

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ДИСПРОЗИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

© *Х. Б. Кушков, А. С. Узденова, А. М. Кахтан,  
М. М. А. Салех, Л. А. Узденова, 2013*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,  
Нальчик, Россия, hasbikushchov@yahoo.com

Электрохимические процессы для получения металлов и соединений на их основе в расплавленных солевых средах имеют ряд преимуществ над аналогичными процессами в водных растворах. Это высокая эффективность электролиза и скорость электроосаждения, а также лучшие характеристики осадка. Многообразие вариантов электролитического получения металлов и соединений на их основе также говорит в пользу высокотемпературного электрохимического синтеза. Как известно, к преимуществам этого метода относят большой выбор растворителя, различные варианты химических и электрохимических характеристик процесса и большой диапазон температур [1, 2]. Из известных методов синтеза боридов диспрозия самым близким является способ их получения электролизом из расплава [3]. Получение отдельной фазы борида практически невозможно или очень трудно из-за низкой растворимости боратов и фторидов и загрязнения побочными продуктами [3].

Исследования, представленные в настоящей работе, являются частью серии исследований и были посвящены изучению возможности электросинтеза боридов диспрозия. Целью данного исследования было получение чистых ультрадисперсных порошков гексаборида диспрозия, увеличение скорости синтеза целевого продукта и снижение энергозатрат.

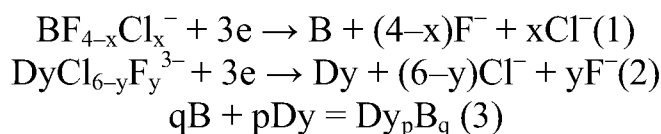
Исходным реагентом для получения хлорида диспрозия был его оксид, который мы переводили в гексагидрат хлорида диспрозия обработкой соляной кислотой с последующей декантацией и сушкой. Безводный хлорид диспрозия получали из гексагидрата по методике [4]. Все операции с солями проводили в перчаточном боксе mBraun Labstar 50 в атмосфере аргона. Рабочими электродами в трехэлектродной герметичной кварцевой ячейке служили вольфрамовая и серебряная проволоки ( $d = 1,0$  мм), в качестве электрода сравнения мы использовали квазиобратимый стеклоуглеродный электрод. Стеклоуглеродный тигель служил одновременно анодом и контейнером для расплава.

Электровосстановление диспрозия и фторборат-ионов исследовалось методом циклической вольтамперометрии на электрохимическом комплексе Autolab PGST 30 (Ecochemic, Голландия), сопряженном с компьютером. Фазовый состав катодно-солевой группы идентифицировался с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6.

Вольтамперные исследования, проведенные в расплаве  $\text{NaCl-KCl-DyCl}_3$ , показали, что введение в расплав  $\text{KBF}_4$  приводит к растягиванию волны

восстановления диспрозия по оси потенциалов и к одновременному ее смещению в область более положительных значений. Деполяризацию, наблюдаемую в этом случае, мы связываем с взаимодействием диспрозия с бором.

Из-за большой разницы между потенциалами восстановления диспрозия и бора электросинтез боридов диспрозия возможен только в кинетическом режиме. Следовательно, данный процесс может быть представлен как следующие последовательные стадии: восстановление бора как более электроположительного компонента; восстановление более электроотрицательного компонента (диспрозий) на предварительно выделенном боре и взаимная диффузия бора и диспрозия с образованием различных боридных фаз:



Результаты совместного электровосстановления бора и диспрозия были взяты за основу при разработке электрохимического синтеза боридов.

Электросинтез ультрадисперсных порошков боридов диспрозия проводился в расплавленной смеси NaCl–KCl–DyCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> при 973 К на вольфрамовой или серебряной подложке в диапазоне потенциалов от –2,5 до –2,8 В относительно стеклоуглеродного электрода сравнения. Мы изучили влияние концентрационных соотношений в расплаве, а также влияние температуры и потенциала на состав боридных фаз при потенциостатическом электролизе.

Таблица 1

Параметры электрохимического синтеза,  $T = 973 \text{ К}$

| Состав электролита, вес.%  | Напряжение $E, \text{ В}$ | Время $\tau, \text{ мин}$ | Катод | Фаза                                 |
|--|---------------------------|---------------------------|-------|--------------------------------------|
| 1. Молярное соотношение DyCl <sub>3</sub> :KBF <sub>4</sub> = 1:1,8; размер частиц – 80–100 нм |                           |                           |       |                                      |
| NaCl – 39,51; KCl – 50,28;<br>DyCl <sub>3</sub> – 5,26; KBF <sub>4</sub> – 4,95                | –2,6                      | 70                        | W     | DyB <sub>2</sub><br>DyB <sub>4</sub> |
| 2. Молярное соотношение DyCl <sub>3</sub> :KBF <sub>4</sub> = 1:6; размер частиц – 70–90 нм    |                           |                           |       |                                      |
| NaCl – 37,04; KCl – 47,14;<br>DyCl <sub>3</sub> – 4,15; KBF <sub>4</sub> – 11,67               | –2,7                      | 90                        | W     | DyB <sub>4</sub>                     |
| 3. Молярное соотношение DyCl <sub>3</sub> :KBF <sub>4</sub> = 1:3; размер частиц – 90–110 нм   |                           |                           |       |                                      |
| NaCl – 39,43; KCl – 50,18;<br>DyCl <sub>3</sub> – 4,42; KBF <sub>4</sub> – 5,97                | –2,7                      | 90                        | Ag    | DyB <sub>4</sub>                     |
| 4. Молярное соотношение DyCl <sub>3</sub> :KBF <sub>4</sub> = 1:6; размер частиц – 90–110 нм   |                           |                           |       |                                      |
| NaCl – 31,88; KCl – 40,58;<br>DyCl <sub>3</sub> – 7,54; KBF <sub>4</sub> – 20,00               | –2,8                      | 120                       | W     | DyB <sub>6</sub>                     |
| 5. Молярное соотношение DyCl <sub>3</sub> :KBF <sub>4</sub> = 1:6; размер частиц – 80–100 нм   |                           |                           |       |                                      |
| NaCl – 32,59; KCl – 41,48;<br>DyCl <sub>3</sub> – 6,67; KBF <sub>4</sub> – 19,26               | –2,8                      | 120                       | Ag    | DyB <sub>6</sub>                     |

*Работа была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» при финансовой поддержке Министерства образования и науки России, государственный контракт №16552.11.7074.*

### Список литературы

1. Sheti R. S. Electrocoating from molten salts // J. Appl. Electrochem. 1979. No. 9. P. 411–426.
2. Novoselova I. A., Malyshev V. V., Shapoval V. I. Theoretical basis of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts. Theoretical basis of chemical technology. 1997. V. 31, No. 3. P. 286–305.
3. Samsonov G. V. Refractory compounds of rare-earth metals and non-metals. Moscow: Publishing House "Metallurgie", 1964. P. 53–55.
4. Brouwer G. et al. A guide to inorganic synthesis. Moscow: Mir, 1985. Vol. 4. 447 p.