

УДК 669.71

Ю. В. Свердлов

ФГБУН ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург

sverdlov-yu@yandex.ru

Научные руководители – канд. хим. наук А. С. Суздальцев,

проф., д-р. хим. наук Ю. П. Зайков

О ПЕРСПЕКТИВАХ ПОЛУЧЕНИЯ БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

АННОТАЦИЯ

Рассмотрена возможность получения боридов алюминия методом применения высокотемпературного электрохимического синтеза из расплавленных солей. Обоснована зависимость состава катодного осадка от температуры, состава электролита и потенциалов восстановления бора и алюминия. Для иллюстрации зависимости состава продуктов электролиза от условий синтеза построены диаграммы равновесного электрохимического синтеза (EES) бинарной системы Al-B.

Ключевые слова: борид алюминия, равновесный электрохимический синтез, бинарная система Al-B

ABSTRACT

A possibility of aluminium borides to be obtained by high-temperature electrochemical synthesis has been considered. The composition of cathodic deposit is shown to depend on temperature, melt composition and B and Al reduction potentials. Equilibrium electrochemical synthesis diagrams (EES diagrams) are used to illustrate the dependence of cathodic product composition on synthesis parameters.

Keywords: boride aluminum, equilibrium electrochemical synthesis, system binary Al-B

ВВЕДЕНИЕ.

Одним из перспективных методов получения тугоплавких боридов является высокотемпературный электрохимический синтез из расплавленных солей [1; 2]. Представляется целесообразным рассмотреть возможность использования этого метода для синтеза боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} . В настоящее время эти соединения получают при температурах 1000–1500 °С алюмотермическим восстановлением соединений бора (III) и прямым синтезом из элементов [3]. Электрохимический синтез позволит получать бориды алюминия в относительно мягких условиях (600–800 °С). Подбором условий протекания

синтеза можно добиваться образования продуктов с различным дисперсным составом и морфологией (порошков, покрытий).

Для иллюстрации влияния параметров электролиза на состав и свойства катодных осадков, содержащих бориды алюминия, было выполнено термодинамическое моделирование с использованием диаграмм равновесного электрохимического синтеза (Equilibrium electrochemical synthesis diagrams, EESD) и оценка влияния концентраций электроактивных частиц на химический состав катодных осадков на основе представлений о совместном осаждении металлов из расплава.

Диаграммы равновесного электрохимического синтеза

Диаграммы равновесного электрохимического синтеза (EES diagrams) позволяют наглядно проиллюстрировать зависимость состава продуктов электрохимического синтеза от условий проведения процесса исходя из термодинамических и электрохимических параметров образующихся бинарных соединений при допущении равновесного характера протекания электровосстановления обоих компонентов [2]. При построении диаграмм EES по оси ординат откладывается температура, по оси абсцисс – разница потенциалов осаждения индивидуальных компонентов. Для выбранного интервала температур рассчитываются потенциалы осаждения образующихся в бинарной системе соединений и определяются области их существования. Ниже приводится расчет диаграммы EES для бинарной системы Al-B [4].

Потенциал осаждения боридов AlB_2 и AlB_{12} рассчитывается следующим образом [4]:

$$E_{Al_xB_y}^{synthesis} = E_B^{inert} + \frac{-\Delta_f G_{AlB_x}^0 + 3xF(E_{Al}^{inert} - E_B^{inert})}{(3+3x)F},$$

где $\Delta_f G_{AlB_x}^0$ – стандартная энергия Гиббса образования бориды из элементов ($x = 1, 12$), E_B^{inert} и E_{Al}^{inert} – равновесные потенциалы осаждения бора и алюминия на инертном электроде, F – число Фарадея.

Используя приведенные в справочниках величины стандартной энергии Гиббса образования AlB_2 , AlB_{12} [5], можно построить диаграмму EES системы Al-B в температурном интервале 700–1500 К для случаев использования инертного и взаимодействующего углеродного электродов.

При разности потенциалов осаждения бора и алюминия 0,5 – 1 В образуется додекаборид алюминия. При уменьшении этой величины начинает образовываться AlB_2 . При промежуточных значениях $E_{Al}^{inert} - E_B^{inert}$ в катодном осадке будут присутствовать оба бориды.

Потенциалы осаждения бора и алюминия из расплава в каждом конкретном случае определяются составом электролита. Таким образом, для прогнозирования состава катодного осадка в реальном электролитическом процессе необходимо изучение особенностей совместного восстановления бора и алюминия различными электроаналитическими методами в каждом из используемых расплавов. Также необходим учет реального ионного состава электролита и влияния

активностей ионов на потенциал. Для полного контроля процесса электролитического получения боридов алюминия необходимо как исследовать строение применяемых расплавленных электролитов методами колебательной спектроскопии, так и экспериментально определить активности ионов в расплаве с помощью электроаналитических методов.

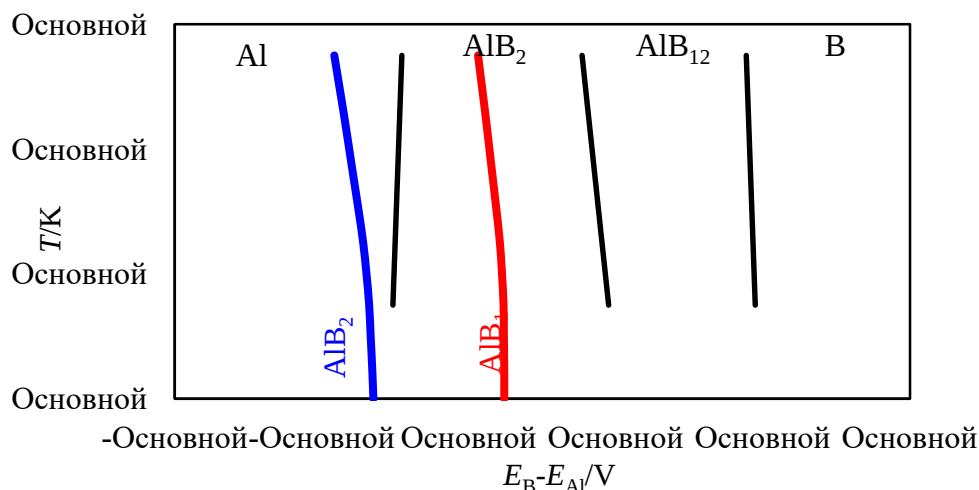


Рис. 1. Диаграмма равновесного электрохимического синтеза (EES) системы Al-B

Влияние концентраций электроактивных компонентов на состав осадка.

Потенциал осаждения элемента в условиях диффузионного контроля выражается в виде:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{zFDC_0/\delta} \right) = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right),$$

где z – число электронов, участвующих в процессе, D – коэффициент диффузии иона ($\text{см}^2/\text{с}$), C_0 – начальная концентрация деполяризатора, δ – толщина диффузионного слоя, i_d – предельный диффузионный ток [6].

В случае совместного разряда ионов алюминия и бора имеет место деполяризация, связанная с образованием боридов. Тогда потенциалы осаждения элементов можно будет записать следующим образом:

$$E_B = E_{0,B} + \frac{RT}{3F} \ln \left(1 - \frac{i_B}{i_{d,B}} \right);$$

$$E_{Al} = E_{0,Al} + \frac{RT}{3F} \ln \left(1 - \frac{i_{Al}}{i_{d,Al}} \right) + \frac{-\Delta_f G_{AlBx}^0}{(3+3x)F}.$$

При совместном разряде в потенциостатическом режиме потенциалы уравниваются:

$$E_{0,B} + \frac{RT}{3F} \ln \left(1 - \frac{i_B}{i_{d,B}} \right) = E_{0,Al} + \frac{RT}{3F} \ln \left(1 - \frac{i_{Al}}{i_{d,Al}} \right) + \frac{-\Delta_f G_{AlBx}^0}{(3+3x)F}.$$

Преобразуем это выражение в

$$\frac{1 - i_{Al}/i_{d,Al}}{1 - i_B/i_{d,B}} = \exp \left[\frac{3F}{RT} \left(E_{0,B} - E_{0,Al} - \frac{-\Delta_f G_{AlBx}^0}{(3+3x)F} \right) \right].$$

Доли бора и алюминия в осадке определяются соотношением их токов осаждения согласно закону электролиза Фарадея. Они, в свою очередь, зависят от концентраций элементов в расплаве. Экспериментально эти

зависимости могут быть получены при исследовании электрохимического поведения бора и алюминия в выбранных электролитах методом стационарной катодной поляризации.

ВЫВОДЫ

- Электрохимический синтез в расплавленных солях может служить методом получения боридов алюминия;
- Состав катодного осадка зависит от таких факторов, как температура в ячейке и концентрации электроактивных компонентов в расплаве.
- Для получения продуктов требуемого состава необходимо всестороннее изучение электрохимического поведения бор- и алюминийсодержащих расплавленных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov S. A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81. № 8. Pp. 1423–1429.
2. Kaptay G., Kuznetsov S. A. Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts // Plasmas & Ions. 1999. 2. Pp. 45–56.
3. Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. А. Бориды алюминия. АН УССР. Ин-т сверхтвердых материалов. Киев: Наук. Думка, 1990. 192 с.
4. Kaptay G. Control of Phases to be Synthesised by Electrochemical Synthesis from Molten Salts: the ternary EES diagram for the Ti-Al-B system // Advances in Molten Salts – From Structural Aspects to Waste Processing, ed. by M.Gaune-Escard, Begell house inc. New-York, 1999. Pp. 249–259.
5. Термические константы веществ: Вып. 1-10 / отв. ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965. – 1982.
6. Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 424 с.