

САЛЕХ МАХМУД МОХАММЕД АЛИ

УДК 541.131:546.261

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ГАДОЛИНИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии и в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет» им. Х.М. Бербекова

Научный руководитель:

Кушхов Хасби Билялович,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Потапов Алексей Михайлович,
доктор технических наук, доцент,
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории расплавленных солей.

Волкович Владимир Анатольевич,
кандидат химических наук, доцент,
Физико-технологический институт ФГБОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», доцент кафедры редких металлов и наноматериалов

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала

Защита диссертации состоится 15 апреля 2015 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН ИВТЭ 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 научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу http://www.ihte.uran.ru/?page_id=4801

Автореферат разослан _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Кулик Н.П.

Актуальность работы. Гадолиний и его соединения используются в качестве конструкционного материала в ядерной технике, как термоэлектрические материалы в тепловых двигателях, атомных и ядерных реакторах, при изготовлении постоянных магнитов и полупроводниковых диодов, специального люминесцентного и поглощающего инфракрасное излучение стёкол, стартеров тлеющего разряда, цветных телевизоров и сотовых телефонов, тензочувствительных датчиков. В настоящее время одним из основных перспективных способов получения материалов различного функционального назначения, в том числе боридов и силицидов редкоземельных металлов (РЗМ), является метод высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) в солевых расплавах.

Управление процессом электрохимического синтеза соединений гадолиния и его эффективное использование возможно только при знании механизма электровосстановления ионов гадолиния и процессов совместного электровыделения гадолиния с компонентами синтезируемых соединений из ионных расплавов.

Цель работы состояла в установлении механизмов процессов электровыделения гадолиния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов, процессов совместного электровыделения гадолиния и бора (кремния) из хлоридно-фторидных расплавов, а также разработки методики электрохимического синтеза боридов и силицидов гадолиния в виде нано- и ультрадисперсных порошков.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- изучение процессов электрохимического восстановления ионов гадолиния на различных электродах (W, Ag, Al, Cu) в эквимольном расплаве KCl–NaCl (973 K) и эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl (823 K);
- изучение электродных процессов в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих ионы гадолиния;
- исследование процесса совместного электровосстановления ионов гадолиния и бора в хлоридно-фторидных расплавах;
- исследование процесса совместного электрохимического восстановления ионов гадолиния и кремния в хлоридно-фторидных расплавах;
- определение параметров процесса высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов гадолиния в хлоридно-фторидных расплавах;

– получение nano- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов гадолиния в чистом виде.

Научная новизна:

- установлен механизм электровосстановления ионов гадолиния в эквимольном расплаве KCl-NaCl на вольфрамовом и стеклоуглеродном электродах, в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl на вольфрамовом, серебряном, алюминиевом, стеклоуглеродном электродах, в хлоридно-фторидном расплаве KCl-NaCl-NaF на вольфрамовом электроде;
- осуществлен процесс совместного электровосстановления ионов гадолиния с ионами бора и кремния в хлоридно-фторидных расплавах при 973 и 823K;
- реализован высокотемпературный электрохимический синтез nano- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов гадолиния из расплавов KCl-NaCl-GdCl₃-KBF₄ (K₂SiF₆) при 973 и KCl-NaCl-CsCl-GdCl₃-KBF₄ (K₂SiF₆) при 823K;
- определены оптимальные параметры электрохимического синтеза nano- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов гадолиния: состав расплава, напряжение на ванне, продолжительность электролиза.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований процессов электровосстановления ионов гадолиния в эквимольном расплаве KCl-NaCl (1:1) на вольфрамовом и стеклоуглеродном электродах и эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl на вольфрамовом, серебряном, алюминиевом, стеклоуглеродном электродах, хлоридно-фторидном расплаве KCl-NaCl-NaF на вольфрамовом электроде.

2. Результаты исследований влияния анионного состава электролита на механизм электровосстановления ионов гадолиния в расплаве KCl-NaCl-NaF.

3. Результаты исследований процесса совместного электровосстановления гадолиния с бором и кремнием на фоне хлоридно-фторидных расплавов.

4. Результаты исследований по определению параметров высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов гадолиния.

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований можно использовать в разработке технологии электрохимического получения nano- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов гадолиния из хлоридно-фторидных рас-

плавов.

Личный вклад соискателя состоит в проведении анализа литературных данных, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Определение темы и задач диссертационной работы, анализ, обсуждение и обобщение результатов выполнены автором совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором Х.Б. Кушховым.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на XV, XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2010 г.), (Екатеринбург, 2013 г.), на международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Тамбов, 2013 г.), в материалах международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2013» (Нальчик, 2013 г.).

Публикации. Основное содержание работы представлено в 17 печатных работах, в том числе в 5 статьях, 10 тезисах докладов и 2 патентах РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 73 рисунка, список цитируемой литературы включает 186 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор литературных источников по строению и свойствам хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов, содержащих гадолиний, бор и кремний, а также по электрохимическому получению этих элементов и соединений на их основе из расплавленных солевых сред.

Во второй главе приведены методики экспериментов и подготовки реактивов, описаны конструкции электрохимической ячейки и электродов. Для решения поставленных задач использовались методы: циклическая вольтамперометрия, при стационарных и нестационарных условиях поляризации, потенциостатический электролиз, рентгенофазовый метод анализа продуктов электролиза, электронная микроскопия и лазерный анализатор размера частиц. В качестве растворителей использовали расплавы: NaCl–KCl (эквимольный) и NaCl–KCl–CsCl (эвтектический). Гадолиний вводили в

расплав в виде безводных хлоридов, очищенных от следов влаги и оксихлоридов с помощью NH_4Cl , по известной методике.

Гексафторсиликат K_2SiF_6 и тетрафторборат калия KBF_4 перекристаллизовывали в HF с последующей отмывкой в спирте.

Вольтамперные исследования проводили в атмосфере аргона с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30 в высокотемпературной герметичной кварцевой ячейке с загрузочным устройством, позволяющим вводить добавки исследуемой соли без разгерметизации системы. В качестве рабочего электрода применялись полупогруженные игольчатые стеклоуглеродный, алюминиевый, серебряный и вольфрамовый (диаметром 0,5-1,0мм) электроды. Электродом сравнения служили квазиобратимый стеклоуглеродный и хлорсеребряный электроды. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель.

Рентгенофазовый анализ полученных катодных продуктов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (Россия). Размер частиц исследовали лазерным дифракционным анализатором Frisch Analysette-22 Nanotech (Германия). Морфология полученных порошков исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 LMH TESCAN.

Полученный экспериментальный материал изложен в двух последующих главах, основное содержание которых приводится ниже.

Электровосстановление ионов гадолиния на фоне эквимольного расплава KCl-NaCl при 973 К и эвтектического расплава NaCl-KCl-CsCl при 823К на различных электродах

1. Электровосстановление ионов гадолиния на вольфрамовом электроде.

При добавлении GdCl_3 в расплав KCl-NaCl порядка $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 на вольтамперных кривых появляется волна электровосстановления при $-(2,25-2,35)$ В (рис. 1а) и $-(2,05-2,15)$ В (рис. 1б) относительно стеклоуглеродного и хлорсеребряного электродов соответственно.

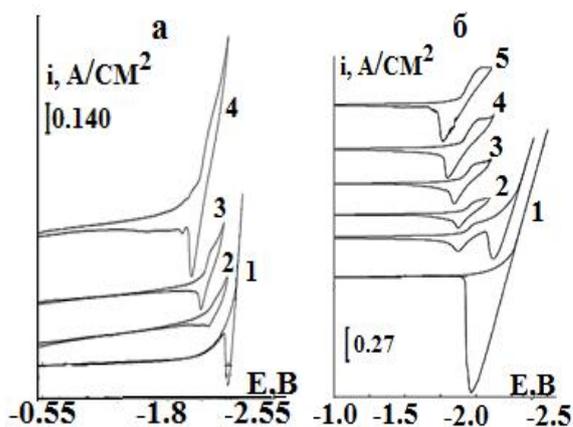


Рис. 1. Цикловольтамперограммы расплава NaCl–KCl (а – vs СУ; б – vs Ag/AgCl):
 а) $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 0; 2 – 1,8; 3 – 3,0; 4 – 4,5.
 б) $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 0; 2, 3 – 2,39; 4 – 3,57; 5 – 4,77; 6 – 5,9.
 $V = 0,05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $T = 973 \text{ К}$. Катод – W.
 $S_w = 0,25 \text{ см}^2$.

Сравнение вольт-амперных кривых с различными электродами сравнения показывает хорошее совпадение с той разницей, что волна восстановления ионов гадолиния относительно Ag/AgCl электрода ~ на 200 мВ более положительна, чем в случае СУ-электрода. Увеличение концентрации деполаризатора приводит к росту волны восстановления.

При исследовании процесса электровосстановления в расплаве NaCl–KCl–CsCl–GdCl₃ (823 К) потенциал восстановления ионов гадолиния находится в более отрицательной области потенциалов (рис. 2а). Увеличение концентрации GdCl₃ приводит к росту волны восстановления.

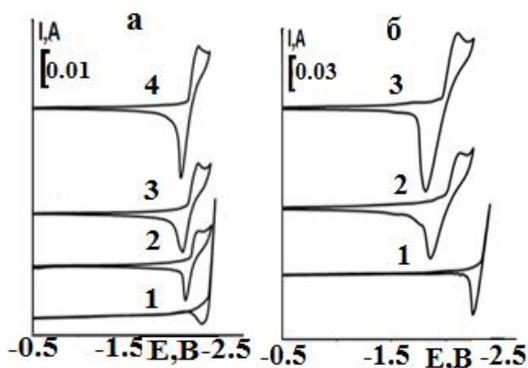


Рис. 2. Цикловольтамперограммы расплава NaCl–KCl–CsCl на W катоде (а – vs СУ; б – vs Ag/AgCl):
 а) $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 0; 2 – 2,91; 3 – 3,93; 4 – 4,96. $V = 0,03 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_w = 0,2 \text{ см}^2$;
 б) $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 0; 2 – 3,26; 3 – 4,25.
 $V = 0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_w = 0,14 \text{ см}^2$. $T = 823 \text{ К}$

В расплаве KCl–NaCl–CsCl потенциалы волн восстановления ионов гадолиния разнятся примерно на 250-300 мВ при использовании стеклоуглеродного и хлорсеребряного электродов сравнения (рис. 2б).

2. Электровосстановление ионов гадолиния на серебряном электроде. Волна восстановления гадолиния на серебряном электроде наблюдается при $-(1,8-1,9)\text{В}$ относительно Ag/AgCl электрода сравнения. С увеличением концентрации GdCl₃ волна восстановления растет (рис. 3а).

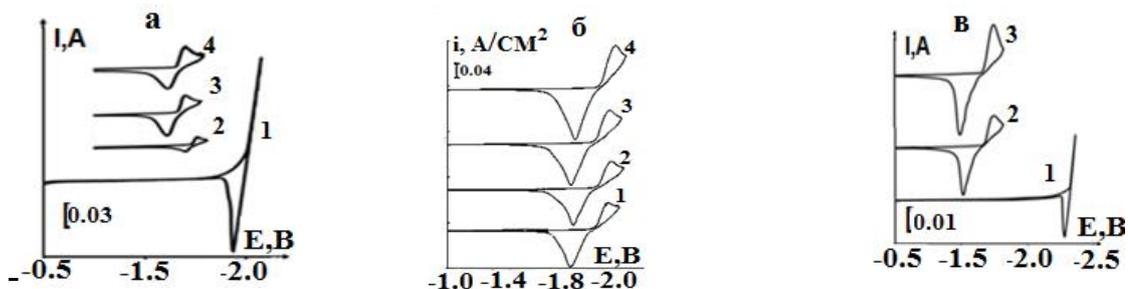


Рис. 3. Цикловольтамперограммы расплава: а) NaCl–KCl на Ag электроде (*a, в vs Ag/AgCl; б – vs Cu*) при $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,2. $T = 973 \text{ K}$. $V = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_{\text{Ag}} = 0,2 \text{ см}^2$. (*б-в*) CsCl–NaCl–KCl–GdCl₃ на Ag электроде при 823 К. *б*) $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 2,9; 2 – 4,0; 3 – 4,7; 4 – 5,6. $V = 0,01 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_{\text{Ag}} = 0,25 \text{ см}^2$. *в*) $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 0; 2 – 3,26; 3 – 4,25. $V = 0,02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_{\text{Ag}} = 0,2 \text{ см}^2$

Волны восстановления ионов гадолиния в расплаве KCl–NaCl–CsCl–GdCl₃ на серебряном электроде при 823 К находятся при $-(1,9-2,1) \text{ В}$ и $-(1,7-1,8) \text{ В}$ относительно Cu и Ag/AgCl электродов соответственно. Высота волн восстановления растет с увеличением концентрации GdCl₃ в расплаве (рис. 3б, 3в).

3. Электровосстановление ионов гадолиния на стеклоуглеродном электроде. Волны восстановления гадолиния на стеклоуглеродном электроде в расплаве KCl–NaCl растянуты по оси потенциалов и находятся в более положительной области потенциалов, $-(1,6-1,8) \text{ В}$ относительно Ag/AgCl электрода (рис. 4а). Наблюдается существенная разница между потенциалами пиков катодного и анодного процессов.

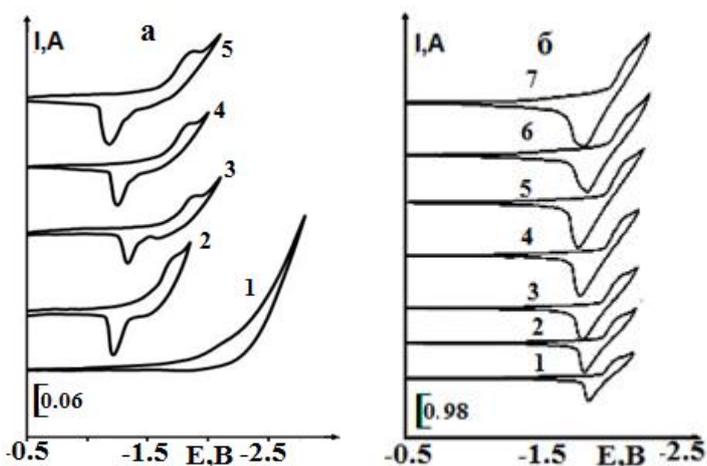


Рис. 4. Цикловольтамперограммы расплава: а) NaCl–KCl на СУ электроде (*a – vs Ag/AgCl; б – vs Cu*) при $C(\text{GdCl}_3) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 1 – 0; 2 – 2,8; 3 – 4,0; 4 – 5,1; 5 – 6,3. $T = 973 \text{ K}$. $V = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_{\text{Cu}} = 0,39 \text{ см}^2$; *б*) CsCl–NaCl–KCl–GdCl₃ при различных V , $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,05; 5 – 0,07; 6 – 0,1; 7 – 0,2. $C(\text{GdCl}_3) = 3,85 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³. $T = 823 \text{ K}$. $S_{\text{Cu}} = 0,6 \text{ см}^2$

Накопительный электролиз при потенциалах восстановления ионов гадолиния на стеклоуглеродном электроде и последующее выщелачивание продуктов электролиза приводит к газовыделению и образованию углеводородов (преимущественно ацетилена), что подтверждает образование соединений гадолиния с углеродом (карбидов) и объясняет существенную деполяризацию при электровосстановлении ионов гадоли-

ния на стеклоуглеродном электроде.

В расплаве KCl-NaCl-CsCl волны восстановления ионов гадолиния на стеклоуглеродном электроде находятся в более отрицательной области потенциалов (рис. 4б). Наблюдается уменьшение разности потенциалов пиков катодного и анодного процессов, по сравнению с таковыми в расплаве KCl-NaCl . Кроме того, высоты волн катодного и анодного процессов практически равны (рис. 4б); в процессе электровосстановления ионов гадолиния на СУ-электроде в расплаве KCl-NaCl-CsCl (823 К) не происходит образования соединений углерода и гадолиния.

4. Электровосстановление ионов гадолиния на алюминиевом электроде. Волна восстановления ионов гадолиния на алюминиевом электроде в расплаве KCl-NaCl-CsCl (823 К) появляется при $-(1,9-2,05)$ В относительно стеклоуглеродного электрода. Увеличение концентрации депольаризатора приводит к росту волны восстановления (рис. 5).

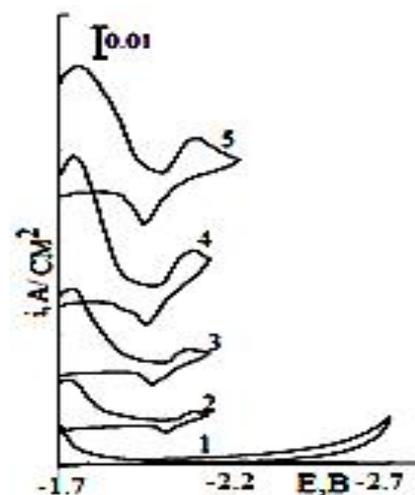


Рис. 5. Цикловольтамперограммы расплава $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3$ на Al электроде. 1 – NaCl-KCl-CsCl , $C(\text{GdCl}_3)$, моль·см⁻³·10⁴: 2 – 0,8; 3 – 1,3; 4 – 1,9; 5 – 2,5. $V = 0,05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

Анализ вольтамперограмм процесса электровосстановления ионов гадолиния в хлоридных расплавах

Был проведен расчет плотности тока, потенциалов пика и полупика, полуширины пика при различных концентрациях GdCl_3 и скоростях поляризации (табл. 1-3). Предельный ток электровосстановления ионов гадолиния прямо пропорционально растет с увеличением концентрации GdCl_3 в расплаве (рис. 6). Эти данные могут свидетельствовать о диффузионном контроле процесса электровосстановления ионов гадолиния в исследуемых расплавах при стационарных условиях поляризации. На диффузионный контроль электродного процесса указывает и значение соотношения $i_d/nFC = (1,0-3,0) \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, характеризующее способ доставки к поверхности электрода электроактивных частиц, значение которого соизмеримо с диффузионной константой $\chi = D/\delta$.

Диффузионный контроль электродного процесса подтверждается и зависимо-

стью $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$. В интервале скоростей поляризации (0,01-0,05)В·с⁻¹ наблюдается постоянство отношения $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ (рис. 7а). При нестационарном режиме поляризации электрода до скоростей развёртки потенциала 0,1 В с⁻¹ наблюдается квазиобратимый процесс. При дальнейшем увеличении скорости развертки соотношение $i_p/V^{1/2}$ уменьшается и стремится к постоянному значению, что указывает на переход к необратимому характеру стадии переноса заряда (рис. 7б и 7в).

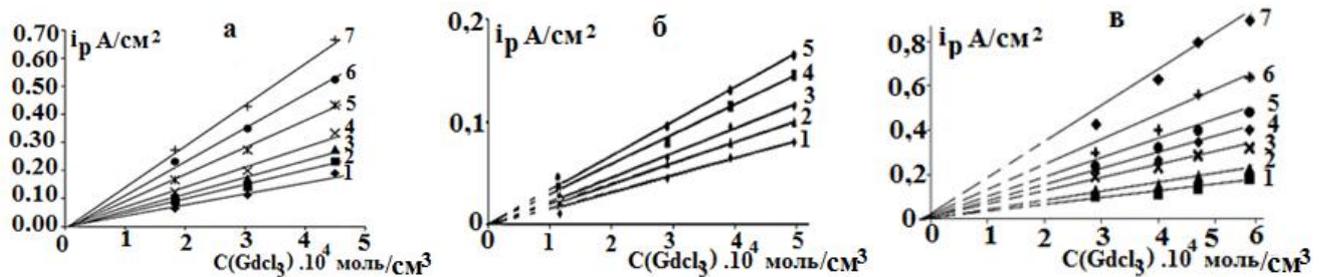


Рис. 6. Зависимость i_p от $C(\text{GdCl}_3)$ на W(а, б) и на Ag(в) электродах в расплаве:
 а) KCl–NaCl при $V, \text{В}\cdot\text{с}^{-1}$: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,1; 5 – 0,2; 6 – 0,5; 7 – 1,0. $T=973 \text{ К}$;
 б) NaCl–KCl–CsCl при $T = 823 \text{ К}$ и $V, \text{В}\cdot\text{с}^{-1}$: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,05; 5 – 0,07; в) NaCl–KCl–CsCl при $T = 823 \text{ К}$ и $V, \text{В}\cdot\text{с}^{-1}$: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1; 6 – 0,2; 7 – 0,5.
 Электрод сравнения – СУ

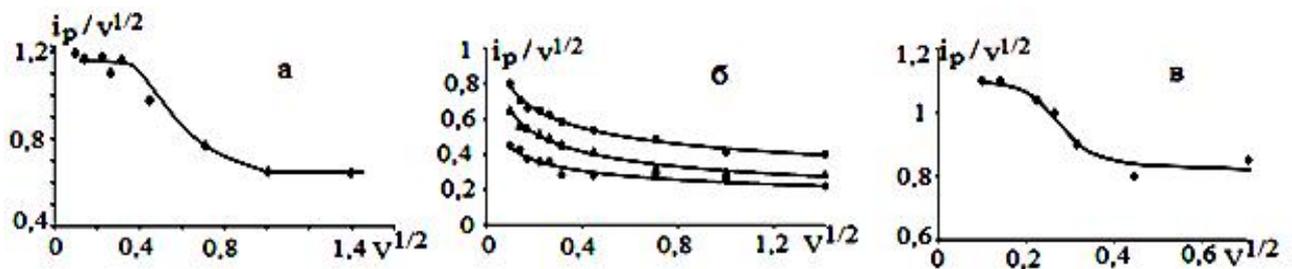


Рис. 7 – Зависимость $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$: а) в расплаве KCl–NaCl при $C(\text{GdCl}_3) = 4,5\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$, $T = 973 \text{ К}$, катод–W; б) в расплаве CsCl–KCl–NaCl при $C(\text{GdCl}_3)\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$. 1 – 2,91; 2 – 3,93; 3 – 4,96. $T = 823 \text{ К}$, катод–W; в) в расплаве CsCl–KCl–NaCl при $C(\text{GdCl}_3) = 4,0\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$. $T = 823 \text{ К}$, катод–Ag. Электрод сравнения – СУ

Для определения количества электронов, переносимых в электродном процессе, проведен анализ стационарных вольт-амперных кривых по уравнению Гейровского – Ильковича. Использование этого уравнения оправдано следующими обстоятельствами: во-первых, экспериментальная стационарная вольт-амперная кривая имеет S-образную форму; во-вторых, в расплаве находится только окисленная форма (ионы гадолиния); в-третьих, выделившийся металлический гадолиний может растворяться в хлоридном расплаве, содержащем ионы GdCl_6^{3-} . Если бы выделяющийся в катодном процессе продукт не растворялся в материале электрода или в расплаве, волна восста-

новления должна была бы иметь серпообразную форму и описываться уравнением Кольтгофа – Лингейма. При анализе вольтамперных кривых по уравнению Кольтгофа – Лингейма в координатах $E - \lg(i_d - i)$ получено значение $n = 1,7$, а по уравнению Гейровского – Ильковича в координатах $E - \lg[i/(i_d - i)]$ – значение $n = 3,1$ (рис. 8).

Таблица 1. Электрохимические параметры электровосстановления $GdCl_3$ в расплаве $NaCl-KCl$ (1:1) на W электроде, $T = 973$ К. Электрод сравнения – SU

$(GdCl_3)_0$, моль·см ⁻³	V , В·с ⁻¹	i_p , А·см ⁻²	$i_p/V^{1/2}$, А·с ^{1/2} ·см ⁻² ·В ^{-1/2}	$-E_p$	$-E_{p/2}$	ΔE	n	αn_α
				В				
$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,119	1,192	-2,292	-2,232	0,060	3,10	-
	0,02	0,165	1,166	-2,307	-2,248	0,059	3,15	-
	0,05	0,263	1,175	-2,326	-2,268	0,058	3,20	-
	0,07	0,291	1,100	-2,367	-2,308	0,059	3,15	-
	0,1	0,366	1,160	-2,368	-2,299	0,069	2,70	-
	0,2	0,436	0,976	-2,370	-2,295	0,075	-	2,08
	0,5	0,523	0,740	-2,381	-2,295	0,086	-	1,81
	1,0	0,643	0,643	-2,409	-2,313	0,106	-	1,47
2,0	0,800	0,566	-2,421	-2,312	0,109	-	1,43	

Таблица 2. Электрохимические параметры процесса электровосстановления $GdCl_3$ на Ag электроде в расплаве $Na, K, Cs|Cl$ при 823К. Электрод сравнения – SU

$C(GdCl_3) \cdot 10^4$, моль·см ⁻³	V , В·с ⁻¹	i_p , А·см ⁻²	$i_p/V^{1/2}$, А·с ^{1/2} ·см ⁻² ·В ^{-1/2}	$-E_p$	$-E_{p/2}$	ΔE	n	βn_β
				В				
4,0	0,01	0,112	1,120	2,040	1,988	0,052	3,0	-
	0,02	0,152	1,075	2,072	2,017	0,055	2,9	-
	0,05	0,224	1,000	2,117	2,059	0,058	2,7	-
	0,07	0,256	0,968	2,130	2,070	0,060	2,6	-
	0,1	0,280	0,886	2,265	2,198	0,067	2,4	-
	0,2	0,352	0,787	2,235	2,130	0,105	-	1,3
	0,5	0,604	0,854	2,296	2,146	0,150	-	0,9

Таблица 3. Электрохимические параметры процесса электровосстановления $GdCl_3$ на W электроде в расплаве $Na, K, Cs|Cl$ при 823К. Электрод сравнения – SU

$C(GdCl_3) \cdot 10^4$, моль·см ⁻³	V , В·с ⁻¹	i_p , А·см ⁻²	$i_p/V^{1/2}$, А·с ^{1/2} ·см ⁻² ·В ^{-1/2}	$-E_p$	$-E_{p/2}$	ΔE	n	αn_α
				В				
2,9	0,01	0,045	0,450	2,293	2,239	0,054	2,9	-
	0,02	0,060	0,424	2,308	2,254	0,054	2,9	-
	0,03	0,065	0,375	2,321	2,257	0,064	2,4	-
	0,05	0,080	0,357	2,330	2,263	0,067	2,3	-
	0,07	0,095	0,359	2,342	2,275	0,067	2,3	-
	0,1	0,090	0,284	2,366	2,299	0,067	2,3	-
	0,2	0,125	0,279	2,370	2,302	0,068	-	1,9
	0,5	0,195	0,275	2,398	2,326	0,072	-	1,9
	1,0	0,255	0,255	2,415	2,336	0,079	-	1,7
2,0	0,310	0,219	2,439	2,347	0,092	-	1,4	

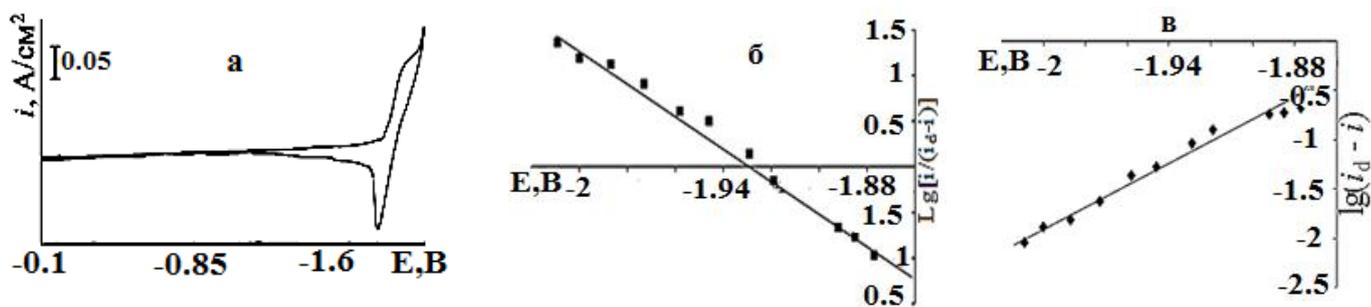


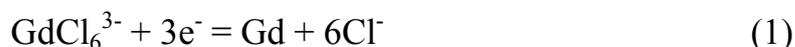
Рис. 8. Цикловольтамперограмма расплава KCl-NaCl-GdCl_3 (а) и ее анализ в полулогарифмических координатах $E - \lg[i / (i_d - i)]$ (б), $E - \lg[i_d - i]$ (в) при $C(\text{GdCl}_3) = 4,7 \cdot 10^{-4}$ моль·см $^{-3}$. Катод – W, $T = 973$ К, $V = 0,01$ В·с $^{-1}$. Электрод сравнения – Ag/AgCl

Отношение токов пиков I_{pa} и I_{pc} при электровосстановлении на вольфрамовом электроде до скоростей поляризации $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ близко к 1,0, что характерно для обратимого электродного процесса.

Рассчитанные по общеизвестным диагностическим критериям из полуширин пиков ($E_{p/2} - E_p = 2,2RT/nF$) значения числа электронов, переносимых в электродном процессе, близко к 3 для интервала скоростей поляризации до $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Увеличение скорости поляризации приводит к уширению волны. При анализе полуширин пиков для скоростей поляризации $V > 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ по диагностическим критериям Мацуды и Аябе $E_{p/2} - E_p = 1,857 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}$ получили значение $\alpha n_\alpha = 1,4-1,6$.

Используя данные о строении хлоридных комплексов РЗМ, а в частности гадолиния, на основании которых гадолиний существует в чисто хлоридных расплавах в виде комплекса GdCl_6^{3-} , процесс электровосстановления можно представить следующей реакцией:



Нами проведен расчет коэффициента диффузии для комплексных ионов GdCl_6 на основе следующего соотношения:

$$I_p^c = 0,4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} V^{1/2} \quad (2)$$

Расчет коэффициента диффузии ионов GdCl_6^{3-} проводился для скоростей поляризации, когда значение $i_p/V^{1/2}$ постоянно и электродный процесс обратим. Рассчитанные значения $D(\text{GdCl}_6^{3-}) = (0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot \text{с}^{-1}$ имеют один порядок с таковыми для ионов гадолиния в эвтектическом расплаве KCl-LiCl .

Влияние анионного состава электролита на электровосстановление ионов гадолиния в расплаве KCl–NaCl на вольфрамовом электроде

В хлоридно-фторидных расплавах возможно образование нескольких смешанных комплексов в зависимости от концентрации F^- -иона: $LnFCl_5^{3-}$, $LnF_2Cl_4^{3-}$, $LnF_3Cl_3^{3-}$, $LnF_4Cl_2^{3-}$, LnF_5Cl^{3-} и LnF_6^{3-} ($Ln - Gd$). Характер изменения процесса электровосстановления при титровании фторид-ионом хлоридных комплексов гадолиния обусловлен процессами координации ионов гадолиния с F^- -ионами. Его введение в расплав приводит к стабилизации комплекса GdF_6^{3-} . При титровании F^- -ионом происходит растягивание волн восстановления и окисления по оси потенциалов (рис. 9) и исчезновение волны $Gd^{3+} \rightarrow Gd^0$. Увеличение скорости поляризации приводит к смещению потенциалов в область отрицательных значений и росту высоты волны.

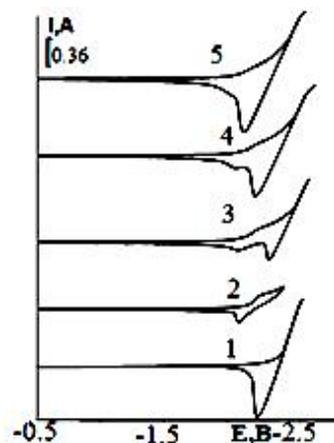


Рис. 9. Цикловольтамперограммы расплава KCl–NaCl–GdCl₃–NaF: 1 – KCl–NaCl; 2-5 – $C(GdCl_3) = 3,40 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³, $C(NaF) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0. $V = 0,05 B \cdot c^{-1}$. Катод – W. $S_w = 0,20$ см², $T = 973$ К. Электрод сравнения – Cu.

Совместное электровосстановление ионов гадолиния с ионами бора в расплавах KCl–NaCl и KCl–NaCl–CsCl

При содержании в расплаве KCl–NaCl–GdCl₃–KBF₄ гадолиния $C(GdCl_3) = 3,63 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³ (рис. 10) наблюдается одна волна восстановления ионов гадолиния при $-(2,25-2,35)$ В. Введение KBF₄ в расплав изменяет форму вольтамперограммы (кривая 3, рис. 10), - положительнее пиков восстановления Gd появляются несколько пиков, причём заметно уширение основного пика. В зависимости от $C(KBF_4)$ при постоянной $C(GdCl_3)$ на анодной ветви наблюдается один или несколько пиков (рис. 10).

Волна A (рис. 10) при $-(1,3-1,5)$ В может соответствовать выделению элементарного бора, а волна B при $-(1,5-1,8)$ В (рис. 10), соответствует восстановле-

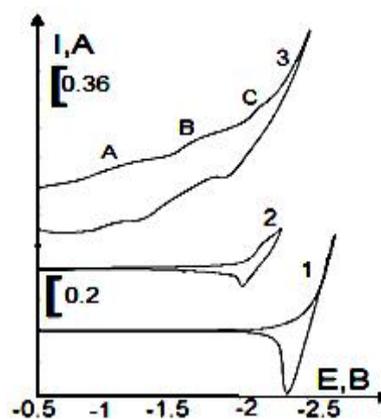


Рис. 10. Вольт-амперные зависимости расплава NaCl–KCl–GdCl₃–KBF₄ на W электроде при 973 К и $V = 0,5 B \cdot c^{-1}$: 1 – NaCl–KCl; 2 – $C(GdCl_3) = 3,63 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³, 3 – $C(KBF_4) = 7,26 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³. Электрод сравнения – Cu. $S_w = 0,2$ см²

нию Gd на восстановленном В. Последнее сопровождается образованием различных боридов гадолиния. Возникающая деполяризация при выделении гадолиния объясняется его взаимодействием с бором. Волна С, на наш взгляд, соответствует выделению гадолиния на бориде гадолиния при $-(2,2-2,35)$ В.

Аналогичные исследования были проведены в расплаве NaCl–KCl–CsCl при 823 К (рис. 11). Из форм анодной части вольтамперных зависимостей здесь трудно выделить процессы, соответствующие индивидуальному окислению бора, гадолиния и их соединений. При более высоких $C(\text{KBF}_4)$ в исследуемом расплаве в катодном осадке содержатся только боридные фазы гадолиния.

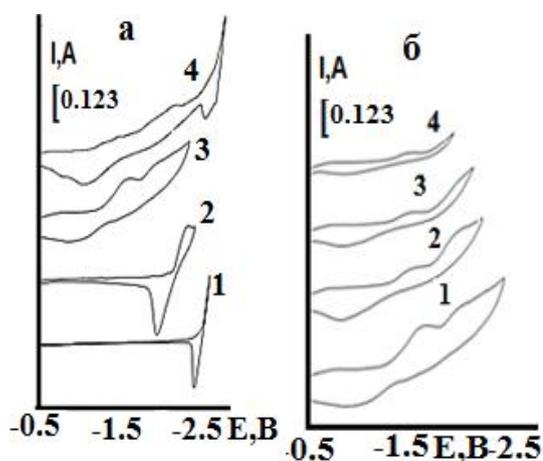


Рис. 11 – Вольт-амперные зависимости расплава NaCl–KCl–CsCl–GdCl₃: а) при добавлении KBF₄ на W электроде: 1 – NaCl–KCl–CsCl, 2 – $C(\text{GdCl}_3) = 4,75 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³, 3 – $C(\text{KBF}_4) = 4,75 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³; 4 – $C(\text{KBF}_4) = 9,5 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³. $T = 823$ К. $V = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_w = 0,42 \text{ см}^2$; б) при потенциалах возврата $-E$, В: 1 – 2,5; 2 – 2,3; 3 – 2,1; 4 – 1,9. $C(\text{GdCl}_3) = 4,75 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³, $C(\text{KBF}_4) = 4,75 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³. $T = 823$ К. $V = 0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Электрод сравнения – Cu

Совместное электровосстановление ионов гадолиния с ионами кремния в расплавах KCl–NaCl и KCl–NaCl–CsCl

На циклических вольтамперограммах расплава KCl–NaCl на W электроде при введении в расплав GdCl₃ $\sim 4,75 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³ появляется волна восстановления Gd³⁺ при $-(2,25-2,35)$ В (кривая 2, рис. 12а). При добавлении в этот расплав K₂SiF₆ на вольтамперограммах появляются несколько пиков тока при $-(1,3-1,6)$ В, (кривая 3, рис. 12а) положительнее пиков тока восстановления ионов Gd; наблюдается уширение основной волны восстановления Gd. При анодном растворении катодного осадка наблюдается одна или несколько волн в зависимости от содержания K₂SiF₆ при постоянной $C(\text{GdCl}_3)$. На вольтамперограммах наблюдается существенное различие в потенциалах выделения Gd и Si ($\sim 0,7$ В).

Для определения механизма совместного электровыделения Si и Gd была проведена поляризация вольфрамового электрода до потенциалов возврата, соответст-

вующих потенциалу восстановления ионов Si, потенциалу совместного электровыделения Si и Gd и потенциалу выделения Gd (рис. 12б).

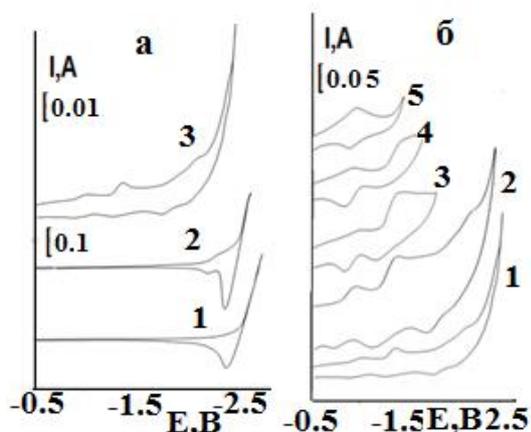


Рис. 12. Вольт-амперные зависимости расплава NaCl-KCl-GdCl₃-K₂SiF₆: а) 1 – NaCl-KCl; 2-3 – $C(\text{GdCl}_3) = 4,75 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³, 3 – $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³. б) при различных потенциалах возврата $-E$, В: 1 – 2,5; 2 – 2,4; 3 – 1,9; 4 – 1,7; 5 – 1,5. $C(\text{GdCl}_3) = 4,75 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³, 1-5 – $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³. Электрод сравнения – стеклоуглерод. $V = 0,07 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_w = 0,42 \text{ см}^2$, $T = 973 \text{ К}$

Волна восстановления ионов Gd на вольфрамовом электроде в NaCl-KCl-CsCl наблюдается при $-(2,3-2,4)$ В (рис 13, кривая 2). При добавлении SiF₆⁻-ионов $\sim 5,34 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³ на вольт-амперной кривой появляется волна их восстановления при $-(1,4-1,7)$ В (кривая 3, рис. 13а). Форма анодной волны показывает образование в расплаве различных по составу комплексных частиц.

Увеличение концентрации K₂SiF₆ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль·см⁻³ приводит к увеличению тока волны восстановления SiF₆⁻-ионов почти в два раза (рис. 13, кривая 4), а волна восстановления Gd смещается в положительную область на 500 мВ.

При большом избытке K₂SiF₆ в расплаве катодная ветвь представляет собой растянутую по оси потенциалов волну, и выделить индивидуальные области кривой, соответствующие восстановлению ионов кремния или гадолиния практически невозможно (кривая 5, рис. 13а). Из вольтамперных измерений следует, что электрохимический синтез боридов и силицидов гадолиния в хлоридно-фторидных расплавах возможен только в кинетическом режиме.

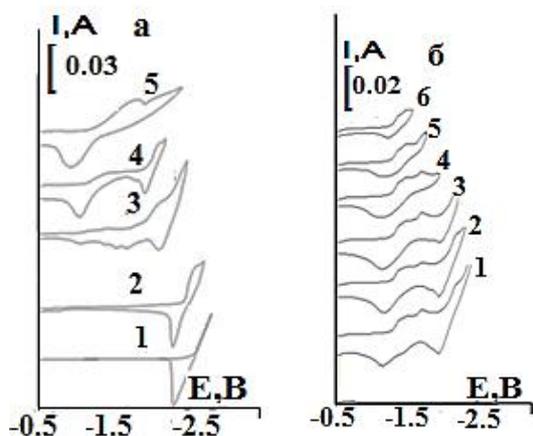


Рис. 13 – Вольт-амперные зависимости расплава NaCl-KCl-CsCl-GdCl₃-K₂SiF₆ на W электроде: а) 1 – 0; 2 – $C(\text{GdCl}_3) = 5,34 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³; 3-5 – $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) \cdot 10^4$, моль·см⁻³: 3 – 5,34; 4 – 10,68; 5 – 26,7. $V = 0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. б) при различных потенциалах реверса $-E$, В: 1 – 2,5; 2 – 2,4; 3 – 2,3; 4 – 2,1; 5 – 1,8; 6 – 1,6. $V = 0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $S_w = 0,35 \text{ см}^2$, $T = 823 \text{ К}$

Электрохимический синтез нано- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов гадолиния из хлоридно-фторидных расплавов

С целью определения оптимальных условий электрохимического синтеза боридов (силицидов) гадолиния изучено влияние состава расплав, потенциала (при потенциостатическом электролизе) и температуры на ход процесса электролиза и состав получающегося продукта.

Электрохимический синтез боридов (силицидов) гадолиния осуществляли из расплавленной смеси $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$, $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ при 973К и $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$, $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ при 823 К. Оптимизация процесса электросинтеза боридов (силицидов) гадолиния сводилась к определению режимов получения высшего борида GdB_6 и силицида GdSi_2 , обладающих наиболее ценными свойствами. Изучена зависимость состава катодных осадков от содержания KBF_4 и K_2SiF_6 в электролите. Фаза боридов (силицидов) гадолиния появляется в катодном осадке при мольном соотношении $\text{GdCl}_3:\text{KBF}_4(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 1:1$ (рис. 14-17, табл. 4-5).

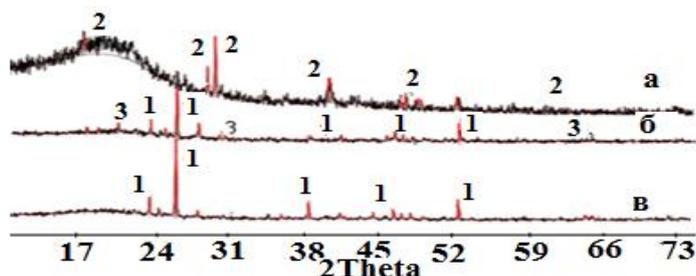


Рис. 14. Рентгенограммы продуктов электролиза системы $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$ при разных $\text{C(KBF}_4\text{)}:\text{C(GdCl}_3\text{)}$: $a - 1 : 1$; $b - 1 : 2$; $в - 1 : 3$. 1 – GdB_6 , 2 – GdB_4 , 3 – GdB_2 . Напряжение на ванне 2,7 В. $T = 973$ К

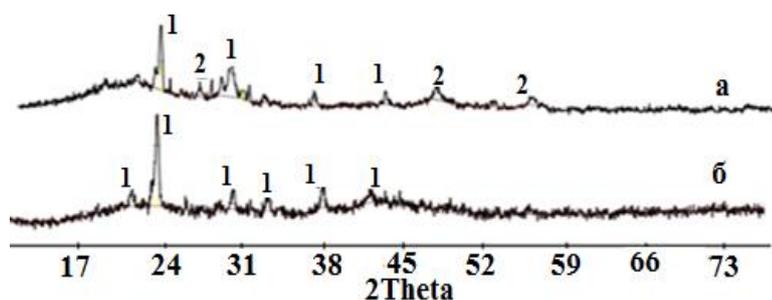


Рис. 15. Рентгенограммы продуктов электролиза системы $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ при соотношениях $\text{C(K}_2\text{SiF}_6\text{)} : \text{C(GdCl}_3\text{)}$: $a - 1 : 1$; $b - 1 : 2$. 1 – пик, соответствующий GdSi_2 , 2 – Gd_5Si_3 . Напряжение на ванне 2,6 В. $T = 973$ К

Таблица 4. Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза системы $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4\text{-(K}_2\text{SiF}_6)$ от молярного соотношения компонентов

$\text{C(KBF}_4\text{)}$, масс. %	$\text{C(K}_2\text{SiF}_6\text{)}$, масс. %	$\text{C(GdCl}_3\text{)}$, масс. %	$\text{C(GdCl}_3\text{)}:\text{C(KBF}_4\text{)}:\text{C(K}_2\text{SiF}_6)$	Состав продукта электролиза
6,7	-	5,5	1	GdB_4
8,2	-	5,6	2	$\text{GdB}_6, \text{GdB}_2$
7,3	-	5,13	3	GdB_6
-	4,56	4,26	1	$\text{GdSi}_2, \text{Gd}_5\text{Si}_3$
-	6,66	4,13	2	GdSi_2

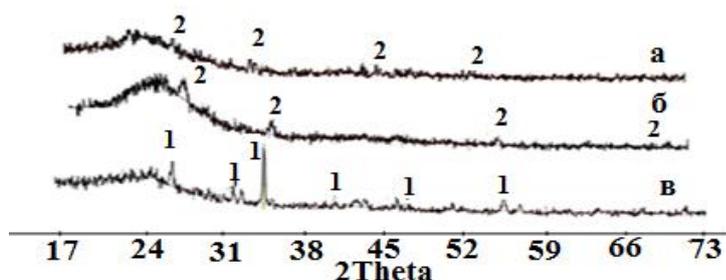


Рис. 16. Рентгенограммы продуктов электролиза системы $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$ при разных соотношениях $C(\text{KBF}_4):C(\text{GdCl}_3)$: а – 1 : 1; б – 1 : 2; в – 1 : 3. 1 – пик, соответствующий GdB_6 , 2 – GdB_4 . Напряжение на ванне 2,5 В. $T = 823$ К

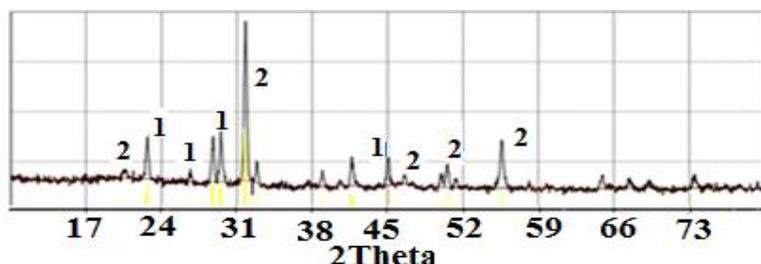


Рис. 17. Рентгенограмма продукта потенциостатического электролиза системы $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$. 1 – пик, соответствующий GdSi_2 , 2 – пик, соответствующий Gd_5Si_3 . Напряжение на ванне 2,7 В. $T = 823$ К

Таблица 5. Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза системы $\text{NaCl-CsCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4\text{-(K}_2\text{SiF}_6)$ от молярного соотношения компонентов

$C(\text{KBF}_4)$, масс. %	$C(\text{K}_2\text{SiF}_6)$, масс. %	$C(\text{GdCl}_3)$, масс. %	$C(\text{GdCl}_3)C(\text{KBF}_4):$ $C(\text{K}_2\text{SiF}_6)$	Состав продукта электролиза
5,05	-	6,3	1	GdB_4
6,38	-	4,42	2	GdB_4
8,14	-	5,40	3	GdB_6
-	10,42	6,25	2	$\text{GdSi}_2, \text{Gd}_5\text{Si}_3$
-	14,91	5,83	3	$\text{GdSi}_2, \text{Gd}_5\text{Si}_3$
-	23,34	7,0	4	$\text{GdSi}_2, \text{Gd}_5\text{Si}_3$

Была проведена серия электролизов расплавов $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$ и $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$ в потенциостатическом режиме. Продуктом электролиза при напряжениях на ванне от 2,4В до потенциалов выделения щелочных металлов, является GdB_6 (рис. 18-19, табл. 6-7). Аналогичная картина – при электролизе расплавов $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (табл. 8-9).

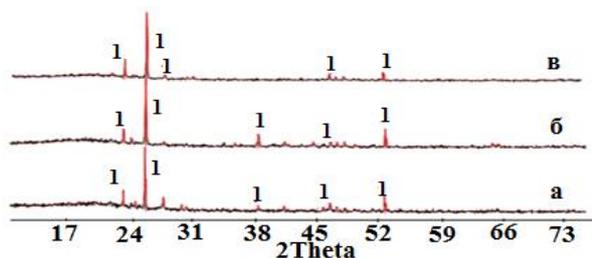


Рис. 18. Рентгенограммы продуктов электролиза системы $\text{NaCl-KCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$ при разных напряжениях на ванне: а – (2,7) В; б – (2,8) В; в – (2,9) В. 1 – пик, соответствующий GdB_6 . $T = 973$ К

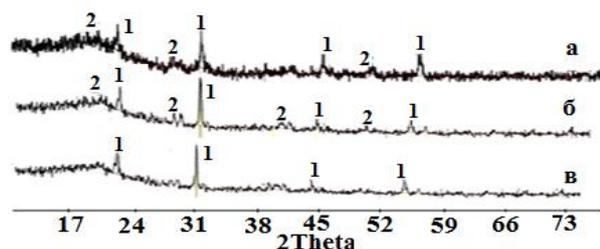


Рис. 19. Рентгенограммы продуктов электролиза системы $\text{NaCl-KCl-CsCl-GdCl}_3\text{-KBF}_4$ при разных напряжениях на ванне: а – (2,5) В; б – (2,7) В; в – (3,0) В. 1 – пик, соответствующий GdB_6 , 2 – GdB_4 . $T = 823$ К

Таблица 6. Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза расплава KCl–NaCl–GdCl₃–KBF₄ от напряжения на ванне

Состав расплава, вес. %	Напряжение на ванне, В			
	2,4	2,7	2,8	2,9
NaCl – 38,6; KCl – 49,2; GdCl ₃ – 5,5; KBF ₄ – 2,5	GdB ₄	GdB ₆ GdB ₂	GdB ₆ GdB ₂	GdB ₆ GdB ₂
NaCl – 35,7; KCl – 44,6; GdCl ₃ – 10,0; KBF ₄ – 9,7	GdB ₆ GdB ₂	GdB ₆	GdB ₆	GdB ₆ GdB ₂
NaCl – 38,78; KCl – 49,36; GdCl ₃ – 5,5; KBF ₄ – 7,8	GdB ₆	GdB ₆	GdB ₆	GdB ₆

Таблица 7. Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза расплава KCl–NaCl–CsCl–GdCl₃–KBF₄ от напряжения на ванне

Состав расплава, вес. %	Напряжение на ванне, В			
	2,4	2,6	2,7	3,0
CsCl–57,75; NaCl–15,20; KCl–15,70; GdCl ₃ –6,30; KBF ₄ –5,05	GdB ₄	GdB ₄	GdB ₆	GdB ₆
CsCl–54,97; NaCl–14,10; KCl–14,57; GdCl ₃ –6,70; KBF ₄ –9,66	GdB ₆ GdB ₂	GdB ₆ GdB ₂	GdB ₆	GdB ₆
CsCl–57,90; NaCl–14,00; KCl–14,56; GdCl ₃ –5,40; KBF ₄ –8,14	GdB ₆ GdB ₂	GdB ₆	GdB ₆	GdB ₆
CsCl–62,10; NaCl–13,70; KCl–14,20; GdCl ₃ –3,40; KBF ₄ –6,60	GdB ₆	GdB ₆	GdB ₆	GdB ₆

Таблица 8. Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза расплава KCl–NaCl–GdCl₃–K₂SiF₆ от напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В		
	2,6	2,7	2,8
NaCl(40,12) – KCl(50,06) – GdCl ₃ (4,26) – K ₂ SiF ₆ (4,56)	GdSi ₂ Gd ₅ Si ₃	GdSi ₂	GdSi ₂
NaCl(39,25) – KCl(49,95) – GdCl ₃ (4,13) – K ₂ SiF ₆ (6,66)	GdSi ₂ Gd ₅ Si ₃	GdSi ₂	GdSi ₂
NaCl(34,03) – KCl(43,32) – GdCl ₃ (6,44) – K ₂ SiF ₆ (16,19)	GdSi ₂	GdSi ₂	GdSi ₂

Таблица 9. Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза расплава KCl–NaCl–CsCl–GdCl₃–K₂SiF₆ от напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В		
	2,5	2,7	3,0
NaCl (15,41 %)–KCl (18,97 %)–CsCl (52,57 %)–GdCl ₃ (7,90 %) –K ₂ SiF ₆ (13,04 %)	GdSi ₂ Gd ₅ Si ₃	GdSi ₂ Gd ₅ Si ₃	GdSi ₂ Gd ₅ Si ₃
NaCl (15,43 %) – KCl (19,4 %) – CsCl (44,42 %) – GdCl ₃ (5,83 %) – K ₂ SiF ₆ (14,91 %)	GdSi ₂ Gd ₅ Si ₃	GdSi ₂ Gd ₅ Si ₃	GdSi ₂
NaCl (13,59 %) – KCl (16,72 %) – CsCl(39,38 %) – GdCl ₃ (7,00 %) –K ₂ SiF ₆ (23,34 %)	GdSi ₂	GdSi ₂	GdSi ₂

Зависимость фазового состава катодных осадков от продолжительности ведения электролиза в электролитах оптимального состава, температуры, напряжения на ванне отражена в таблицах 10-11.

Таблица 10. Зависимость фазового состава продукта электролиза расплава NaCl–KCl–CsCl–GdCl₃–KBF₄ от продолжительности процесса. $T = 823 \text{ K}$, $E = 3,0 \text{ В}$

Состав расплава, мас.%	Продолжительность электролиза, мин.				
	5	15	30	60	90
NaCl–40,0; KCl–51,0; CsCl–3,0; GdCl ₃ –3,0; KBF ₄ –3,0	B	B, GdB ₄	B, GdB ₄	GdB ₂ , GdB ₆	GdB ₆

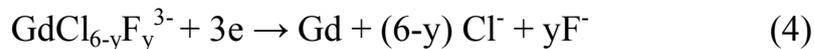
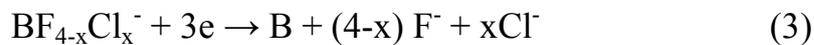
Таблица 11. Зависимость фазового состава продукта электролиза расплава NaCl–KCl–GdCl₃–K₂SiF₆ от продолжительности процесса. $T = 973 \text{ K}$, $E = 2,7 \text{ В}$

Состав расплава, мас.%	Продолжительность электролиза, мин.			
	10	30	60	90 и >
NaCl–39,25; KCl–49,95; GdCl ₃ –4,13; K ₂ SiF ₆ –6,66	Si	Si, GdSi ₂	Gd ₅ Si ₃ , GdSi ₂	GdSi ₂

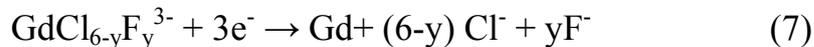
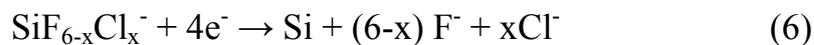
Таким образом, процесс электросинтеза боридов и силицидов гадолиния можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- электровосстановление ионов B и Si;
- электровосстановление ионов Gd на предварительно выделенном B (Si);
- взаимодействие на атомарном уровне Gd и B (Si) с образованием различных по составу фаз.

Электрохимические процессы, происходящие при образовании боридов гадолиния можно представить следующими уравнениями:



Электрохимические процессы, происходящие при образовании силицидов гадолиния можно представить следующими уравнениями:



Найдены оптимальные соотношения концентраций GdCl₃ и KBF₄ (K₂SiF₆) и напряжения на ванне для получения нано- и ультрадисперсных порошков боридов (силицидов) гадолиния (рис. 20-22). Зависимость размера частиц продукта потенциостатического электролиза от состава и напряжения на ванне представлена в табл. 12 и 13.

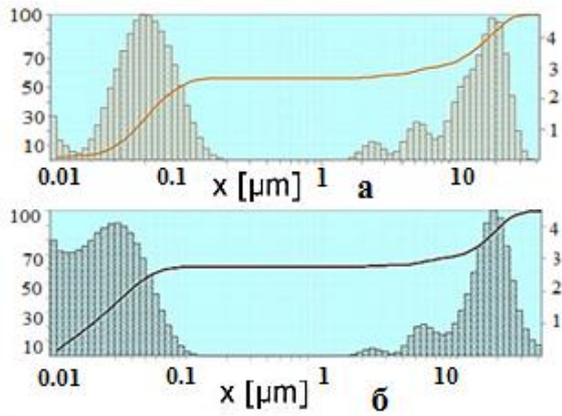


Рис. 20. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных электрохимическим синтезом в системе а) GdCl_3 (5,5)– KBF_4 (7,8)– KCl (49,36)– NaCl (38,78) массовых частей при напряжении на ванне 2,8 В и $T = 973$ К, б) GdCl_3 (4,42)– KBF_4 (6,38)– KCl (17,06)– NaCl (13,0)– CsCl (59,28) массовых частей при напряжении на ванне 2,5 В, 823 К. Подложка – W

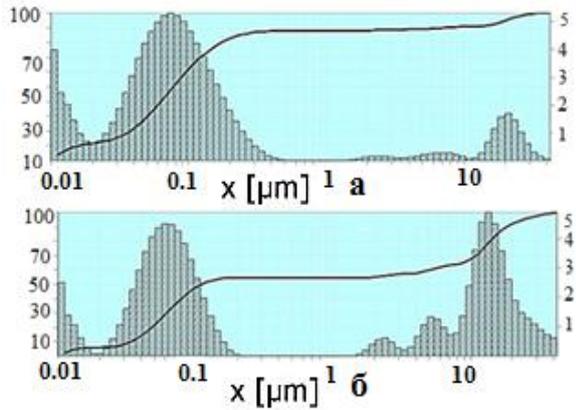


Рис. 21. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных электрохимическим синтезом в системе а) GdCl_3 (6,44)– K_2SiF_6 – (16,19)– KCl (43,32)– NaCl –(34,03) массовых частей при напряжении на ванне 2,8 В и $T=973$ К, б) GdCl_3 (7,0)– K_2SiF_6 (23,31)– KCl (16,72)– NaCl (13,59)– CsCl (39,38) массовых частей при напряжении на ванне 3 В, 823 К. Подложка – W

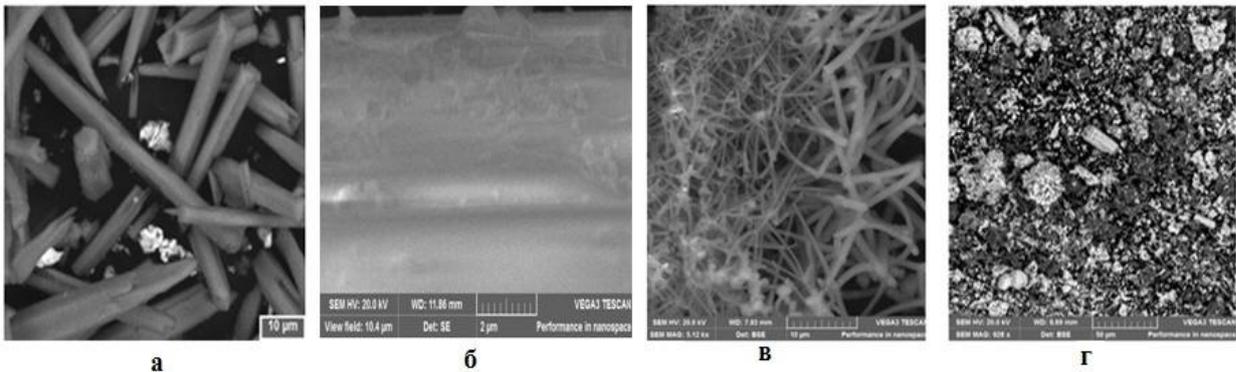


Рис. 22. SEM образцов GdB_6 (а,б), GdSi_2 (в) и Gd_5Si_2 (г), полученных потенциостатическим электролизом расплава а) NaCl – KCl – GdCl_3 – KBF_4 при напряжении на ванне 2,9 В, 973 К; б) NaCl – KCl – CsCl – GdCl_3 – KBF_4 при напряжении на ванне 2,5 В, 823 К; в) NaCl – KCl – GdCl_3 – K_2SiF_6 при напряжении на ванне 2,7 В, 973 К; г) NaCl – KCl – CsCl – GdCl_3 – K_2SiF_6 при напряжении на ванне 2,7 В, 823 К

Таблица 12. Зависимость среднего размера частиц GdV_6 от состава расплава и напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В	Доля частиц, <100 нм, %
NaCl–38,6; KCl–49,2; $GdCl_3$ –5,5; KBF_4 –2,5	2,4	40
NaCl–35,7; KCl–44,6; $GdCl_3$ –10,0; KBF_4 –9,7	2,7	40
NaCl–38,78; KCl–49,36; $GdCl_3$ –5,5; KBF_4 –7,8	2,8	50
CsCl– 57,75; NaCl–15,20; KCl–15,70; $GdCl_3$ –6,30; KBF_4 –5,05	2,4	40
CsCl–54,97; NaCl–14,10; KCl–14,57; $GdCl_3$ –6,70; KBF_4 –9,66	2,7	50
CsCl–57,90; NaCl–14,00; KCl–14,56; $GdCl_3$ –5,40; KBF_4 –8,14	2,7	60
CsCl–62,10; NaCl–13,70; KCl–14,20; $GdCl_3$ –3,40; KBF_4 –6,60	2,6	40

Таблица 13. Зависимость среднего размера частиц силицида гадолиния от состава расплава и напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В	Доля частиц <100 нм, %
NaCl (40,12%)–KCl(50,06 %)– $GdCl_3$ (4,26 %)– K_2SiF_6 (4,56%)	2,6	35
NaCl (39,25 %)–KCl(49,95 %)– $GdCl_3$ (4,13 %)– K_2SiF_6 (6,66%)	2,7	50
NaCl (34,03 %)–KCl(43,32 %)– $GdCl_3$ (6,44 %)– K_2SiF_6 (16,19%)	2,8	60
NaCl (15,41 %)–KCl (18,97 %)–CsCl (52,57 %)– $GdCl_3$ (7,90 %) – K_2SiF_6 (13,04 %)	2,5	40
NaCl (15,43 %)–KCl (19,4 %)–CsCl (44,42 %)– $GdCl_3$ (5,83 %)– K_2SiF_6 (14,91 %)	2,7	50
NaCl (13,59 %)–KCl(16,72 %)–CsCl(39,38 %)– $GdCl_3$ (7,00 %) – K_2SiF_6 (23,34 %)	3,0	40

Таким образом, оптимальная продолжительность процесса электролиза для получения фаз GdV_6 и $GdSi_2$ составляет 60-90 мин. В целом, процесс электролиза боридов (силицидов) гадолиния определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, продолжительностью электролиза, напряжением на ванне, температурой.

Показана возможность прямого электрохимического синтеза боридов и силицидов гадолиния в галогенидных расплавах. Полученные результаты по совместному электровосстановлению могут быть взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов гадолиния.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при электровосстановлении хлоридных комплексов гадолиния в эквимольном KCl–NaCl (973 K) и эвтектическом KCl–NaCl–CsCl (823K) расплавах серебряный и алюминиевый электроды взаимодействуют с выделяющимся гадолинием, вызывая существенную деполяризацию процесса электровосстановления хлоридных комплексов гадолиния $GdCl_6^{3-}$. На стеклоуглеродном электроде имеет место образование соединений углерода с гадолинием. Вольфрамовый электрод является индифферентным электродным материалом.

2. Показано, что электровыделение металлического гадолиния из галогенидных расплавов на всех электродах является первичным электрохимическим процессом и происходит при потенциалах положительнее потенциалов разложения фонового электролита. Процесс электровосстановления хлоридных комплексов гадолиния на различных электродах в эквимольном KCl–NaCl (973 K) и эвтектическом KCl–NaCl–CsCl (823 K) при стационарных и нестационарных режимах поляризации до $V \leq 0,1 \text{ В с}^{-1}$ лимитируется стадией диффузии, а при более высоких скоростях развертки потенциала скорость определяющей является стадия переноса заряда.

3. Показано, что добавление фторид-иона к хлоридному расплаву приводит к образованию смешанных хлоридно-фторидных и фторидных комплексов гадолиния, потенциал электровосстановления ионов гадолиния смещается в отрицательную область и при стационарных условиях поляризации наблюдается переход от обратимого при электровосстановлении хлоридных комплексов к необратимому процессу при электровосстановлении фторидных комплексов.

4. Найдены условия совместного электровосстановления ионов гадолиния с ионами бора и кремния на фоне хлоридно-фторидных расплавов. Разработана методика электрохимического синтеза нано- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов гадолиния из хлоридно-фторидных расплавов.

5. Установлена зависимость фазового состава продуктов электролиза от температуры, соотношения компонентов в расплаве, напряжения на ванне, продолжительность электролиза. Определены оптимальные параметры электрохимического синтеза GdB_6 , GdB_4 , Gd_5Si_3 , $GdSi_2$.

6. Методом лазерного дифракционного анализа и сканирующей электронной

микроскопии установлены размеры частиц синтезированных порошков боридов и силицидов гадолиния. Показано, что доля частиц боридов и силицидов гадолиния с размером меньше 100нм составляет 40÷60%.

По теме диссертационной работы опубликованы следующие работы:

а) статьи

1. Кушхов, Х. Б. Электровосстановление ионов гадолиния на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, **М. М. А. Салех**, Л. А. Узденова // Расплавы. – 2014. – № 1. – С. 85-94.
2. Кушхов, Х. Б. Исследование электровосстановления ионов гадолиния на различных электродах в расплаве KCl–NaCl–CsCl при $T = 823$ К / Х. Б. Кушхов, **М. М. А. Салех**, А. С. Узденова, М. Р. Тленкопачев, Л. А. Узденова // Расплавы. – 2014. – № 3. – С. 43-54.
3. Kushkhov, Kh. B. The Electroreduction of Gadolinium and Dysprosium Ions in Equimolar NaCl–KCl Melt / Kh. B. Kushkhov, A. S. Uzdenova, **M. M. A. Saleh**, A. M. F. Qahtan, L. A. Uzdenova // Am. J. of Analyt. Chem. – 2013. – No.4. – P. 39-46. Published Online June 2013, <http://www.scirp.org/journal/ajac>
4. Kushkhov, Kh. B. Electrosynthesis of Gadolinium Borides in CsCl–KCl–NaCl Melt at 823 К / Kh. B. Kushkhov, A. S. Uzdenova, **M. M. A. Saleh**, L. A. Uzdenova // SOP Transactions on Physical Chemistry.– 2014. – Vol. 1. – No.1. – P. 23-29.
5. Кушхов, Х. Б. Исследование электровосстановления ионов гадолиния на различных электродах в расплаве NaCl–KCl при $T = 973$ К / Х. Б. Кушхов, **М. М. А. Салех**, А. С. Узденова, М. Р. Тленкопачев, Л. А. Узденова // Сб. тр. Адыгской (Черкесской) Международной академии наук. – 2013. – Т. 15. – №2. – С. 129-135.

б) тезисы докладов

6. Кушхов, Х. Б. Исследование процесса электровосстановления ионов гадолиния на алюминиевом электроде в расплаве NaCl–KCl / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, А. М. Ф. Кахтан, **М. М. А. Салех**, Л. А. Узденова // Сборник научных трудов по материалам Междун. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Тамбов, 30 мая 2013 г. – Ч. 9. – С. 84-86.

7. Кушхов, Х. Б. Электровосстановление ионов гадолиния на алюминиевом электроде в расплаве NaCl–KCl–CsCl / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, **М. М. А. Салех**, А. М. Кахтан, Л. А. Узденова // Сборник научных трудов по материалам Междунар. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Тамбов, 30 мая 2013 г. – Ч. 9. – С. 86-88.
8. Кушхов, Х. Б. История исследования расплавленных галогенидных сред, содержащих ионы гадолиния / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, **М. М. А. Салех**, А. М. Кахтан, Л. А. Узденова // Изв. ЧГПИ. – 2011. – № 1 (5). – С. 231-238.
9. Kushkhov, Kh. B. Electrosynthesis of gadolinium borides in chloride melt / Kh. B. Kushkhov, A. S. Uzdenova, **M. M. A. Saleh**, A. M. Qahtan, L. A. Uzdenova // Тез. докл. XVI Рос. конф. по физ. химии и электрохимии распл. и твердых электролитов. Екатеринбург. – 2013. – Т. 1. – С. 185-187.
10. Kushkhov, Kh. B. Electroreduction of gadolinium ions in chloride melt / Kh. B. Kushkhov, A. S. Uzdenova, **M. M. A. Saleh**, A. M. Qahtan, L. A. Uzdenova // Тез. докл. XVI Рос. конф. по физ. химии и электрохимии распл. и твердых электролитов. Екатеринбург. – 2013. – Т. 1. – С. 188-190.
11. Кушхов, Х. Б. Исследование электровосстановления ионов гадолиния на различных электродах в расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 К / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, **М. М. А. Салех**, А. М. Кахтан, Л. А. Узденова // Тез докл. XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. – 2010. – Т. 2. – С. 145-148.
12. Кушхов, Х. Б. Исследование электрохимического восстановления ионов гадолиния на различных электродах в расплаве KCl–NaCl при 973 К / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, А. М. Кахтан, **М. М. А. Салех**, Л. А. Узденова // Тез. докл. XV Российской конференции по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. – 2010. – Т. 2. – С. 187-191.
13. Кушхов, Х. Б. Электрохимический синтез боридов гадолиния в галогенидных расплавах / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, А. М. Кахтан, **М. М. А. Салех**, М. Р. Козырева // Тез. докл. XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Нальчик. – 2010. – Т. 2. – С. 185-187.

14. Узденова, А. С. Высокотемпературный электрохимический синтез соединений гадолиния и бора в хлоридных расплавах / А. С. Узденова, **М. М. А. Салех** // Материалы междунаучной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2013». – Нальчик. – 2013. – Т. II. – С.255-259.
15. **Салех, М. М. А.** Электрохимическое поведение ионов гадолиния на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия / М. М. А. Салех, Л. А. Узденова // Материалы междунаучной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2013». – Нальчик. – 2013. – Т. II. – С. 232-235.

в) патенты

16. Пат. 2507314 Российская Федерация. Электролитический способ получения ультрадисперсного порошка гексаборида гадолиния / Кушхов, Х. Б. Узденова, А. С. Мукожева, Р. А. Виндижева, М. К. **Салех, М. М. А.**; Заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский гос. университет. № 2012147089/02; Заявл. 06.11.2012;Опубл. 20.02.2014. Бюл. № 5. – 5 С.
17. Пат. 2466217 Российская Федерация. Электролитический способ получения ультрадисперсного порошка гексаборида гадолиния / Кушхов Х. Б., Узденова, А. С. **Салех, М. М. А.** Узденова, Л. А.; Заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский гос. университет. № 2011120024/07; Заявл. 18.05.2011;Опубл. 10.11.2012.