом при электролизе хлоридно-фторидного расплава / Делимарский Ю.К., Андрийко А.А. Войко О.И. и др. // Там же. - 1985. - 51, №1. - с. 52-57.

19. Андрийко А.А. Графический метод анализа состава электролита при электролизе хлоридно-фторидных расплавов // Там же. - №7. - с. 726-729.

20. Изучение электровосстановления соединений кремния в расплаве  $Na_3AlF_6 - AlF_3 - SiO_2$  / Прутцков Д.В., Андрийко А.А., Делимарский Ю.К. и др. // Там же. / - №8. - с. 826-830.

21. Исследование процессов получения кремния на жидком и твердом катоде / Чернов Р.В., Делимарский Ю.К., Андрийко А.А. и др. // Тезисы докл. У конф. соц. стран по химии распл. солей. - Киев: Наук. думка, 1984 - с. 47-48.

22. Войко О.И., Андрийко А.А., Чернов Р.В. Исследование межвалентных равновесий в ионных расплавах методом полярографии // Тезисы докл. IУ Укр. конф. по электрохимии. - Киев: Наук. думка, 1984. - с. 19-20.

23. Андрийко А.А., Чернов Р.В. Переработка отходов производства технического кремния методом перекристаллизации из металлических расплавов // В кн.: Научные основы и технология комплексного использования руд и концентратов. - М.: Институт металлургии АН СССР, 1986. - с. 292-295.

24. Прутцков Д.В., Андрийко А.А., Чернов Р.В. Механизм сплавобразования в алюминиевом электролизере // Цветные металлы. - 1987. - №2. - с. 39-43.

25. Андрийко А.А. Пленочные электрохимические системы в ионных расплавах // Ионные расплавы и тв. электролиты. - Киев: Наук. думка, 1987. - вып. 2 - с. 12-27.

26. Андрийко А.А., Войко О.И. Межвалентные равновесия в ионных расплавах // Укр. хим. журн. - 1987. - 53, №11. - с. 1165-1172.

27. Андрийко А.А., Войко О.И. Изучение межвалентных равновесий в ионных расплавах электрохимическими методами // Там же. - №12. - с. 1279-1286.

28. Андрийко А.А., Войко О.И. Образование пленочных электрохимических систем в расплавах, содержащих кремнефторид щелочного металла // Тезисы IX Всес.конф. по физ.химии и электрохимии ионных расплавов и тв.электролитов. -1987.-т.2.-с.57-58.

29. Андрийко А.А., Пархоменко Н.И., Антишко А.Н. Система  $KF - K_3V_3O_3F_6$  //Журн.неорганической химии - 1988.-33,№3. с.729-733.

30. Прутцков Д.В., Андрийко А.А., Титаев П.И. Реакции в расплавленной смеси  $Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - SiO_2$  //Укр.хим.журнал - 1989.-55,№6 -с.569-574.

31. Прутцков Д.В., Филиппенко А.В., Пирожкова В.П., Хвалин Андрийко А.А. Взаимодействия в расплаве  $Na_3AlF_6 - AlF_3 - SiO_2$  //Цветные металлы.-1989.-№6 - с.67-70.

32. Пархоменко Н.И., Андрийко А.А. Химическое взаимодействие в системах  $KF - V_2O_5$  и  $KF - KF_4 - V_2O_5$  //Укр.хим.журнал - 1990.-56,№4 -с.343-347.

33. Диаграмма состояния системы криолит-нефелин и термодинамические активности ее компонентов /Прутцков Д.В., Пирожкова В.П., Андрийко А.А., Титаев П.И.// Там же. -№5.-с.470-475.

34. Андрийко А.А. Электролиз фторидного расплава в условиях анодного эффекта.Термокинетическая модель процесса // Расплавы. - 1990.-№1 -с.65-75.

35. Периодические изменения выхода по току при длительном электролизном рафинировании ниобия и тантала / Андрийко А.А., Панов Э.В., Горбань В.А., Пархоменко Н.И. // Расплавы.-1991.-№2. с.123-126.

36. Kuz'minskii Ye. V., Andriiko A.A. Heat efficiency of electrochemical systems. Heat self-destruction of highly intensive lithium power sources // J. Power Sources. - 1993. - 40, N 6

37. А.с. №II15490 СССР . Способ получения аллюмокремниевых сплавов/ Бастрыга И.М., Прутцков В.Е., Никитенко В.К. и др. - Зарегистр. 18.02.1983

38. А.с. №II14795 СССР Состав для получения алюминиево-кремниевых сплавов электролизом / Чернов Р.В., Крымов А.П., Андрийко А.А. и др. - Зарегистр.22.10.1984.

39. А.с. №II13161 СССР. Состав для получения кристаллов кремния / Чернов Р.В., Делимарский Ю.К., Яковлев В.В. и др.- Зарегистр. 22.08.1984.

40. А.с. №1233538 СССР . Способ получения кремния /Чернов Р.В.,  
Бойко О.И.,Василенко В.А. и др. - Зарегистр. 22.01.1987
41. А.с. №1441831 СССР . Расплав для получения порошков  
ниобия / Андрийко А.А.,Яковлев Б.В.,Зверик Н.Е. и др. - зарегистр.  
01.08.1988
42. А.с. №1457454 СССР. Способ гашения анодного эффекта в  
электролизере для получения алюминия с повышенным содержанием крем-  
ния / Прутцков Д.В.,Арнольд А.А.,Филиппенко А.В. и др. -  
Зарегистр. 18.10.1988
43. А.с. №1462840 СССР . Способ получения кремния /Бойко О.И.,  
Андрийко А.А.,Яковлев Б.В. и др. -Зарегистр. 01.11.1988
44. А.с. №1462847 СССР . Способ получения кристаллов кремния  
/ Андрийко А.А.,Бойко О.И.,Яковлев Б.В. и др. -Зарегистр.31.03.1988
45. А.с. №1501554 СССР . Расплав для получения бора электро-  
лизом / Андрийко А.А.,Делимарский Ю.К.,Бойко О.И. и др. -  
Зарегистр.15.04.1989
46. А.с. №1505076 СССР . Способ получения алюмокремниевых  
сплавов / Прутцков Д.В.,Филиппенко А.В.,Андрийко А.А. и др. -  
Зарегистр. 01.05.1989
47. А.с. №1506772 СССР . Флюс для высокотемпературной пайки /  
Яковлев Б.В.,Андрийко А.А.,Кулешов В.В. и др. - Зарегистр.08.05.1989
48. А.с. №1568540 СССР . Способ извлечения ниобия и тантала  
из некондиционных оксидно-полупроводниковых конденсаторов /  
Андрийко А.А.,Горбань В.А.,Яковлев Б.В. и др.-Зарегистр.01.02.1990
49. А.с. №1600392 СССР . Способ получения алюминиево-кремни-  
евых сплавов / Прутцков Д.В.,Турушев И.Г.,Петрунько А.Н. и др. -  
Зарегистр. 15.06.1990
50. А.с. №1619713 СССР . Состав для дегазации алюмокремни-  
евых сплавов / Яковлев Б.В.,Андрийко А.А.,Бойко О.И. и др. -  
Зарегистр. 08.09.1990
51. А.с. №1734392 СССР . Способ переработки некондиционных  
оксидно-полупроводниковых конденсаторов / Андрийко А.А.,  
Пархоменко Н.И.,Горбань В.А. и др. - Зарегистр.15.01.1992

*Рост*



Подписано в печать 16.04.93г Формат 60x84/16  
Бумага писчая. Усл.печ.л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 757.  
Отпечатано ЦУОП ГНПП "Плодвиконсерв" г.Киев,Саксаганского,1

Ab 27.424

**Ab 27.424**