

Лаборатория расплавленных солей

Задумываясь о том, с чего все началось, невольно возвращаешься в знакомые только по архивным данным, воспоминаниям ветеранов и публикациям 30-годы прошлого столетия, когда при организации Уральского филиала академии наук СССР был создан сектор электрохимии, руководителем которого с 1 апреля 1932 года был назначен С.В. Карпачев, возглавлявший к тому времени лабораторию электрохимии расплавленных солей Уральского физико-химического института ВСНХ СССР.

Первое упоминание о подразделении, занимающемся изучением расплавленных сред, встречается в Распоряжении УФАИ СССР № 47 от 10 июня 1934 года. Тематика научных исследований, проводимых сотрудниками лаборатории в 1932-1957 годах, отражала потребности новых производств уральской промышленности, прежде всего, для технологий производства магния и алюминия, а также процессов получения ряда металлов, интересных для «атомных проектов», электролизом расплавленных солей.

Вплоть до 1958 года это подразделение меняло свои название и «прописку», кочуя из одной организации в другую в связи с реорганизациями структуры УФАИ. И, тем не менее, за эти годы были заложен фундамент нового научного направления - высокотемпературной электрохимии, подготовлены высококвалифицированные кадры (доктора и кандидаты наук) по этой специальности, что явилось хорошей предпосылкой и основанием для создания в составе УФАИ на базе лаборатории электрохимии специализированного академического института.

В конце 1949 года С.В. Карпачев с группой специалистов был направлен в Верх-Нейвинск (ныне Новоуральск) на Уральский электрохимический комбинат, где они занимались оборонной тематикой, а лабораторию оставил своему 30-тилетнему ученику, к тому времени уже кандидату наук, Михаилу Владимировичу Смирнову. В 1956 году он защитил докторскую диссертацию и через полгода был утвержден профессором по специальности «электрохимия».



С.В. Карпачев и М.В. Смирнов, 1949г.

Михаил Владимирович определил основные направления исследований в области физической химии и электрохимии расплавленных электролитов, которые в настоящее время успешно развиваются и в других научных подразделениях Института.

Проводимые в лаборатории расплавленных солей, за которой устойчиво закрепилась аббревиатура ЛЭРС по ее первоначальному названию, фундаментальные исследования электрохимической термодинамики и электродной кинетики тугоплавких, радиоактивных, осколочных элементов (молибдена, циркония, гафния, титана, урана, тория, лантана, церия, железа, алюминия) и их соединений в 60-е годы благодаря целенаправленной деятельности М.В. Смирнова и энтузиазму ветеранов лаборатории, молодых сотрудников и лаборантов: Ю.Н. Краснова, В.Е. Комарова, Л.А. Циовкиной, Н.Я. Чукреева, Н.А. Логинова, Т.Ф. Баевой, О.В. Скибы, А.П. Хайменова, Г.В. Ченцовой, Г.В. Бурова, В.Я. Кудякова, В.А. Хохлова, В.А. Олейниковой, Н.П. Подлесняк, В.П. Степанова, В.И. Минченко, В.С. Максимова, О.М. Шабанова, Ф.Ф. Хазимова, Ю.В. Посохина, А.Ф. Шафранца, И.К. Антоновой были существенно расширены за счет комплексного экспериментального изучения физико-химических свойств расплавленных электролитов и работ по моделированию структуры ионных расплавов. Это привело к созданию основанных на оригинальных идеях и разработках уникальных, не имеющих аналогов экспериментальных комплексов по исследованию электрохимических (равновесных, стационарных, окислительно-восстановительных потенциалов, вольтамперных характеристик), объемных (плотности, сжимаемости), транспортных (вязкости, электропроводности, коэффициентов диффузии, чисел переноса), межфазных (поверхностного и межфазного натяжения, смачиваемости, емкости двойного электрического слоя), акустических (скорости звука и коэффициентов поглощения энергии звуковых колебаний), теплофизических (тепло- и температуропроводности), оптических (электронных, ИК и КР спектров, коэффициентов преломления), термодинамических и термодинамических (энтальпии, теплоемкости, упругости паров солей и щелочных металлов, растворимости металлов, газов и оксидных материалов), магнитных (магнитной восприимчивости), дифракционных свойств агрессивных по отношению к конструкционным материалам расплавленных солевых электролитов, содержащих ионы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных, радиоактивных и переходных металлов, растворов в них металлов, галогенов, кислорода, паров воды.

Интересно проследить динамику и логику развития методов исследования расплавленных солей в лаборатории. После образования Института были продолжены интенсивные исследования электродных процессов, причем в качестве электродных материалов использовались, кроме так называемых «инертных» (молибден, вольфрам, тантал, углерод), электроотрицательные щелочные, щелочноземельные, редкоземельные металлы, титан, цирконий, гафний, уран, торий. Эти работы привели к обнаружению и доказательству явления образования и сосуществования ионов разных степеней окисления (для металлов) или восстановления (для металлоидов) в электродных процессах (Н.Я. Чукреев, Ю.С. Соколовский, П.М. Усов, В.Е. Комаров, Н.А. Логинов, О.В. Скиба, В.Я. Кудяков), позволившему по-новому взглянуть на электрохимическую природу коррозии и термодинамической обработки материалов в солевых расплавах, обосновать сделавший, в известном смысле, революцию в учении о сплавообразовании «бестоковый» перенос металлов в таких электролитах.

Потребности практической переработки радиоактивных элементов и продуктов их деления, новых видов ядерного топлива, процессов, протекающих в топливных элементах с расплавленным карбонатным электролитом обусловили тщательные и

систематические исследования оксидных (полупроводниковых), углеродно-оксидных, кислородного, водородно-водяного электродов в различных солевых средах (Ю.Н. Краснов, Л.А. Циовкина, И.Я. Любимцева, В.А. Олейникова).

Измерение равновесных электродных и окислительно-восстановительных потенциалов, поляризационные исследования показали, что их результаты будут надежными и воспроизводимыми только в том случае, если мы надежно контролируем и учитываем состав газовой атмосферы в электрохимических ячейках. Какие только способы не были опробованы для подготовки газовых атмосфер. Прежде всего, нашли наиболее подходящий и простой метод получения чистых галогенов (хлора) для надежной обратимой работы электрода сравнения в галогенидных расплавах электролизом хлорида свинца. После этого исчезли газовые баллоны с хлором, использование которых было рискованным делом. Удалось надежно с малой погрешностью измерить диффузионные потенциалы в расплавленных галогенидных электролитах, которые в более ранних исследованиях получались весьма приблизительными, и это не позволяло точно рассчитать термодинамические параметры электрохимических реакций. Долго придумывали и испытывали способы очистки инертных газов от кислорода и паров воды. Высокие температуры увеличивали скорость полезных реакций, но они также способствовали активному проявлению побочных процессов окисления, гидролиза, которые в большинстве случаев искажали результаты электрохимических и физико-химических исследований. В конце концов, лучшим оказалось использование разработанных в Институте электрохимических кислородных насосов с твердым электролитом для удаления и дозирования кислорода. Позже это позволило провести систематические потенциометрические исследования взаимодействия наиболее распространенных солевых расплавов-растворителей с кислородом и парами воды (И.В. Корзун, О.Ю. Ткачева) а также получить не испорченные кислородсодержащими примесями равновесные и окислительно-восстановительные потенциалы и вольтамперные характеристики в расплавах, содержащих весьма чувствительные к ним ионы редкоземельных металлов (А.В. Новоселова, Е.В. Николаева, В.Ю. Шишкин).

Эти исследования, показавшие роль обменных реакций и выявившие лимитирующие стадии электродных процессов, оказались очень полезными для решения проблем практического электролиза. Было установлено, что при электролизе расплавленных солей очень существенное значение имеют скорости доставки разряжающихся на электродах электроактивных ионов.

Ряд научных результатов, полученных в лаборатории, является существенным вкладом в физическую химию конденсированных веществ с преимущественным ионным типом химической связи и в значительной степени определяет современные представления о процессах, протекающих в электрохимических системах с расплавленными электролитами. Так, выявлена роль атмосферы, окислительной способности катионов соли-растворителя, явления образования и сосуществования ионов разных степеней окисления (для металлов) или восстановления (для металлоидов) в электродных процессах; разработана и экспериментально подтверждена автокомплексная модель солевых расплавов, учитывающая энергетическую неравноценность одноименных ионов (М.В.Смирнов, А.П.Хайменов, О.М.Шабанов); сформулированы основные законы комплексообразования в смесях расплавленных солей, уточнившие понятие “идеальности” применительно к ионным системам, что позволило с единых позиций прогнозировать как термодинамические (объемные и межфазные), так и транспортные свойства этих электролитов, строго обосновать

наблюдаемые на опыте отклонения их реальных свойств от рассчитанных по классическому уравнению Нернста-Эйнштейна (М.В.Смирнов, В.А.Хохлов, В.П.Степанов, В.Я.Кудяков); развиты представления о природе и механизмах теплового движения ионов, переноса массы, импульса, заряда и энергии в расплавленных солях (В.А.Хохлов, Ю.А.Шумов, А.А.Антонов, А.К.Александров, Н.П.Кулик, Е.Г.Шкуро, П.П.Савинцев) об особенностях перезаряда межфазной границы в дофарадеевской области потенциалов, предшествующей электролитическому выделению металлов из расплавленных электролитов (В.П.Степанов, А.Ф.Шаров, С.И.Докашенко, В.С.Беляев).

Были начаты и продолжаются систематические исследования физико-химических и электрохимических свойств нового класса высокотемпературных жидкостей - растворов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов в их галогенидах, некоторые из которых являются системами с непрерывным переходом от ионного к металлическому типу химической связи и, следовательно, постепенной замены ионной проводимости на электронную. Особенность этих гомогенных расплавов обусловлена сосуществованием в них ионов одного и того же металла разных степеней окисления, а также локализованных и "свободных" электронов. Развитые представления о природе таких металло-солевых систем дали возможность объяснить и обосновать протекание электрохимических реакций вне электрода и реализовать в лабораторных условиях новые способы получения металлов и их сплавов. Наибольший вклад в эти исследования внесли Н.П. Подлесняк, Л.А. Циовкина, В.В. Чебыкин, В.М. Ивенко и С.А.Серебряков.

Всесторонние исследования взаимодействия расплавленных солей с компонентами атмосферы (кислородом и парами воды) методами колебательной спектроскопии и рефрактометрии, выполненные И.Д.Закирьяновой и В.А.Кочедыковым, внесли новые черты в представления о возможных типах химической связи и реальном ионном составе галогенидно-оксидных, галогенидно-карбонатных и галогенидно-гидроксидных электролитов.



Л.Г.Хрустова, Е.В.Николаева, И.Д.Закирьянова, В.А.Кочедыков, 2013 г.

Комплексное изучение объемных, теплофизических и акустических свойств типичных ионных веществ и их эвтектических смесей вблизи температуры фазового превращения кристалл-расплав показали ранее не установленные для них “аномалии” предплавления и послеплавления, которые позволили выявить влияние кооперативных эффектов на природу фазовых переходов (В.А.Хохлов, Е.С.Филатов, А.О.Кодинцева, В.И.Минченко, А.Л.Баранов, Н.В.Решетникова). Также было сделано значительное продвижение в понимании структурных изменений и связанных с ними особенностей электропереноса, обусловленных изменением температуры в широких пределах от точки плавления до критической точки и концентрацией растворенного в расплавленной соли металла (А.Б.Салюлев, А.А.Редькин, А.М. Потапов).

На основе результатов проведенных в лаборатории научно-исследовательских работ были разработаны новые электролиты, обоснованы и предложены оригинальные методы электрохимического получения ряда металлов, очистки дымов и пылей агрегатов черной и цветной металлургии, их утилизации, теплопреобразующие устройства с расплавленными солями.

Дальнейшие исследования лаборатории направлены на развитие и углубление теории жидких сред на примере расплавленных электролитов, на расширение базы современных экспериментальных методов, на комплексное изучение и разработку новых электролитов и путей их практического применения. Созданы и развиваются актуальные направления фундаментальных исследований солевых расплавов: высокотемпературная физическая химия, электрохимия и спектроскопия редкоземельных металлов и их соединений (В.А. Хохлов, А.М. Потапов, И.Д. Закирьянова, А.В. Новоселова); теория самоорганизации, ионной сольватации и комплексообразования (Н.К. Ткачев); всестороннее изучение расслаивающиеся ионные расплавы (В.П. Степанов, Н.К. Ткачев, С.И. Докашенко, М.А. Кобелев, Н.П. Кулик), физическая химия и спектроскопия оксидно-солевых гетерофазных системы (И.Д. Закирьянова, В.А. Хохлов, И.В. Корзун, Е.В. Николаева, В.Н. Докутович); нетрадиционные подходы к синтезу и выделению наноразмерных частиц оксидных соединений в галогенидных расплавах (В.А. Хохлов, Д.В. Моденов, В.Н. Докутович); синтез и свойства структурированных нанопористых материалов (Н.К. Ткачев, Н.П. Кулик, Е.В. Никитина, В.М. Ивенко, Н.А. Казаковцева) и др.



А.Л.Бове, В.Н. Докутович, 2013г.

Сотрудники лаборатории опубликовали 3 монографии и более 1000 научных сообщений в отечественных и зарубежных изданиях, получили около 30 авторских свидетельств на изобретения и патентов. Они были участниками и организаторами десятков отечественных и международных научных конференций по физической химии, электрохимии и технологии расплавленных солей. За свой вклад в развитие современной физической химии и электрохимии расплавленных электролитов четверо сотрудников лаборатории (М.В. Смирнов, В.Я. Кудяков, В.П. Степанов, В.А. Хохлов) в 1988 году вместе со своими коллегами по Институту удостоены звания лауреатов Государственной премии, М.В. Смирнов и В.П. Степанов получили почетные звания “Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР” и “Заслуженного деятеля науки Российской Федерации”, несколько сотрудников удостоены других государственных и ведомственных наград.

Уже после основания Института из лаборатории, численность которой в 60-70 годы достигала 53 человека, выделились новые самостоятельные подразделения (лаборатории радиохимии и межфазных явлений, группа ЭВМ и теоретическая группа). С 1988 до 2015 года руководителем лаборатории был один из учеников М.В. Смирнова доктор химических наук, профессор В.А. Хохлов.

Впечатляющим является список сотрудников и аспирантов, прошедших школу ЛЭРС. Более 180 человек проводили исследования в лаборатории, впитали дух творчества и радости от получения новых результатов. Пускай не все они сейчас занимаются научной работой, деловые качества, приобретенные в лаборатории, опыт человеческого общения оказались полезными в их другой «неЛЭРСовской» жизни. Сотрудники лаборатории выполнили и успешно защитили более 80 кандидатских диссертаций, из них 22 стали впоследствии докторами наук, обосновали новые оригинальные направления в высокотемпературной физической химии и электрохимии, создали свои научные школы, возглавили научные подразделения в Институте, других учреждениях и вузах России.



Заведующий лабораторией расплавленных солей в 1988-2015г. лауреат Государственной премии СССР д.х.н., профессор В.А.Хохлов.