

В.В. Малышев<sup>(1)</sup>, профессор, д.т.н.  
А.И. Габ<sup>(2)</sup>, ст. научн. сотрудник, к.х.н.  
А.Г. Изварина<sup>(1)</sup>, ассистент  
Д.-М.Я. Брускова<sup>(1)</sup>, доцент, к.х.н.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И СИНТЕЗ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

<sup>(1)</sup> *Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,*

<sup>(2)</sup> *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев*

Досліджено умови спільного електровідновлення комплексів цирконію й бору, склад, форма, механізм утворення та розряд електрохімічно активних частинок під час високотемпературного електрохімічного синтезу дибориду цирконію.

Исследованы условия совместного электровосстановления комплексов циркония и бора, состав, форма, механизм образования и разряда электрохимически активных частиц при высокотемпературном электрохимическом синтезе диборида циркония.

Одним из перспективных методов синтеза тугоплавких соединений (в том числе и диборида циркония) является высокотемпературный электрохимический синтез в ионных расплавах [1-3]. Для получения боридов циркония электролизом кислородсодержащих соединений использовали боратно-фосфатные системы [4,5]. Однако осуществление синтеза требует высоких температур (более 1023 К) и при этом катодный продукт часто загрязнен кислородными соединениями. Альтернативным способом получения боридов циркония является электролиз галогенидных расплавов [6,7], содержащих фториды циркония и бора. Наибольший, по-видимому, интерес представляет использование смешанных хлоридно-фторидных электролитов с незначительным содержанием фторид-ионов [8].

Цель настоящей работы – изучение электрохимического поведения циркония в расплаве  $KCl-NaCl-NaF-K_2ZrF_6$ , совместного электровосстановления с комплексами бора, механизма синтеза диборида циркония, оценка возможности высокотемпературного электрохимического синтеза диборида циркония.

Основным методом исследования являлась вольтамперометрия с различными скоростями развертки потенциала от  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $10 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  (соответствующими стационарным и нестационарным режимам поляризации электрода). Эксперименты проводили при температуре 973...1073 К в кварцевом реакторе в атмосфере аргона. Методика очистки аргона описана ранее [9]. Индикаторными электродами служили платиновые, стеклоуглеродные и вольфрамовые полупогруженные электроды. Анод и контейнер для расплава – стеклоуглеродный тигель. Электрод сравнения – хлорсеребряный ( $KCl-NaCl$  – 5 мол. %  $AgCl/Ag$ ), защищенный графитовым чехлом от воздействия фторидов [10]. Электролиты готовили из тщательно обезвоженных солей классификации «особой чистоты» путем ступенчатого нагрева в вакууме до температуры 873 К и последующего плавления в атмосфере аргона. В качестве источника  $Zr(IV)$  и  $B(III)$  использовали гексафтороцирконат калия и тетрафтороборат натрия – промышленно выпускаемые реактивы, устойчивые на воздухе. Методика измерений, применяемое оборудование, условия ведения электролиза и идентификация его продуктов

описаны в работе [8].

Электрохимическое поведение  $Zr(IV)$  изучали во фторидных, хлоридных, хлоридно-фторидных и оксидно-фторидных расплавах. Наиболее надежные и воспроизводимые результаты электрохимического получения и рафинирования циркония получены во фторидно-хлоридных расплавах [11,12]. В литературе существуют значительные разногласия относительно механизма (стадийность, значение потенциалов и механизм электровосстановления) катодного восстановления  $K_2ZrF_6$  в хлоридных расплавах. Некоторые исследователи считают, что до разряда металла протекают различные промежуточные процессы [13-20]. Отмечается их различная природа: образование  $nMF \cdot ZrF_2$  [13], существование  $K_2ZrF_6$  в виде различных форм [14,15], образование малорастворимых фторокомплексных солей промежуточной валентности циркония с натрием и калием [16-20]. Другие исследователи установили стадийность механизма восстановления  $ZrF_6^{2-}$  (в две или три стадии) [21-24] или восстановление в одну стадию [25,26]. Исследования проводили при различных условиях (атмосфера, материал электродов, анализ вольтамперограмм).

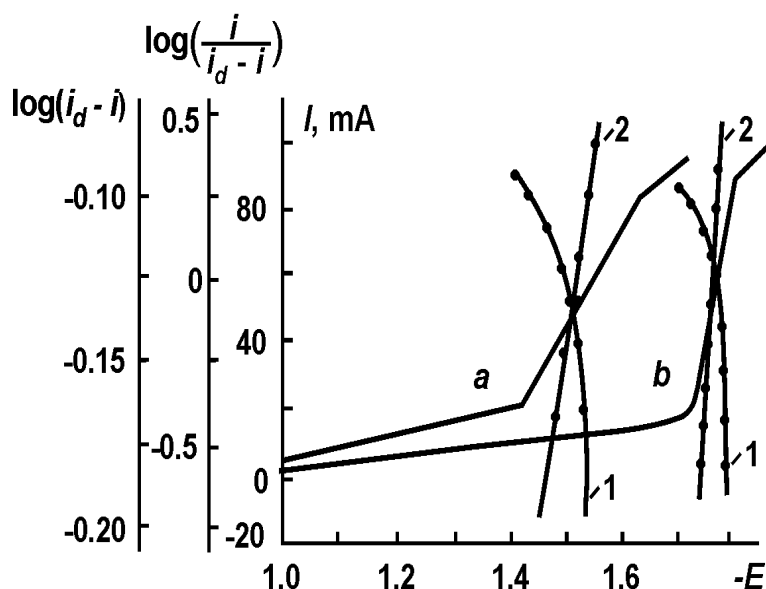
На вольтамперных зависимостях расплавов хлоридов калия и натрия, содержащих  $1 \cdot 10^{-5} \dots 4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  см $^{-3}$   $K_2ZrF_6$ , наблюдали волну восстановления при потенциалах  $-(1,3 \dots 1,6)$  В.

Замена вольфрамового индикаторного электрода на платиновый или стеклоуглеродный, а также смена атмосферы над расплавом осложняют интерпретацию вольтамперных зависимостей. Увеличение скорости поляризации до  $10 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  не позволяет обнаружить стадийность процесса. С увеличением концентрации  $K_2ZrF_6$  потенциалы пика и полупика смещаются в отрицательную область, а потенциал разряда электродного процесса практически не изменяется. Продуктом потенциостатического электролиза является металлический цирконий. Зависимость тока пика  $i_n$  от концентрации гексафтороцирконата калия имеет прямолинейный характер.

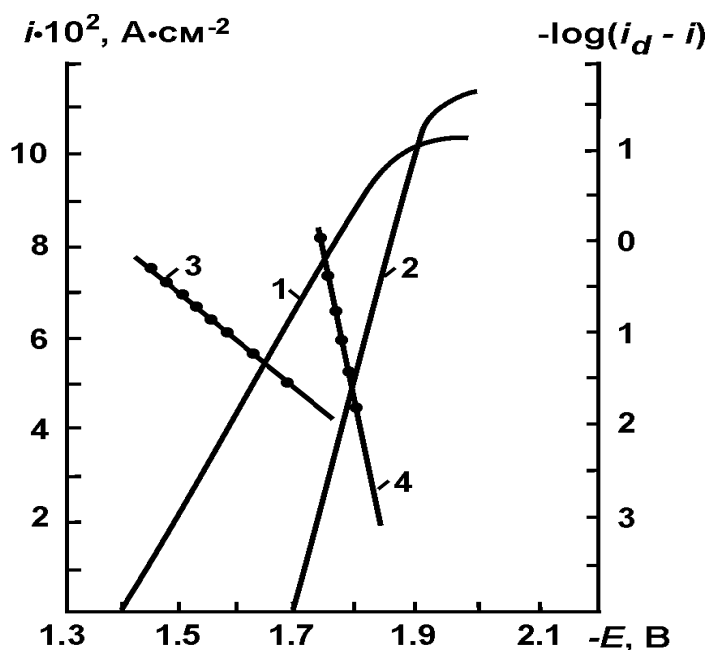
Значения отношений  $i_n/v^{1/2}$  остаются практически постоянными в широком интервале скоростей поляризации от  $0,1$  до  $10 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Значение константы массопереноса  $i_n / n \cdot F \cdot C = (1,39 \dots 1,66) \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  для стационарных волн, характеризующее способ доставки реагирующих веществ к поверхности электрода, соизмеримо со значениями для диффузионной доставки. Все вышеперечисленное указывает на лимитирование электродного процесса диффузией электроактивных частиц к поверхности электрода.

Анализ вольт-амперных зависимостей в полулогарифмических координатах (рис. 1,а), поляризации циркониевого электрода в полулогарифмических координатах (рис. 2, кривые 1,5), нестационарных измерений по критериям Мацуды-Аябэ и Делахея, циклических вольт-амперограмм  $\Delta E^{K-A}_n = 0,650 \dots 0,700 \text{ В} > 0,074 \text{ В} = 3,2 R \cdot T/4F$  не подтверждает количество электронов, равное четырем, переносимое в электродном процессе.

Изучение влияния фторид-иона на электровосстановление  $K_2ZrF_6$  позволило выяснить истинную причину кажущейся необратимости процесса. Было показано, что соотношение  $[Zr(IV)] : [F^-]$  влияет на механизм восстановления и форму частиц циркония в расплаве. Варьирование соотношения концентраций позволило найти оптимальный состав электролита с одностадийным восстановлением гексафтороцирконата калия.



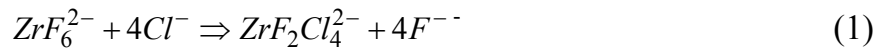
**Рисунок 1** – Стационарные вольтамперограммы  $I - E$  на вольфрамовом электроде, а также полулогарифмические диаграммы  $E (В) - \lg[(i_d - i)]$  (1) и  $E - \lg i/(i_d - i)$  (2). Скорость поляризации  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T = 1023 \text{ К}$ ; то же для рис. 4. Содержание в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  (моль  $\cdot \text{см}^{-3}$ ): а -  $1 \cdot 10^{-4} \text{ K}_2\text{ZrF}_6$ ; б -  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}_2\text{ZrF}_6$ ;  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ NaF}$ .



Содержание в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  (моль  $\cdot \text{см}^{-3}$ ):  
 1 -  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}_2\text{ZrF}_6$ ; 2 -  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ NaF}$ .  
 Анализ в координатах: 3,4 -  $\Delta E(B) - \lg(i_d - i)$  соответственно

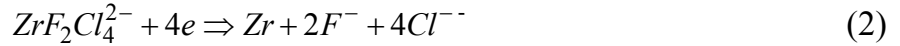
**Рисунок 2** – Поляризация циркониевого электрода  $i - E$ .

В ранних работах [14-16,18,19] принималось, что в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  с небольшими добавками гексафтороцирконата калия  $\text{Zr(IV)}$  присутствует в виде  $\text{ZrF}_6^{2-}$ . Однако в более поздних работах [24,27,28] показано присутствие в расплаве смешанных хлоридно-фторидных комплексов. Учитывая, что изменение формы волны и механизма процесса восстановления  $\text{Zr(IV)}$  при титровании хлоридного расплава фторид-ионами происходит при молярно-долевом соотношении  $[\text{Zr(IV)}] : [\text{F}^-] = 1 : 2$ , авторы предполагают образование комплексов состава  $\text{ZrF}_2\text{Cl}_4^{2-}$ :

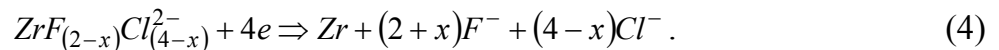
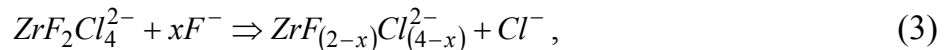


Существование смешанных хлоридно-фторидных комплексов находит подтверждение в работах по изучению строения координационных соединений циркония (IV) методом ИК-спектроскопии [29].

Фторид-ионы, выделяющиеся в процессе электролиза расплава  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{ZrF}_6$ ,



накапливаются у поверхности электрода, что приводит к образованию комплексов с большим замещением по фторид-ионам и автоингибированию процесса:



При этом волна восстановления растянута по оси потенциалов и наблюдается кажущаяся необратимость процесса.

Подтверждением приведенной выше схемы является зависимость  $i_n/V^{1/2} - V^{1/2}$ , ко-торая позволяет определить влияние предшествующей реакции на перенос электрона. Анализ зависимости показывает, что снижение скорости поляризации приводит к уменьшению влияния реакции образования электрохимически активных комплексов и соответствующему возрастанию тока. Линейная зависимость  $i_n - C_{\text{Zr}}$  подтверждает отсутствие сопряженных процессов в этих условиях. Увеличение основности расплава  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{ZrF}_6$  прибавлением фторид-иона вызывает соответствующее подавление реакции (1) и ускорение реакции (3), смещение волны в область более отрицательных потенциалов с небольшим возрастанием величины предельного тока. Эти эффекты особенно значительны при большом избытке фторид-иона. Для молярно-долевого соотношения  $[\text{Zr(IV)}] : [\text{F}^-] = 1 : 40$  потенциал полуволны сдвигается на 0,17...0,18, а потенциал разряда – на 0,23...0,25 В.

Для выяснения изменения характера стадии переноса заряда и определения количества электронов, переносимых в электродном процессе, при увеличении соотношения  $[\text{F}^-] : [\text{Zr(IV)}]$  были проведены расчеты стационарных (рис. 2,б) и нестационарных вольтамперных зависимостей. Количество электронов растет и становится равным четырем по всем расчетным критериям при  $[\text{Zr(IV)}] : [\text{F}^-] > 30$ . Диаграмма  $\lg(i_d - i)$  относительно  $E$  при поляризации циркониевого электрода (рис. 2, кривые 2,4) дает прямую линию теоретического наклона, соответствующую четырехэлектронному обратимому процессу.

Введение в расплав  $\text{KCl-NaCl}$  фторид-ионов приводит к замещению хлорид-ионов на фторид-ионы в комплексах и упрочнению последних. Для выяснения состава комплексов при избытке фторид-ионов было определено координационное число по смещению потенциала разряда (рис. 3).

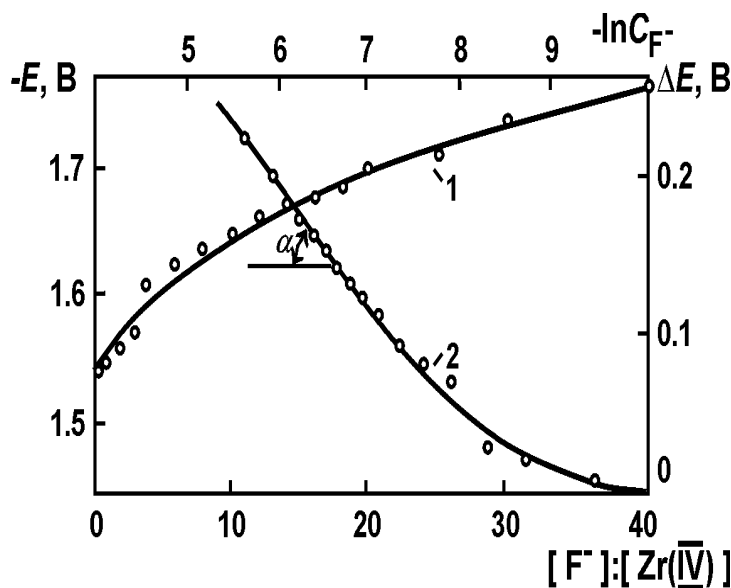
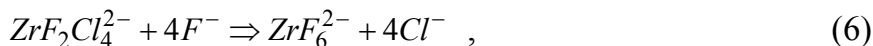
Расчеты проводили по уравнению [30,31]:

$$\frac{dE_{\text{разр}}}{d \ln C_{\text{F}^-}} = N \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}, \quad (5)$$

где  $N$  - число лигандов, присоединяющихся к исходной частице в процессе титрования;  $n$  - количество электронов, переносимых в электродном процессе (равно четырем по данным потенциостатического электролиза).

Значение параметра  $N$  определяли по графику наклона прямой в координатах

« $\Delta E_{разр} - -n \cdot C_{F^-}$ » (рис. 3). На данном графике можно выделить прямолинейный участок  $\ln C_{F^-} = -(8,5 \dots 5,0)$  с  $N = 3,86 \dots 4,33$ . Состав цирконийсодержащих комплексов при этом будет соответствовать формуле  $ZrF_6^{2-}$ . Выявить экспериментально промежуточное значение  $N$ , как отмечается в работе [30] практически невозможно. Схему образования и разряд электрохимически активных комплексов при избытке фторид-иона  $\{[F^-] : [Zr(IV)] > 30 : 1\}$  можно представить следующим образом:



1 - зависимость  $E_{разр}$  (В) от соотношения  $[F^-] : [Zr(IV)]$  в расплаве  $KCl-NaCl-K_2ZrF_6-NaF$ ,  
 2 - зависимость смещения потенциала разряда  $\Delta E$  (В) от  $\ln C_{F^-}$  [ $C_{F^-}$  - концентрация  $F^-$ -ионов (моль  $см^{-3}$ )].

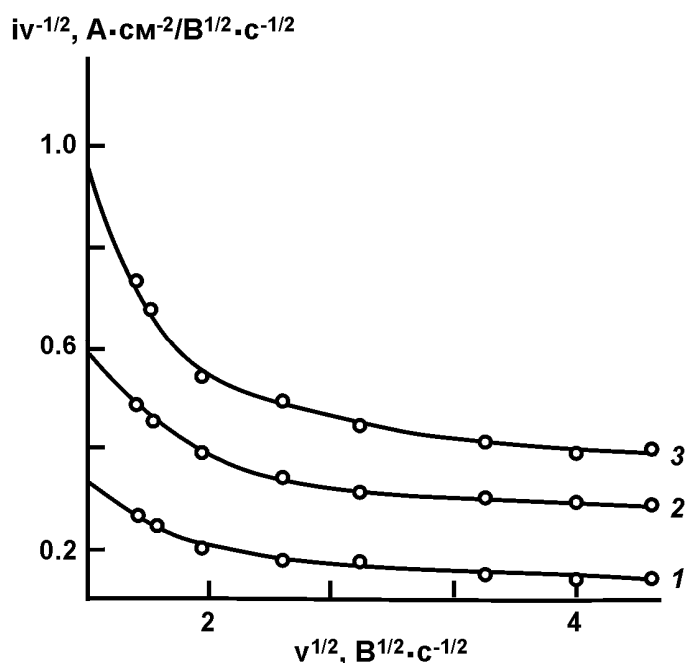
**Рисунок 3** – Эффект влияния  $F^-$ -ионов на потенциал разряда цирконийсодержащих комплексов

Фторидные расплавы не изучались, но данные относительно четырехэлектронного обратимого одностадийного восстановления, по-видимому, являются достоверными и согласуются с результатами настоящей работы.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными линейной и циклической вольт-амперометрии можно предположить, что электрохимическое восстановление циркония в хлоридно-фторидных расплавах имеет различный механизм для низких и высоких концентраций фторид-иона в расплаве. В первом случае восстановление протекает по схеме автоингабирования, во втором – наблюдается четырехэлектронный обратимый одностадийный процесс разряда. Регулируя соотношение  $[F^-] : [Zr(IV)]$  в расплаве, можно подобрать условия для осуществления одностадийного четырехэлектронного процесса разряда циркония и его диборида.

Прибавление к расплаву  $KCl-NaCl-NaF$ , содержащему  $K_2ZrF_6$ , тетрафторобората калия в количестве, близком к двойной концентрации гексафтороцирконата калия, приводит к появлению волны в области потенциалов на  $0,5 \dots 0,7$  В положительнее волн восстановления бора и циркония. Волна характеризуется более резким возрастанием тока без видимой поляризации, чем это характерно для отдельных компонентов. Продуктом потенциостатического электролиза при потенциалах этой волны является диборид циркония.

Сравнение зависимостей  $i_n/v^{1/2} - v^{1/2}$  для процессов совместного электровосстановления циркония и бора, отдельного электровосстановления компонентов синтеза (рис. 4) показывает, что при высоких скоростях поляризации пиковый ток волны синтеза значительно меньше суммы парциальных токов разряда комплексов циркония и бора при соотношении их молярных концентраций 1 : 2. Это свидетельствует о торможении процесса, вызванном предшествующей химической реакцией, причем торможение тем сильнее, чем выше скорость поляризации.

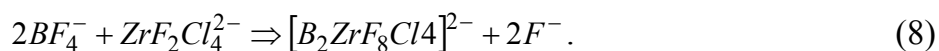


**Рисунок 4** – Зависимость  $i_n/v^{1/2} - v^{1/2}$  различных процессов. Температура 1023 К.  
 1 - электровосстановление циркония  $\{C_{Zr} = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>,  
 $[Zr(IV)] : [F^-] = 1 : 15\}$ , 2 - электровосстановление бора ( $C_B = 1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>),  
 совместное электровосстановление циркония и бора  $\{C_{[Zr(IV) + B(III)]} = 2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  
 $[Zr(IV) + B(III)] : [F^-] = 1 : 15\}$ .

По нашему мнению, как и в случае синтеза диборида титана [32], это объясняется химическим взаимодействием цирконий- и борсодержащих частиц в расплаве с образованием электрохимически активных частиц, отличных по составу от частиц, образующихся в парциальных цирконий- и борсодержащих расплавах.

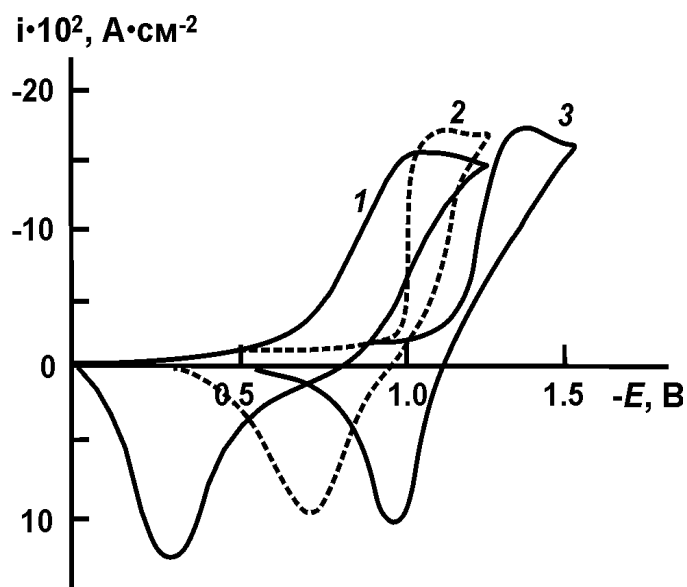
В этом случае также можно предположить образование гетероядерных комплексов типа  $[B_2ZrF_xCl]^{9-(x+v)}$ . Подтверждением лимитирующего характера химических реакций, предшествующих электрохимическому синтезу, является отсутствие горизонтального участка на графике зависимости  $i_n/v^{1/2} - v^{1/2}$  аналогично парциальным токам циркония и бора.

Для изучения механизма электрохимического синтеза диборида циркония и определения состава электрохимически активных частиц (ЭХАЧ) исследовали процесс соосаждения циркония и бора при различном содержании фторид-иона в расплаве. Основываясь на приведенных выше результатах исследования хлоридно-фторидных цирконий- и борсодержащих [33] систем, при отсутствии в расплаве избытка фтора суммарную реакцию можно представить следующим образом:



В отсутствие в расплаве избытка фторид-ионов при совместном электровосста-

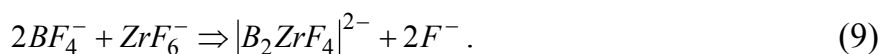
новлении циркония и бора наблюдается процесс автоингибирования, проявляющийся в «растягивании» волны синтеза по оси потенциалов. Интервал поляризации достигает 0,4 В, разность потенциалов пика волн при прямой и обратной съемке вольт-амперограмм – 0,9 В (рис. 5, кривая 1).



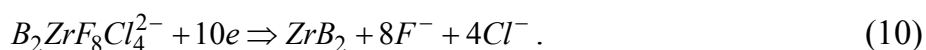
**Рисунок 5** – Циклические вольт-амперные зависимости  $i - E$  процесса электрохимического синтеза диборида циркония в расплаве  $KCl-NaCl-NaF-K_2ZrF_6-KBF_4$ .  
Молярное соотношение  $[Zr(IV) + B(III)] : [F^-]$ : 1 - 1 : 0, 2 - 1 : 5, 3 - 1 : 2  
Температура 1023 К,  $\nu = 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , электрод сравнения  $Ag^+/Ag$

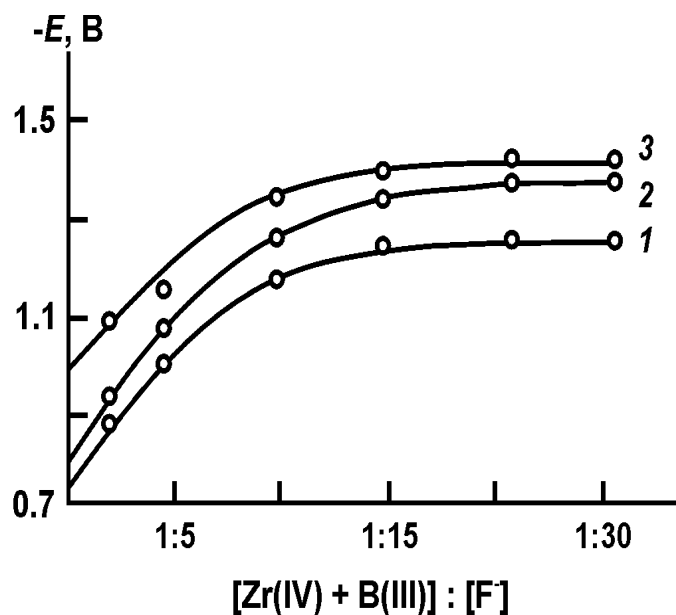
Введение ионов фтора в расплав приводит к уменьшению ширины волны с одновременным смещением потенциала пика волны в электроотрицательную область и уменьшением разности потенциалов пика катодной и анодной ветвей вольтамперограммы (рис. 5, кривая 2). При молярном соотношении  $[Zr(IV) + B(III)] : [F^-] > 1 : 10$  ширина волны и разность потенциалов катодного и анодного пиков остаются практически неизменными (рис. 6, кривая 3). Дальнейшее титрование фторид-ионами приводит лишь к смещению всей вольтамперной зависимости в отрицательную область (рис. 6).

Эти смещения обусловлены образованием комплексов более прочных и с большим содержанием фторид-ионов:



Независимость потенциалов пика и полупика волны совместного осаждения циркония и бора от скорости поляризации при молярном соотношении  $[Zr(IV) + B(III)] : [F^-] < 1 : 15$  и вид вольтамперной зависимости позволяют сделать вывод об обратимом характере стадии переноса заряда при скорости поляризации менее  $2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Количество электронов, участвующих в элементарном акте совместного осаждения, вычисленное по уравнению Мацуды-Аябэ, равно 10. Это означает, что разряд образующихся совместных комплексов протекает с одностадийным переносом 10 электронов:





**Рисунок 6** – Зависимость потенциалов  $E$  от молярного соотношения  $[Zr(IV) + B(III)] : [F^-]$  в расплаве  $KCl-NaCl-NaF-K_2ZrF_6-KBF_4$ .  $[Zr(IV) + B(III)] = 2,4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  см $^{-3}$ . 1 - разряд, 2 - полупик, 3 - пик волн синтеза диборида циркония

На основе хроновольт-амперометрических измерений установлено, что для обеспечения устойчивого разряда совместных комплексов циркония и бора необходимо поддержание в расплаве молярного соотношения  $[Zr(IV)+B(III)] : [F^-] > 1 : 4$  {при соотношении  $[Zr(IV)]:[B(III)] = 1 : 2$ }. При вышеуказанном соотношении электрохимический синтез приводит к образованию однородной фазы диборида циркония в широком интервале плотностей тока, а при изменении соотношения – к появлению в катодном осадке избыточного компонента – циркония или бора (см. табл. 1).

**Таблица 1** – Влияние катодной плотности тока  $i_k$  и температуры  $T$  на состав и форму катодного продукта, выход по току  $\eta$  и удельную поверхность  $S$  порошков при синтезе диборида циркония из расплава

| $i_k$ , А $\cdot$ см $^{-2}$ | $T$ , К | $\eta$ , % | $S$ , м $^2$ $\cdot$ г $^{-1}$ | Молярное соотношение $[Zr(IV)]:[B(III)]$ | Состав и форма продукта |
|------------------------------|---------|------------|--------------------------------|--|-------------------------|
| 0,05                         | 1123    | 93         | -                              | 1:2                                      | Покрытие $ZrB_2$        |
| 0,10                         | 1123    | 92         | -                              | 1:2                                      | То же                   |
| 0,15                         | 1123    | 89         | -                              | 1:2                                      | « «                     |
| 0,20                         | 1123    | 81         | -                              | 1:2                                      | « «                     |
| 0,50                         | 1123    | 63         | 8                              | 1:2                                      | Порошок $ZrB_2$         |
| 0,50                         | 1023    | 71         | 6                              | 1:2                                      | То же                   |
| 1,00                         | 1023    | 69         | 7,5                            | 1:2                                      | « «                     |
| 1,50                         | 1023    | -          | 10                             | 1:2                                      | Порошок $ZrB_2 + B$     |
| 1,00                         | 1023    | -          | 8                              | 1:5                                      | Порошок $ZrB_2 + Zr$    |
| 1,00                         | 1023    | -          | 7                              | 4:1                                      | То же                   |

Абсолютная величина суммарной концентрации  $Zr(IV)$  и  $B(III)$  в электролите (в интервале 0,6...30 мол. %) не оказывает существенного влияния на состав продукта и технико-экономические показатели процесса. Снижение же концентрации менее 0,6 мол. % нецелесообразно по технологическим причинам: это приводит к частой кор-



ректировке ванны, низким плотностям тока и производительности, а увеличение суммарной концентрации выше 30 мол. % ведет к возрастанию потерь бора в результате термической диссоциации тетрафторобората калия, повышению агрессивности расплава, трудности отмывки катодного осадка.

Исследования показали, что температурный порог начала синтеза диборида циркония в изучаемом расплаве составляет 923...943 К, интервал оптимальных температур 973...1173 К. Увеличение температуры выше 1173 К нецелесообразно из-за снижения термической стабильности ванны. В интервале температур 973...1073 К получают высокодисперсные порошки диборида циркония с удельной поверхностью до  $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , при температуре 1073...1173 К – покрытие диборида циркония. Рабочая плотность тока для получения покрытий 0,05...0,20, порошков – 0,5...1,8  $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$ . Дисперсность порошков возрастает с увеличением плотности тока (см. табл. 1).

#### *Выводы*

1. В расплаве  $\text{KCl-NaCl-NaF-K}_2\text{ZrF}_6$  в зависимости от концентрации фторид-иона ионы циркония (IV) присутствуют в виде смешанных хлоридно-фторидных или фторидных комплексов.

2. Электрохимическое восстановление циркония в зависимости от концентрации фторид-иона протекает либо по схеме автоингибирования, либо с четырехэлектронным обратимым одностадийным переносом.

3. Электрохимическому синтезу диборида циркония предшествует реакция образования совместных комплексов циркония (IV) и бора (III), лимитирующая электродный процесс.

4. Стадия переноса заряда при восстановлении совместного комплекса в широком интервале скоростей поляризации протекает обратимо с одностадийным переносом 10 электронов.

5. Определены составы электролитов и режимы электролиза для практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза порошков и покрытий диборида циркония\*.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бучаченко А. Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы / А. Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 2. – С. 99-118.
2. Высокотемпературный электрохимический синтез карбидов, силицидов и боридов металлов VI-A группы в ионных расплавах / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова, Х. Б. Кушхов // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – № 6. – С. 928-934.
3. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV-VI А групп / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова, Х. Б. Кушхов // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 2. – С. 133-141.
4. Patent № 3827954 USA, JC3 C 25 B 5/00. Electrodeposition of Metallic Boride Coatings.
5. Schlain D. Borate-phosphate electrolyte for boride zirconium obtaining / D. Schlain, McCawley, Ch. Wyche // J.Electrochem. Soc. – 1969. – V.I 16. – № 9. – P. 1227-1228.
6. Patent № 3713993 USA, JC3 C 23 B 7/00, B 01 K 1/00. Electrodeposition of Zirconium Diboride.
7. Genthony K. E. Electrolysis of halide melts containing zirconium and boron fluorides / K. E. Genthony, B. J. Welch // Austr. J. Chem. – 1969. – V. 22. – № 8. – P. 1587-1593.
8. Заруцкий И. В. Высокотемпературный электро-химический синтез диборида титана в га-

---

\* Данная работа выполнена в рамках программы украинско-румынского сотрудничества (проект №М/30-2008)

- логенидных расплавах / И. В. Заруцкий, В. В. Малышев, В. И. Шаповал // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – № 9. – С. 1475-1482.
9. *Шаповал В. И.* Изучение электровосстановления соединений титана в галогенидных расплавах / В. И. Шаповал, В. И. Тараненко, И. В. Заруцкий // Украинский химический журнал. – 1987. – Т. 53. – № 4. – С. 370-375.
  10. *Алабышев А. Ф.* Электроды сравнения для расплавленных солей / А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский. – М.: Металлургия, 1965. – 130 с.
  11. *Каплан Г. Е.* Электролиз в металлургии редких металлов / Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроуменко – М.: Металлургиздат, 1963. – 360 с.
  12. *Делимарский Ю. К.*, Прикладная химия ионных расплавов / Ю. К. Делимарский, Л. П. Барчук. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
  13. *Шейко И. Н.* Электровосстановление соединений циркония в хлоридных расплавах / И. Н. Шейко, Г. Л. Гречина, В. Т. Барчук // Украинский химический журнал. – 1964. – Т. 30. – № 10. – С. 1055-1059.
  14. *Шейко И. Н.* Электровосстановление соединений циркония в хлоридно-фторидных расплавах / И. Н. Шейко // Украинский химический журнал. – 1963. – Т. 29. – № 1. – С. 57-63.
  15. *Шейко И. Н.* Электролиз цирконийсодержащих расплавов / И. Н. Шейко, А. В. Городынский, И. М. Быкова // Журнал неорганической химии. – 1961. – Т. 6. – № 12. – С. 2341-2345.
  16. *Ивановский Л. Е.* Механизм электровосстановления соединений циркония в галогенидных расплавах / Л. Е. Ивановский, О. С. Петенев // Труды Ин-та электрохимии УФ АН СССР. – 1961. – Вып. 2. – С. 71-76.
  17. *Комаров В. Е.* Образование малорастворимых фторкомплексных солей при электролизе цирконийсодержащих расплавов / В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин // Труды Ин-та электрохимии УФ АН СССР. – 1962. – Вып. 3. – С. 25-39.
  18. *Смирнов М. В.* Электродные потенциалы циркония во фторидно-хлоридных расплавах / М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. Н. Барабошкин // Журнал физической химии. – 1963. – Т. 37. – № 5. – С. 25-39.
  19. К вопросу об электрорафинировании циркония в расплавах / *С. Л. Гольдштейн*, В. П. Денисов, С. П. Располин, Г. В. Смирнов // Известия вузов: Цветная металлургия. – 1975. – Вып. 6. – С. 76-79.
  20. *Полякова Л.П.* Изучение электровосстановления циркония в хлоридно-фторидных расплавах / Л. П. Полякова, Е. Г. Полякова, П. Т. Стангрит // Расплавы. – 1991. – № 1. – С. 54-58.
  21. *Бикашев Г. Р.* Механизм электровосстановления фторцирконат-иона в хлоридно-фторидных расплавах / Г. Р. Бикашев, В. Д. Пономарев, Н. А. Байтенов // Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. – Л.: Химия, 1968. – С. 258-262.
  22. Стадийность процессов электровосстановления циркония в хлоридно-фторидных расплавах / *О. Г. Циклаури*, В. И. Шаповал, Н. В. Двали [и др.] // Сообщение АН Груз.ССР. – 1980. – Т. 97. – № 3. – С. 369-375.
  23. Электролитическое получение циркония из галогенидных расплавов / *О. Г. Циклаури*, А. Ш. Авалиани, Л. В. Масурашвили [и др.] // Известия АН Груз.ССР. – 1982. – Т. 8. – № 1. – С. 34-39.
  24. Высокотемпературный электрохимический синтез боридов титана и циркония в галогенидных расплавах / *В. И. Тараненко*, В. А. Биденко, И. В. Заруцкий [и др.] // Бориды: сб. науч. тр. – Киев: ИПМ АН УССР, 1990. – С. 55-59.
  25. *Winand R.* Electrochemical investigation of zirconium-containing halide melts / R. Winand // Electrochim. Acta. – 1962. – V. 7. – № 3. – P. 475-479.
  26. *Polyakova L. P.* Electrochemical behavior of zirconium-containing halide melts / L. P. Polyakova, P. T. Stangrit // Electrochim. Acta. – 1998. – V. 33. – № 10. – P. 1641-1649.
  27. *Guang-Sen C.* Study of composition and structure of zirconium-containing halide melts /

- C. Guang-Sen, M. Okida // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – V. 20. – № 1. – P. 77-83.
28. Изучение электровосстановления фторцирконата калия на фоне хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов / В. В. Малышев, А. Н. Романенко, Н. Н. Ускова [и др.] // *Украинский химический журнал.* – 1995. – Т. 61. – № 12. – С. 115-120.
29. Изучение состава и структуры цирконийсодержащих галогенидных расплавов / С. В. Волков, Л. П. Безарашвили, Л. П. Буряк Л.П. [и др.] // *Украинский химический журнал.* – 1988. – Т. 54. - № 7. – С. 769-775.
30. Волков С. В. Координационная химия солевых расплавов / С. В. Волков, В. Ф. Грищенко, Ю. К. Делимарский. – Киев: Наукова думка, 1977. – 332 с.
31. Manning D.L. Composition of complexes in zirconium-containing melts / D. L. Manning, G. Mamantov // *J. Electroanal. Chem.* – 1963. – V. 6. – № 3. – P. 328-332.
32. Новоселова И. А. Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах / И. А. Новоселова, В. В. Малышев, В. И. Шаповал // *Теоретические основы химической технологии.* – 1997. – Т. 31. – № 3. – С. 286-295.
33. Заруцкий И. В. Механизм образования и разряда ЭХАЧ при электрохимическом синтезе диборида титана в хлоридно-фторидном расплаве / И. В. Заруцкий, В. В. Малышев, В. П. Шаповал // *Электрохимия.* – 1998. – Т. 34. – № 10. – С. 1107-1113.

Стаття надійшла до редакції 15.06.2009 р.  
Рецензент – проф. Г.О. Колобов