

На правах рукописи

Долматов Владимир Сергеевич

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ
КАРБИДА ТАНТАЛА, ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА С
НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ И КАРБИДА КРЕМНИЯ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург

2016 год

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Российская Федерация.

Научный руководитель:

Кузнецов Сергей Александрович,
доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Ямщиков Леонид Фёдорович,
доктор химических наук, профессор
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, профессор кафедры редких
металлов и наноматериалов

Исаков Андрей Владимирович,
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник лаборатории
электродных процессов Института
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Вятский государственный
университет», г. Киров

Защита состоится «15» июня 2016 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620137 г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru Факс: +7(343)3745992.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, а также на сайте института по адресу http://www.ihte.uran.ru/?page_id=6127

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.х.н.

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Карбиды тугоплавких металлов и кремния благодаря их уникальным свойствам находят широкое применение в аэрокосмической технике, самолетостроении, машиностроении и энергетике.

Химические и физические методы осаждения покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния из газовой фазы сложны в аппаратурном плане и дороги. При их использовании возникают трудности с равномерным распределением покрытия по поверхности и обработкой изделий значительных размеров.

Перспективными методами получения порошков и покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния являются электрохимический синтез и реакции бестокового переноса в солевых расплавах. В тех случаях, когда необходим синтез порошков узкого фракционного состава и получение сплошных покрытий на изделиях сложной конфигурации, электрохимическое осаждение имеет несомненные преимущества перед другими методами. При электрохимическом синтезе в образовании карбидов участвуют обладающие повышенной активностью атомы в момент выделения из расплавов, поэтому процесс не требует таких больших затрат энергии, как в случае твердофазного синтеза. Процесс идет при сравнительно невысоких температурах 973-1123 К, а применение импульсного и реверсивного токов обеспечивает возможность регулировать структуру осадков, толщину, пористость, степень шероховатости, текстуру покрытий и размер зерен (вплоть до наноразмеров).

Движущей силой реакций бестокового переноса является энергия Гиббса образования карбидов. Этот метод получения карбидов прост в осуществлении, а сам механизм, вызывающий протекание реакций диспропорционирования, обеспечивает получение равномерных покрытий.

Для разработки электрохимических методов синтеза карбидов тугоплавких металлов и кремния необходима информация обо всех протекающих при этом электродных процессах и химических реакциях в солевых расплавах. Имеющиеся

в литературе сведения об этом недостаточны, особенно в случае усложнения состава получаемых карбидов или состава используемых электролитов. Механизмы процессов не выяснены. В настоящей работе предпринята попытка получить недостающие данные об электрохимических процессах при синтезе карбидов тантала и кремния, а также двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом в расплавленных солевых средах при варьировании условий проведения (наличия тока, состава электролита, материала подложки). Выбор объектов исследования вызван их востребованностью современными технологиями. Создание научных основ синтеза карбидов тантала, кремния, молибдена в расплавах – это первый шаг на пути предполагаемой в дальнейшем разработки способов получения композиционных материалов на основе SiC (SiC-TaC, C-SiC-TaC, Si-SiC-TaC, SiC-Mo₂C и др.).

Актуальность и важность работы подтверждена включением ее в проекты, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №06-03-89404-НВО_a, 08-03-00397_a, 12-08-01178_a, 15-03-02290_a), а также грантами Президиума академии наук и Отделения химии и наук о материалах. Тематика включена в планы Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН и находится в соответствии с «Программой фундаментальных исследований РАН «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы».

Целью работы являлось установление закономерностей протекания электрохимических процессов при синтезе в солевых расплавах карбидов тантала и кремния, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом, а также определение перспектив практического применения полученных покрытий.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Определение условий совместного существования в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия комплексов тантала и карбонат-ионов, при которых возможен электрохимический синтез карбида тантала.

2. Синтез методом бестокового переноса в хлоридно-фторидных солевых расплавах покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах и

исследование их коррозионной стойкости, износостойкости, определение триботехнических характеристик.

3. Разработка двухстадийного процесса синтеза двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом, включающего в себя синтез интерметаллических соединений систем Mo-Ni, Mo-Co с их последующим карбидизированием в солевом расплаве.

4. Исследование каталитических свойств покрытий двойных карбидов молибдена для обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода.

5. Изучение кинетики электровосстановления комплексов Si(IV) до кремния в хлоридно-фторидном расплаве и исследование катодных процессов и химических реакций при синтезе карбида кремния в солевых расплавах, содержащих K_2SiF_6 и Li_2CO_3 .

6. Получение покрытия карбида кремния методом бестокового переноса на инструментальной стали Р6М5.

Научная новизна:

1. Установлены закономерности протекания катодных процессов в солевых расплавах на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащих соединения K_2TaF_7 или K_2SiF_6 при наличии карбонат-ионов, заключающиеся в том, что на электродные реакции и состав катодных продуктов оказывают влияние предшествующие химические реакции.

2. Определены условия (концентрационный и временной интервал) синтеза карбидов тугоплавких металлов и кремния в галогенидно-карбонатных расплавах с помощью электролиза и методом бестокового переноса.

3. Разработан двухстадийный способ синтеза двойных карбидов молибдена и никеля или кобальта, карбидов молибдена, промотированных никелем или кобальтом.

4. Установлен механизм электровосстановления Si(IV) в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас.%) - K_2SiF_6 , включающий две стадии, причем стадия перезаряда Si(IV) до Si(II) осложнена последующей реакцией диспропорционирования.

Достоверность полученных результатов.

Все экспериментальные данные получены с использованием комплекса современных аттестованных приборов и апробированных методик. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, а также согласованностью всего комплекса полученных данных, находящихся в пределах методических погрешностей.

Теоретическая значимость.

Работа вносит вклад в развитие научных основ управления процессами электрохимического синтеза в солевых расплавах для получения multifunctional покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния.

Практическая значимость.

1. Методом бестокового переноса получены покрытия карбида тантала на сталях различных марок и углеродных волокнах Карбопон В-22, позволяющие увеличить срок эксплуатации изделий при работе в агрессивной среде, высокой температуре и абразивном износе.

2. Показано, что полученные двойные карбиды молибдена и никеля (кобальта) являются перспективными катализаторами для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

3. Установлен режим потенциостатического электролиза, приводящий к получению нанопигментов кремния в хлоридно-фторидном солевом расплаве, которые могут быть использованы для армирования различных композиционных материалов.

Методология и методы исследования.

При синтезе карбидов тугоплавких металлов и кремния исследованы различные способы и комбинации способов получения этих соединений в солевых расплавах. Так, в качестве источника углерода использованы введенные в расплав карбонат-ионы или углеродсодержащие подложки (из углеродистой стали или углеродных волокон), на которых в результате бестокового переноса выделялся тантал. Восстановление углерода из ионов CO_3^{2-} осуществляли в условиях потенциостатического и гальваностатического электролиза совместно с катионами, входящими в состав карбидов (в случае кремния и тантала), либо

отдельно – на танталовой, кремниевой или молибденовой подложке. Для того, чтобы получить информацию о многочисленных и многообразных процессах, протекающих при этом в расплавах и на электродах (взаимодействии фторидных комплексов с карбонат-ионами, образовании нерастворимых соединений, наличии реакций, предшествующих разряду ионов на электроде, сплавообразованию, карбидизированию) использовали линейную и циклическую вольтамперометрию (VoltaLab-40 PGZ301), методы рентгенофазового анализа (ДРОН-2, Shimadzu XRD-6000), цифровой сканирующей электронной микроскопии (SEM LEO-420), кристаллооптики (Leica DM 2500P), ИК-спектроскопии (Nicolet 6700), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (ELAN 9000 DRC-e).

Коррозионную стойкость полученных покрытий изучали гравиметрическим методом и с помощью импеданс-спектроскопии (VoltaLab-40 PGZ301, Solartron 1260A). Каталитическую активность определяли, анализируя входящие и выходящие из микрореактора газы хроматографом (Varian 3800) с детектором по теплопроводности.

На защиту выносятся:

1. Закономерности синтеза карбидов тугоплавких металлов и кремния.
2. Результаты электрохимического исследования расплава эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащих фторидные комплексы тантала и анионы кислорода, фторидные комплексы тантала и карбонат-ионы. Условия совместного существования в расплаве комплексов тантала и карбонат-ионов, при которых возможен электрохимический синтез карбида тантала.
3. Результаты синтеза покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах методом бестокового переноса. Результаты измерений коррозионной стойкости, износостойкости и триботехнических характеристик покрытий TaC на сталях.
4. Двухстадийный процесс синтеза двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом.

5. Результаты исследования каталитических свойств полукарбида молибдена, промотированного никелем, для обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода.

6. Закономерности кинетики процесса электровосстановления комплексов Si(IV) до кремния в хлоридно-фторидном расплаве, катодные процессы и химические реакции при синтезе карбида кремния.

7. Получение покрытия карбида кремния методом бестокового переноса на инструментальной стали Р6М5. Идентификация покрытий SiC методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией в сочетании с методом ИК-спектроскопии.

Личный вклад автора.

Автором лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные, приведенные в данной работе. Постановка задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем, обсуждение экспериментальных данных проводилось совместно с руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: XIV, XV и XVI Российских конференциях по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (г. Екатеринбург 2007, г. Нальчик 2010, г. Екатеринбург 2013); Conference on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM (Bamberg, Germany 2010 и Tallinn, Estonia 2014); 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology (Trondheim, Norway 2011); XI Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург 2011); XXII Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (г. Санкт-Петербург 2012); II и III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (г. Санкт-Петербург 2012 и 2014); 10 Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург 2013); IX Российской конференции по физико-

химическим проблемам возобновляемой энергетики (г. Санкт-Петербург 2013); International Conference on Surface Engineering for Research and Industrial Applications, INTERFINISH-SERIA 2014 (Novosibirsk 2014); XXII Всероссийском совещании по неорганическим и органосиликатным покрытиям (г. Санкт-Петербург 2014) и др.

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях, входящих в перечень ВАК и представленных в базах цитирования РИНЦ; в журналах, представленных в базах цитирования *Scopus* и *Web of Science*, – 1 статья; 3 статьи в других изданиях; одной главе в книге и 34 трудах и тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях (полный список публикаций см. в Приложении 3 диссертации).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений. Материал работы изложен на 134 страницах и включает 34 рисунков, 9 таблиц, 3 приложения. Библиографический список содержит 161 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, определена научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена теории метода вольтамперометрии, диагностическим критериям для обратимого процесса с образованием растворимого и нерастворимого продукта в расплаве, обратимого процесса с последующей реакцией диспропорционирования и необратимого процесса.

Рассмотрены механизмы самопроизвольного бестокового переноса металла через расплавленную соль.

Во второй главе описана методика проведения электрохимических экспериментов.

Электрохимические исследования проводили с использованием методов линейной (ЛВА) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Скорость развертки

потенциала варьировали от $5 \cdot 10^{-3}$ до 2.0 В/с. Эксперименты проводили в диапазоне температур 973-1123 К. Вольтамперные кривые регистрировали на различных электродах из серебра, стеклоуглерода марки СУ-2000, платины, молибдена, вольфрама диаметром 1-2 мм относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода или платины диаметром 0.5-2 мм. Тигель из стеклоуглерода выполнял роль вспомогательного электрода. Потенциал квази-электрода сравнения является компромиссным и определяется редокс-процессами, протекающими с участием различных компонентов расплава, а его значение зависит от состава расплава и температуры. Следует заметить, что использование квази-электрода сравнения является необходимым условием получения воспроизводимых результатов при исследовании хлоридно-фторидных расплавов, из-за коррозии оксидных материалов. Поэтому лишь в конце каждой серии экспериментов в расплав на короткое время погружался электрод сравнения Ag/NaCl-KCl-AgCl (2 мас. %)/фарфор и проводилась съемка вольтамперограммы.

В этой главе также представлены методики приготовления и очистки солей, методы исследования синтезированных покрытий: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией, ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения, цифровая сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

Третья глава посвящена электрохимическому синтезу карбида тантала в хлоридно-фторидных расплавах. В начале главы приведен литературный обзор известных методов синтеза TaC, включая электрохимические.

Для синтеза карбида тантала в настоящей работе использовался солевой расплав NaCl-KCl-K₂TaF₇-K₂CO₃. Известно, что карбонаты щелочных металлов подвергаются термическому разложению, и появление в расплаве «свободных» анионов кислорода должно неизбежно привести к образованию оксофторидных комплексов тантала. Поэтому для понимания катодных процессов в системе NaCl-KCl-K₂TaF₇-K₂CO₃ было изучено электровосстановление оксофторидных комплексов тантала на фоне расплава NaCl-KCl.

При введении в расплав NaCl-KCl-K₂TaF₇ (Рис. 1а) анионов кислорода на вольтамперограммах наблюдалось уменьшение волны I, отвечающей разряду

комплексов TaF_7^{2-} до металла, и возрастала волна II электровосстановления оксофторидных комплексов (Рис. 1б-г). Уже при мольном отношении $O^{2-}/TaF_7^{2-} = 1:1$ на вольт-амперных кривых больше не фиксируется волна I, и остается лишь волна II (Рис. 1д). Такая трансформация вольтамперограмм и переход к пику II объясняется взаимодействием:



Образование монооксифторидных комплексов $TaOF_6^{3-}$ и отсутствие фторидных комплексов TaF_7^{2-} при мольном отношении $O^{2-}/TaF_7^{2-} = 1:1$ подтверждено ИК-спектроскопическими исследованиями закаленных расплавов.

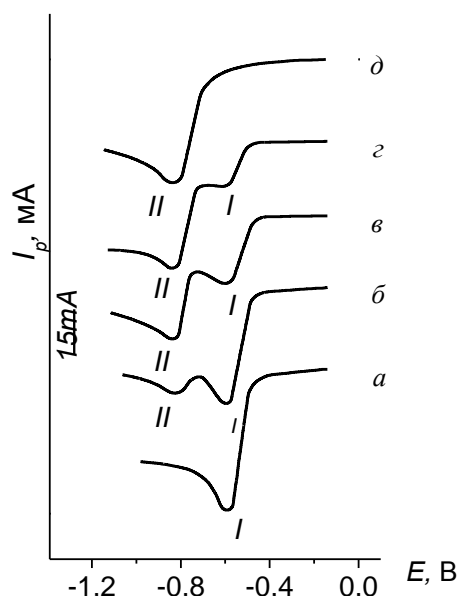


Рис. 1. – Трансформация вольт-амперных кривых расплава $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ при введении в него анионов кислорода. $\nu = 0.5$ В/с; $C_{K_2TaF_7} = 3.21 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $S = 0.322$ см²; $T = 1023$ К. Мольное отношение O^{2-} / K_2TaF_7 : а – 0; б – 0.16; в – 0.52; г – 0.70; д – 1.0.

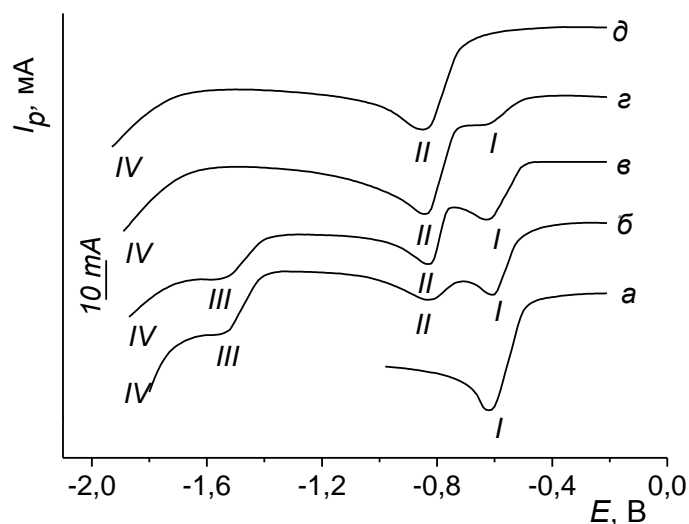


Рис. 2. – Трансформация вольтамперных кривых расплава $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ при введении в него карбоната калия. $\nu = 0.5$ В/с; $C_{K_2TaF_7} = 2.24 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $S = 0.322$ см²; $T = 1023$ К. Мольное отношение $K_2CO_3/K_2TaF_7 = 0.75$. а) 0 мин.; б) 15 мин.; в) 40 мин.; г) 1 ч. 20 мин.; д) вольтамперограмма после окончания взаимодействия при мольном отношении $K_2CO_3/K_2TaF_7 = 1:1$.

Потенциостатический электролиз при потенциалах волны (Рис. 1д) по данным рентгенофазового анализа приводит к образованию на катоде металлического тантала, что позволяет сделать вывод о протекании следующего электрохимического процесса:



Исследование электровосстановления комплексов TaOF_6^{3-} (использовалось синтезированное соединение K_3TaOF_6) на фоне расплава NaCl-KCl проводили методом ЛВА.

На основании диагностических критериев установлено, что при $\nu < 1.0$ В/с наиболее вероятен квазиобратимый процесс электровосстановления (не исключен и необратимый процесс) с предшествующей химической реакцией. Такой предшествующей химической реакцией может явиться частичная диссоциация комплексов TaOF_6^{3-} в диффузионном слое, обусловленная различной прочностью связи металла с лигандами. При $\nu \geq 1.0$ В/с процесс разряда TaOF_6^{3-} до тантала контролируется скоростью переноса заряда и не осложнен предшествующей химической реакцией. С использованием уравнения:

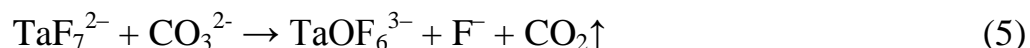
$$I_{II} = 0.496nFCSD^{1/2} \left(\frac{\alpha n F \nu}{RT} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

справедливого для случая необратимого электрохимического восстановления, определены коэффициенты диффузии комплексов TaOF_6^{3-} . Они описываются эмпирическим уравнением:

$$\lg D = -2.29 - 2751/T \pm 0.04 \quad (4)$$

Трансформация вольт-амперных кривых расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ при введении в него карбоната калия в отношении $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 = 0.75$ в зависимости от времени представлена на Рис. 2. При введении карбоната калия в расплав $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$, пик I, отвечающий электровосстановлению гептафтортанталата TaF_7^{2-} , уменьшается, и появляются два новых пика II и III (Рис. 2б). Пик II отвечает разряду монооксифторидных комплексов тантала, а пик III разряду карбонат-ионов. С течением времени высота пика II постепенно увеличивается, а высота пика III уменьшается (Рис. 2в). Наконец, при определенном времени взаимодействия K_2CO_3 с расплавом $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ волна разряда карбонат-ионов не наблюдается, и на вольтамперограмме фиксируются лишь волны разряда

фторидных и монооксифторидных комплексов тантала (Рис. 2г). Такая трансформация вольт-амперных кривых связана с протеканием реакции:



При мольном отношении $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 = 1.0$ наблюдается аналогичная трансформация вольтамперограмм, но после окончания взаимодействия по реакции (5) в расплаве присутствуют лишь монооксифторидные комплексы тантала (Рис. 2д). Потенциостатический электролиз у «подножия» волны III (Рис. 2б,в) и временном интервале 40-50 мин. после введения карбоната калия приводит к образованию на катоде карбида тантала TaC. Сдвиг потенциала электролиза в отрицательную область ведет к образованию не только TaC, но и аморфного углерода. Причем соотношение углерода к карбиду тантала увеличивается при использовании более отрицательных значений потенциала.

В солевых расплавах с соотношением $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 > 1.0$ образуются диоксофторидные комплексы, заряд которых приводит к формированию оксидов тантала и его оксофторидных соединений, и электрохимический синтез не приводит к образованию карбида тантала.

Таким образом, соотношение $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 \leq 1.0$ является оптимальным для синтеза карбидов тантала, а временной интервал составляет 40-50 минут после введения карбоната калия. После этого для получения карбида тантала необходима корректировка электролита.

Для синтеза покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах (Карбопон-В-22) использовали явление бестокового переноса электроотрицательного металла Ta на более электроположительную стальную подложку (волокно) в расплаве NaCl-KCl-K₂TaF₇(30 мас. %), находящемся в равновесии с металлическим танталом.

Толщина покрытия карбида тантала на сталях варьировала в пределах 3-10 мкм, на углеродном волокне – не превышала 200 нм. Микротвердость карбида тантала на высокоуглеродистой стали У10, измеренная на шлифе поперечного сечения, имела значения 31-34 ГПа.

В концентрированных минеральных кислотах коррозионная стойкость стальных изделий с покрытиями карбида тантала возрастала на один-два порядка.

Износостойкость образцов увеличивалась на порядок, а в процессе исследований триботехнических характеристик установлено, что коэффициент трения менялся в пределах 0.05-0.11 и после отработки 400 циклов задиrow не было обнаружено.

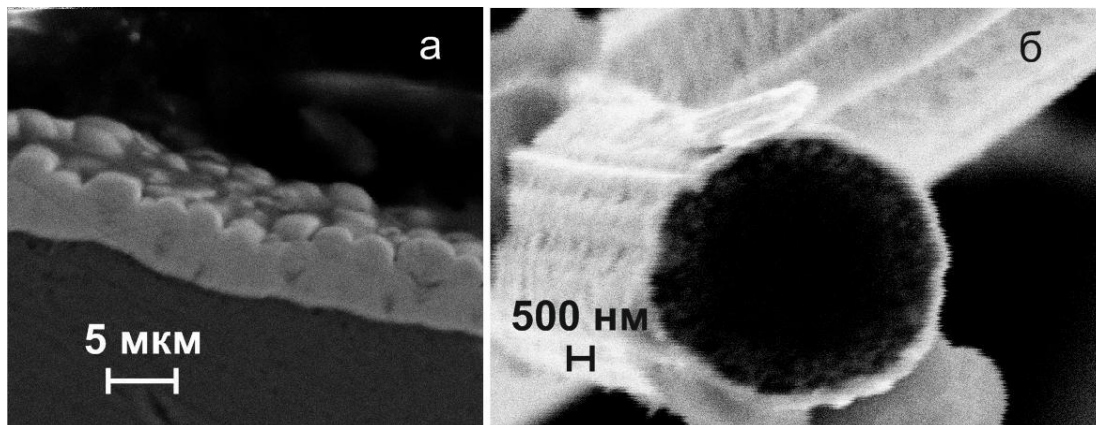


Рис. 3 – Микрофотография в поперечном сечении: а) покрытия карбида тантала, полученного бестоковым осаждением тантала на стальной подложке марки У9 из расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ (30 мас. %)-Ta при 1123 К в течение 8 часов; б) отдельного углеродного волокна с покрытием TaC, полученного в том же расплаве, при той же температуре в течение 24 ч.

Пористость покрытий TaC на стальных подложках была определена электрохимическим методом Эрхардта, и она не превышала 0.03 %.

При нанесении покрытий карбида тантала методом бестокового переноса на углеродные волокна (Карбопон-В-22) установлено, что не происходит сращивания волокон друг с другом, что согласуется с представлениями о механизме формирования покрытий. Между углеродным волокном и покрытием наблюдалась четкая граница, и формирование переходной зоны не наблюдалось, а покрытие повторяло рельеф исходного углеродного волокна (Рис. 3б).

В четвертой главе проводится литературный обзор методов синтеза двойных карбидов молибдена, в том числе с использованием электрохимического синтеза в расплавах.

Новое поколение высокоактивных и стабильных каталитических покрытий на основе Mo_2C , промотированного никелем (кобальтом), и двойные карбиды молибдена являются перспективными материалами в качестве катализаторов в реакции конверсии монооксида углерода CO с водяным паром. В данной работе

впервые был использован метод двухстадийного электрохимического синтеза двойных карбидов молибдена и никеля (кобальта) и карбидов молибдена, промотированных никелем (кобальтом).

В ходе исследований были выбраны два основных варианта получения сплавов молибдена и никеля (кобальта): электролиз при катодной плотности тока 5 mA/cm^2 в расплаве $\text{NaCl-KCl-NiCl}_2(\text{CoCl}_2)\text{-Ni(Co)}$ (анод – металлический никель (кобальт)), температура 1123 K , время процесса 1 час и бестоковый перенос в расплаве $\text{NaCl-KCl-NiCl}_2(\text{CoCl}_2)\text{-Ni(Co)}$ при той же температуре и времени процесса.

Полученные сплавы молибдена и никеля (кобальта) карбидизировались в различных условиях. Карбидизирование осуществлялось электролизом в эквимолярной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей карбонат-ионы ($5 \text{ мас. \% Li}_2\text{CO}_3$), при катодной поляризации образца с плотностью тока 5 mA/cm^2 . Варьировали также время процесса от 0.5 до 5 часов и температуру от 973 до 1123 K . Фазовый состав продуктов включал такие соединения, как $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Mo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$, MoC , Mo_2C , Ni , Mo в зависимости от условий синтеза.

Образование сплавов приводило к “разрыхлению” поверхности молибденовой подложки, что в свою очередь в процессе карбидизирования позволяло увеличить удельную поверхность образцов.

Оптимальные условия карбидизирования приводили к образованию лишь Mo_2C и двойных карбидов, а не MoC , поскольку последний не обладает высокой каталитической активностью.

Поверхность двойных карбидов молибдена и кобальта, а также карбидов молибдена, промотированных кобальтом, является гораздо более развитой по сравнению с никельсодержащими композициями. Рентгенофазовый анализ показал образование покрытий Co_3Mo , $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$, Mo_2C , Co , Mo в зависимости от условий синтеза.

Были проведены серии экспериментов по изучению каталитической активности двойных карбидов молибдена и никеля и карбидов молибдена, промотированных никелем, в обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода. Определены наиболее каталитически активные системы. Было

показано, что обратная РПК является реакцией первого порядка, а энергия активации реакции равняется $E_a = 42$ кДж/моль, константа скорости реакции была найдена $k = 4.51 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ (при 523 К), а предэкспоненциальный множитель составлял $7.62 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$.

Покрyтия карбидов молибдена, промотированные никелем, были стабильны, по крайней мере, в течение 30 часов. После измерения каталитической активности фазовый состав этих покрытий не менялся. Заметных изменений в морфологии после измерения каталитической активности также не наблюдалось.

Пятая глава посвящена электрохимическому синтезу карбида кремния. В начале главы приведен литературный обзор известных методов синтеза карбидов кремния.

В исследовании для электрохимического синтеза карбида кремния использовался солевой расплав $\text{NaCl-KCl-NaF}(10 \text{ мас. \%})\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-Li}_2\text{CO}_3$. Для интерпретации катодных процессов и рационального подхода к синтезу SiC был изучен катодный процесс в солевом расплаве $\text{NaCl-KCl-NaF}(10 \text{ мас. \%})\text{-K}_2\text{SiF}_6$.

Циклические вольтамперные кривые в хлоридно-фторидном расплаве, содержащем гексафторсиликат калия K_2SiF_6 , представлены на Рис. 4а, где можно наблюдать два пика R_1 и R_2 электровосстановления комплексов Si(IV). Увеличение концентрации K_2SiF_6 приводило к тому, что первая волна восстановления характеризовалась еле заметным перегибом, или при катодной поляризации не наблюдалось видимого разделения волн. В тоже время, в анодном полуцикле на вольтамперограммах всегда четко наблюдались пики электроокисления кремния Ox_1 и Ox_2 .

Были изучены зависимости потенциала и тока пика первой волны от скорости поляризации: ток пика (I_p^I) прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации ($v^{1/2}$), а потенциал пика (E_p^I) практически не зависел от скорости поляризации и составлял -0.75 ± 0.003 В. Полученные данные характерны для обратимого процесса с образованием растворимого в расплаве или материале электрода продукта электровосстановления. Однако анализ циклических вольтамперограмм первой волны показал, что отношение тока анодного пика к катодному было меньше единицы, возрастало с увеличением

скорости поляризации и становилось равным при $v=0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Разность пика и полупика возрастала с увеличением скорости развертки потенциала и становилась практически постоянной при $v\geq 0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Приведенные выше данные позволяют предположить, что при $v<0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ электродный процесс осложнен химической реакцией.

Потенциостатический электролиз при потенциалах первой волны ($E = -0.75 \text{ В}$ относительно электрода из стеклоглерода) не приводил к видимым изменениям электрода, но при отмывке электролита, оставшегося на электроде после его извлечения из расплава были обнаружены кристаллы в виде наноигл и пластинок. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллы являются элементарным кремнием.

На основании диагностических критериев метода циклической вольтамперометрии и результатов потенциостатического электролиза был сделан вывод, что первая стадия является обратимой с образованием растворимой формы в расплаве, но при $v<0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ она осложнена последующей реакцией диспропорционирования (ДПП). Причем одним из продуктов реакции ДПП является кремний.

Поскольку при использовании $v\geq 0.5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ реакция ДПП не оказывает влияния на процесс электровосстановления Si(IV) до Si(II) , то коэффициенты диффузии Si(IV) при температуре 1023 К могут быть определены по уравнению Рэндлса-Шевчика:

$$I_{II} = 0.4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} SCD^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

Коэффициент диффузии комплексов Si(IV) был найден равным $(1.64\pm 0.25)\cdot 10^{-5} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Стадийный механизм разряда Si(IV) с образованием в расплаве комплексов Si(II) подтвержден также исследованием взаимодействия кремния с расплавами NaCl-KCl-NaF (10 мас. %), содержащими K_2SiF_6 . Потеря массы образцов кремния при длительном контакте (72 ч) с вышеуказанными расплавами близка к теоретической потере массы, рассчитанной по реакции:



Потенциостатический электролиз при потенциалах второй волны ($E = -1.0$ В относительно электрода из стеклоуглерода) также приводил по данным рентгенофазового анализа к образованию на серебряном катоде элементарного кремния. Необходимо заметить, что при электролизе расплава NaCl-KCl-NaF(10 мас. %)- K_2SiF_6 с растворимым анодом из кремния на серебряном электроде получены сплошные осадки с планарным фронтом кристаллизации, по крайней мере, до толщины 150 мкм и образование тонких игольчатых кристаллов не отмечено.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что электровосстановление комплексов SiF_6^{2-} происходит по механизму:



Было установлено, что процесс (10) является квазиобратимым при скорости поляризации $\nu < 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. На квазиобратимость процесса (10) указывает отклонение экспериментальных точек от прямой, в координатах $I_p'' \cdot \nu^{1/2}$ и криволинейная зависимость E_p'' от $\log \nu$, поскольку для необратимого процесса характерна линейная зависимость в указанных координатах.

При использовании $\nu \geq 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ процесс (10) становится необратимым.

Коэффициент диффузии $D_{\text{Si(II)}}$ при температуре 1023 К по уравнению (3) для необратимого процесса был найден равным $(2.21 \pm 0.44) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Трансформация вольтамперных кривых расплава NaCl-KCl-NaF(10 мас. %)- K_2SiF_6 при введении в него Li_2CO_3 представлена на Рис. 4б,в.

После введения в расплав карбонат-ионов (Рис. 4б,в) на вольтамперных кривых фиксируются три катодные волны (R_1, R_2, R_3) и три пика электроокисления (Ox_1, Ox_2, Ox_3). Волны R_1 и R_2 , как было установлено выше, отвечают электровосстановлению комплексов кремния. С помощью потенциостатического электролиза при потенциалах волны R_3 , химического

анализа и метода масс-спектрометрии с лазерной абляцией было установлено, что волна R_3 отвечает электрохимическому синтезу SiC.

После добавки Li_2CO_3 в расплав $\text{NaCl-KCl-NaF}(10 \text{ мас. \%})\text{-K}_2\text{SiF}_6$ с течением времени высота волн R_1 и R_2 уменьшается и при времени взаимодействия 20-25 минут они полностью исчезают, что позволяет предположить образование нерастворимого в расплаве соединения кремния. РФА донного осадка показал наличие в нем силиката лития, который образуется за счет взаимодействия компонентов электролита по следующей реакции:



Волна R_4 на Рис. 4в, отвечает разряду карбонат-ионов CO_3^{2-} , вследствие избытка, превышающего стехиометрию реакции (11).

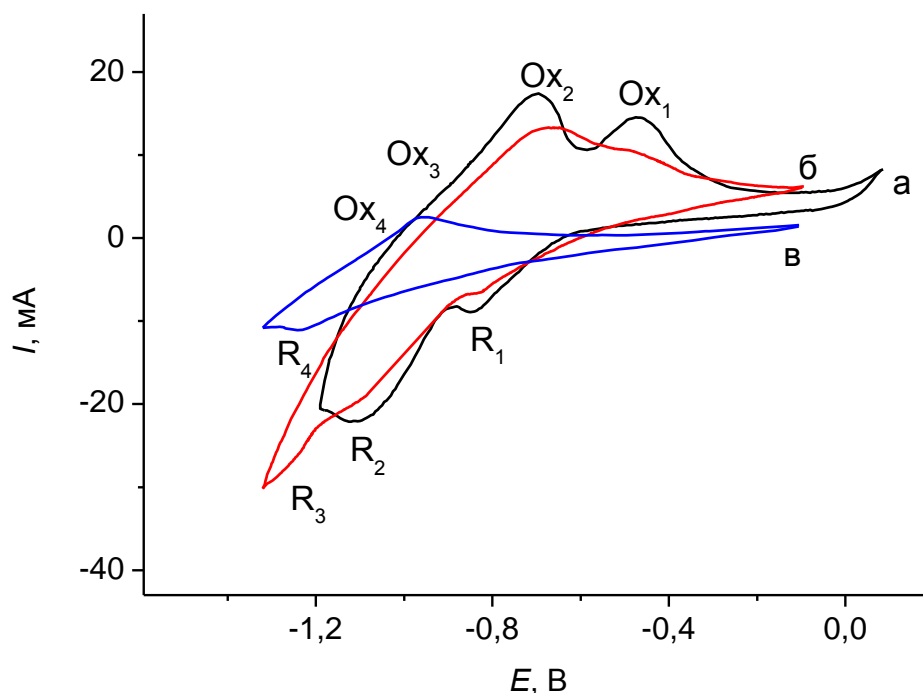


Рис. 4 – Трансформация циклических вольтамперограмм в течение времени на серебряном электроде в расплаве $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{SiF}_6$ после добавления карбонат-ионов $C_{\text{K}_2\text{SiF}_6} = 2.85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$, отношение $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{SiF}_6 = 3.23$: а) 0 мин; б) 10 мин.; в) 20 мин. $S = 0.322 \text{ см}^2$; $T = 1123 \text{ К}$. Скорость поляризации 0.2 В/с.

Следовательно, для электрохимического синтеза карбида кремния в солевом расплаве $\text{NaCl-KCl-NaF}(10 \text{ мас. \%})\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-Li}_2\text{CO}_3$ мольное отношение Li_2CO_3 к K_2SiF_6 должно быть ≤ 3 , необходимо и соблюдение временного интервала

процесса синтеза 20-25 мин. Добавление карбоната лития Li_2CO_3 в расплав должно осуществляться непосредственно перед электролизом.

В хлоридно-фторидных расплавах $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{SiF}_6$ (10 % мас.)- Si (избыток) был проведен синтез покрытия карбида кремния на стали марки Р6М5 при 1123 К методом бестокового переноса в течение 4-24 часов.

Рентгенофазовый анализ покрытий показал их аморфность, а РФА покрытий, синтезированных в течение менее 8 часов, обнаруживал пики подложки – железа.

Крупные кристаллы SiC размером в несколько десятков микрон были получены на поверхности стали (Рис. 5) В центре снимка виден кратер, образованный лазером при анализе состава покрытия методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией.

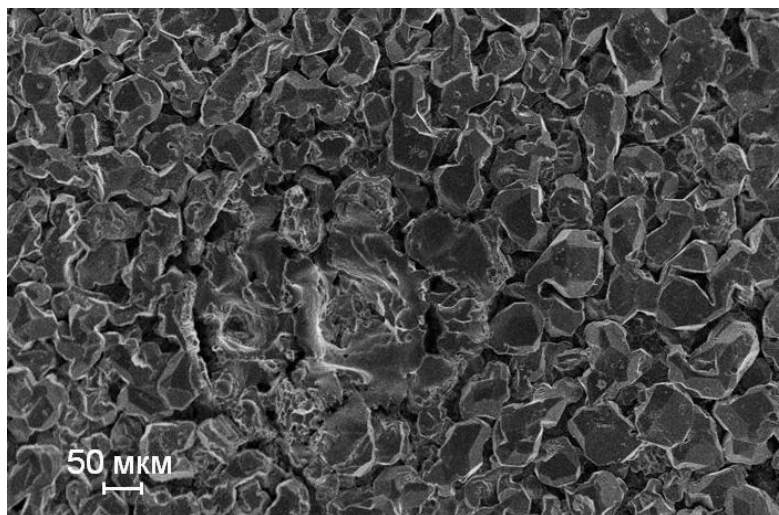


Рис. 5 – Микроснимок покрытия SiC , синтезированного бестоковым переносом в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-Si}$ на подложке из стали Р6М5 при 1123 К в течение 8 часов (после лазерной абляции).

Масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией было установлено, что покрытие на стали марки Р6М5, полученное бестоковым переносом в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-Si}$ при температуре 1123 К в течение 8 часов, является, по-видимому, карбидом кремния, поскольку атомное соотношение Si к C близко к единице. Однако данный метод анализа не указывает на наличие связи Si-C .

Об образовании карбида кремния на стали Р6М5 можно судить по данным ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения измеряли при помощи приставки диффузного отражения (метод нарушенного полного внутреннего отражения – НПВО).

На ИК-спектре покрытия фиксируется полоса поглощения ν (Si–C) характерной широкой формы в области $850\text{--}980\text{ см}^{-1}$ с максимумом в $930\text{--}940\text{ см}^{-1}$, что согласуется с полосой поглощения SiC марки K364CM40.

Методом Эрхардта была определена пористость покрытий карбидов кремния, полученных на стали марки Р6М5, которая составляла 0.1-0.2 %.

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности синтеза карбидов тугоплавких металлов и кремния. Определена возможность их получения лишь в «кинетическом режиме», т.е. при плотности тока выше предельной диффузионной электроположительного компонента (Ta, Si). Показано, что при использовании Na_2CO_3 и K_2CO_3 , несмотря на более отрицательный потенциал разряда карбонат-ионов в индивидуальных расплавах, по сравнению с катионами щелочных металлов, на вольтамперограммах солевых систем $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7\text{-Me}_2\text{CO}_3$, $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{SiF}_6\text{-Me}_2\text{CO}_3$ (Me = Na, K) фиксируются волны образования TaC и SiC вследствие явления деполяризации.

2. Изучено электрохимическое поведение фторидных комплексов тантала в расплаве эквимолярной смеси хлоридов натрия и калия NaCl-KCl при их титровании анионами кислорода и карбонат-ионами. Установлено, что при мольном отношении $\text{O}^{2-}/\text{TaF}_7^{2-} = 1:1$ в расплаве присутствуют лишь монооксифторидные комплексы тантала TaOF_6^{3-} . Показано, что электровосстановление комплексов TaOF_6^{3-} при скорости поляризации $\nu < 1.0\text{ В/с}$ протекает квазиобратимо и осложнено предшествующей химической реакцией, а при $\nu \geq 1.0\text{ В/с}$ контролируется скоростью переноса заряда. Методом линейной вольтамперометрии определена температурная зависимость коэффициентов диффузии комплексов TaOF_6^{3-} :

$$\lg D = -2.29 - 2751/T \pm 0.04$$

и энергия активации процесса диффузии 52.7 кДж/моль. Коэффициенты диффузии фторидных TaF_7^{2-} и оксифторидных $TaOF_6^{3-}$ комплексов тантала, а также энергии активации процессов диффузии этих комплексов имеют близкие значения.

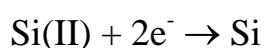
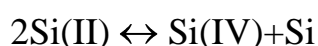
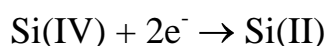
3. Установлены условия сосуществования в солевом расплаве фторидных комплексов тантала и карбонат-ионов, при которых возможен электрохимический синтез карбида тантала (время после введения карбоната калия в расплав 40-50 минут, соотношение $K_2CO_3/K_2TaF_7 \leq 1.0$).

4. С использованием процесса бестокового переноса электроотрицательного металла тантала на более электроположительные подложки из стали (Ст.3, Ст45, У9, У10) и углеродные волокна (Карбопон В-22) в солевых расплавах, содержащих фторидные соединения тантала, синтезированы покрытия карбида тантала состава TaC. Покрытие обладает высокой микротвердостью (31-34 ГПа), увеличивает коррозионную стойкость и износостойкость композиций на порядок и имеет хорошие триботехнические характеристики (коэффициенты трения и скольжения).

5. Разработан двухстадийный процесс синтеза двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом, включающий получение интерметаллических соединений систем Mo-Ni, Mo-Co с их последующим карбидизированием в солевом расплаве.

6. Установлена каталитическая активность полукарбида молибдена, промотированного никелем, в обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода. Найдены наиболее активные системы. Определены кинетические параметры обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода: энергия активации $E_a = 42$ кДж/моль, константа скорости реакции $k = 4.51 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ (при 523 К), предэкспоненциальный множитель $7.62 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$.

7. Установлено, что электровосстановление комплексов SiF_6^{2-} в расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас. %), происходит по двухстадийному механизму



Первая стадия является обратимой в широком интервале скорости поляризации, но при $v < 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ осложнена реакцией диспропорционирования. Вторая стадия разряда комплексов Si(II) до Si квазиобратима до скорости поляризации $v < 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, а при $v \geq 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ становится необратимой. Определены коэффициенты диффузии комплексов кремния Si(IV) и Si(II) при температуре 1023 К, которые равны $(1.64 \pm 0.25) \cdot 10^{-5}$ и $(2.21 \pm 0.44) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Установлены режимы электролиза, приводящие к образованию нанополос кремния.

8. Определены условия совместного сосуществования фторидных комплексов кремния и карбонат-ионов в расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас. %)- $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-Li}_2\text{CO}_3$, при которых возможен электрохимический синтез карбида кремния (время после введения карбоната калия в расплав 20-25 минут, соотношение $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{SiF}_6 \leq 3.0$).

9. Методом бестокового переноса получены покрытия карбида кремния состава SiC на стали Р6М5, которые могут быть использованы в качестве микроволновых нагревателей в химических реакторах.

10. Испытания, проведенные в ООО «Новые технологии» показали, что нанесение покрытия TaC на подшипники насосов для перекачки агрессивных жидкостей позволяет увеличить их срок службы, по крайней мере, в 2 раза. Покрытия карбида тантала, нанесенные на ножи для резки резины, изготовленные из Ст.3, увеличивают срок эксплуатации инструмента в 2.5 раза (ООО «Экотек»).

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных перечнем ВАК:

1. Кузнецова, С.В. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве / С.В. Кузнецова, В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – №7. – С.797-803.

2. Долматов, В.С. Двухстадийный электрохимический синтез двойных карбидов молибдена / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов, Е.В. Ребров, Я.С. Схоутен // Расплавы. – 2011. – № 2. – С.30-39.

3. Долматов, В.С. Синтез покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Перспективные материалы. – 2011. – Вып.13. – Т.1. – С.486-490.

Статьи в журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science:

4. Dolmatov, V.S. Synthesis of Carbides Refractory Metal Nanocoatings on Carbon Fibers and Nanoneedles of Silicon in Molten Salts / V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov // ECS Transactions. – 2012. – V. 50. – Is. 11. – P.711-719.

Глава в книге:

5. Dolmatov, V.S. Molten Salts Chemistry & Technology: Electrochemical Synthesis of Double Molybdenum Carbides / V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov, E.V. Rebrov and J.C. Schouten – Wiley book, 2014. – P. 329-338.

Другие публикации:

6. Кузнецова, С.В. Электрохимическое поведение кремния и синтез его карбидов в хлоридно-фторидных расплавах / С.В. Кузнецова, В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием): тезисы докладов. – Екатеринбург: ИВТЭ, 2007. – Т.1. – С.114.

7. Долматов, В.С. Синтез двойных карбидов молибдена и никеля и карбидов молибдена, промотированных никелем в солевых расплавах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов, Е.В. Ребров, Я.С. Схоутен // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием): тезисы докладов. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. – Т.2. – С.143-145.

8. Долматов, В.С. Электродные и химические реакции при синтезе карбида тантала в галогенидно-карбонатных расплавах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов, В.Я. Кузнецов, С.В. Дрогобужская, А.Р. Дубровский // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием): тезисы докладов. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. – Т.2. – С.175-176.

9. Dubrovskiy, A.R. Protective and catalytic coatings for microstructured reactors / A.R. Dubrovskiy, V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov, E.V. Rebrov, J.C. Schouten // Conf. on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM-2010, March 14-19, 2010. – Bamberg, Germany. – P.164.

10. Dolmatov, V.S. Electrochemical synthesis of double molybdenum-cobalt carbides / V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov // 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, 5-9 June, 2011. – Trondheim, Norway. – P.43.

11. Долматов, В.С. Синтез покрытий карбидов ниобия и тантала на углеродных волокнах бестоковым переносом в расплавах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Тезисы докладов XXII Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 24-26 апреля 2012. – СПб: СПбГТИ(ТУ). – С. 34-35.

12. Долматов, В.С. Получение карбида тантала электрохимическим синтезом и методом бестокового переноса в солевых расплавах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Сборник трудов II Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств»: тезисы докладов, 7-9 ноября 2012. – СПб: СПбГТИ(ТУ). – С. 29-30.

13. Долматов, В.С. Электрохимическое поведение оксифторидных комплексов при синтезе карбидов тантала / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» 16-20 сентября 2013 г., Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2013. – Т.1. – С. 69.

14. Dolmatov, V.S. Synthesis of thin films of the refractory metal carbides in molten salts and their application / V.S. Dolmatov, A.R. Dubrovskiy, Yu.V. Stulov, S.A. Kuznetsov // Conf. on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM-2014, 6-11 July, 2014 – Tallinn, Estonia – P. 88.

15. Долматов, В.С. Синтез наноструктурированных и тонкопленочных покрытий карбидов тугоплавких металлов на углеродных волокнах, металлах и их применение / В.С. Долматов, А.Р. Дубровский, Ю.В. Стулов, С.А. Кузнецов // Тезисы докладов III Международной научно-практической конференции «Теория

и практика современных электрохимических производств», СПб. 17-19 ноября, 2014. – С. 195-196.

16. Долматов, В.С. Защитные свойства покрытий карбида тантала на сталях, синтезированных в расплавах солей / В.С. Долматов, С.В. Дрогобужская, А.И. Новиков, С.А. Кузнецов // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», 17-19 ноября 2014, СПб.: СПбГТИ(ТУ) и Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН. – С. 192-194.

17. Долматов, В.С. Синтез нанопокровий карбидов тугоплавких металлов и наноигл кремния в солевых расплавах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ-14), 24-28 июня 2014 г. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – С. 231-235.

18. Долматов, В.С. Катодные процессы и химические реакции при электрохимическом синтезе карбидов тантала и кремния в солевых расплавах / В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, спецвыпуск. – 2015. – №5 (31). – С. 224-227.

Автор выражает глубокую благодарность за проведение аналитических исследований и обсуждение их результатов Беляевскому А.Т., Дрогобужской С.В., Залкиндю О.А., Кадыровой Г.И., Кузнецову В.Я., Новикову А.И., Рыскиной М.П., Семушину В.В.