

Статья 1.

ЭФФЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ СТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПЭВП

М.М. Мурзаканова[@], Т.А. Борукаев, А.Х. Шаов, А.К. Микитаев

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова
360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173; e-mail: m_m_murzakanova@mail.ru

Резюме

Получены новые эффективные антиоксиданты и системы стабилизаторов на их основе и различных известных стабилизаторов, которые позволяют повысить устойчивость ПЭВП к действию высоких температур. Показано, что азометинфенилмеламинные антиоксиданты и их комбинации с другими промышленными стабилизаторами по своим стабилизирующим свойствам не уступают аналогам, а композиты по своим механическим свойствам превосходят промышленные образцы.

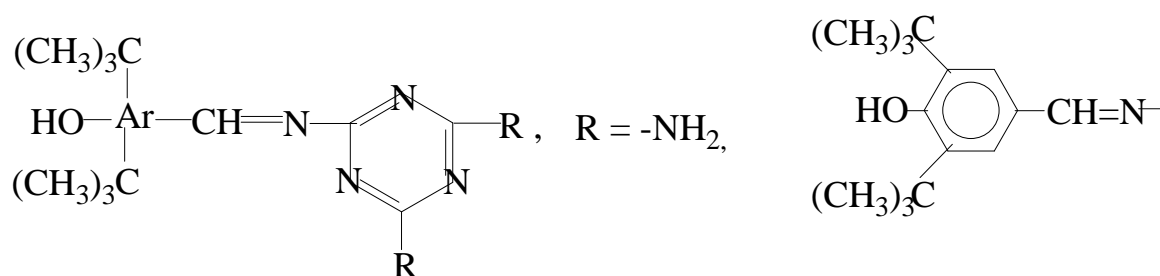
Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, стабилизация, модификация, свойства.

Длительный срок эффективной эксплуатации изделия является важнейшей задачей при модификации полимера. Под действием солнечного света, высокой температуры, кислорода воздуха в полимерных изделиях быстро начинают протекать процессы разложения, и накапливаются продукты деструкции. Для предотвращения деструкции используются различные добавки - антиоксиданты, термо- и фотостабилизаторы. Использование стабилизаторов позволяет получить долговечное светостойкое изделие, либо термостойкие материалы, перерабатываемые при высоких температурах (до 300°C) [1-3].

Следует отметить, что продлению срока службы полимерных материалов способствуют специально подобранные комплексы добавок, предназначенные для облегчения полимеров. В процессе переработки и эксплуатации полимерных изделий под действием температуры и светового облучения в материале накапливаются продукты разложения, отрицательно влияющие на свойства полимера. Специально подобранный комплекс антиокислительных, пластифицирующих и совмещающих добавок предотвращает термоокислительное старение полимеров, облегчает их переработку вследствие улучшения реологических характеристик расплава (повышения ПТР), увеличивает прочностные характеристики готовых изделий (их пластичность и стойкость к растрескиванию). Система, содержащая стабилизато-

ры, действующие по различным механизмам, используется для защиты полимеров от воздействия комплекса физических и химических разрушающих агентов. Кроме того смеси стабилизаторов становятся более сложными после химических преобразований их первоначальных структур, и тем самым активность комбинации стабилизаторов становится выше активности отдельных компонентов [4].

Настоящая работа посвящена исследованию термических и физико-механических характеристик полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 276, стабилизированного системами антиоксидантов. В качестве смесей антиоксидантов использовали ранее синтезированные нами азометинфенилмеламинные соединения различного химического строения [5] и их комбинации с другими промышленными стабилизаторами:



Полученные азометинфенилмеламинны и промышленные стабилизаторы вводили в ПЭВП диспергированием их в расплаве на стадии компаундирования. При этом концентрацию, полученных и промышленных стабилизаторов выбирали исходя из литературных данных [6] и результатов наших исследований [7].

Термостабильность расплавов исходного и стабилизированных образцов была оценена по изменению значений показателя текучести расплава (ПТР) в зависимости от длительности теплового старения материала в канале ИИРТа, при температуре 190 °С. Известно, что ПТР тонко реагирует на происходящие процессы (деструкция, структурирование) в расплавах полимеров [8]. В этом случае период термостабильности расплава полимера определяется отклонением значения ПТР от первоначального в процессе термостарения на $\pm 15\%$ и более:

$$E_{\text{тс}} = ((\text{ПТР}_{\text{т}} - \text{ПТР}_{\text{и}}) / \text{ПТР}_{\text{и}}) \times 100\%,$$

где $\text{ПТР}_{\text{и}}$ – исходное значение, а $\text{ПТР}_{\text{т}}$ – его текущее значение.

Условие $E_{\text{тс}} > 0$ соответствует деструктивным процессам, а $E_{\text{тс}} < 0$ – процессам структурирования. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, полученные антиоксиданты в комбинации с другими стабилизаторами, эффективно ингибируют термоокислительную деструкцию ПЭВП. При этом образцы полимера, содержащие только полученные нами азометинфенилмеламин-

ные антиоксиданты, сохраняют исходные значения ПТР длительное время, а нестабилизированный полимер разрушается после 5 мин выдержки в канале ИИРТа. В свою очередь значения ПТР полимеров, стабилизированных смесями стабили-

Таблица 1.

Термостабильность расплава исходного и стабилизированного ПЭВП в процессе термостарения при 190 °С

№	ОБРАЗЕЦ	ПТР _{исх} , г/10мин	ПТР/ _{ЕТ}			
			5 мин	10 мин	20 мин	30 мин
1.	ПЭВП (М-276)	0,71	0,88/24	1,05/48	1,37/93	1,17/65
2.	ПЭВП + 0,1% Ирганокс 1010	0,70	0,74/5,7	0,70/0	0,73/4,3	0,72/2,9
3.	ПЭВП + 0,10% трифенол	0,48	0,40/-16	0,41/-14	0,18/-62	0,37/-23
4.	ПЭВП + 0,15% трифенол	0,47	0,43/-8	0,47/0	0,43/-8	0,39/-17
5.	ПЭВП + 0,20% трифенол	0,39	0,37/-5	0,38/-3	0,47/20	0,37/-5
6.	ПЭВП + 0,10% бисфенол	0,50	0,55/10	0,53/6	0,48/-4	0,55/10
7.	ПЭВП + 0,15% бисфенол	0,52	0,53/1,9	0,51/-1,9	0,47/-9,6	0,43/-17,3
8.	ПЭВП + 0,20% бисфенол	0,50	0,38/-24	0,38/-24	0,36/-28	0,48/-4
9.	ПЭВП + 0,15% трифенол + 0,1% Fe/FeO + 0,1% циклогексилфосфоновая кислота	0,88	0,82/-6,8	0,75/-14,8	0,71/-19,3	0,55/-37,5
10.	ПЭВП + 0,15% трифенол + 0,1% Fe/FeO	0,56	0,52/-7,1	0,53/-5,4	0,34/-34,6	0,29/-44,2
11.	ПЭВП + 0,15% бисфенол + 0,1% Fe/FeO	0,57	0,51/-10,5	0,47/-17,5	0,28/-50,7	0,16/-72,0
12.	ПЭВП + 0,1% трифенол + 0,15% Иргадис-168	0,75	0,66/-12	0,65/-13	0,56/-25	0,57/-24

Примечание: ПТР измерен при 190 °С и нагрузке 2,16 кг.

заторов, в процессе термостарения снижаются. Такое изменение значений ПТР образцов, очевидно, связано со структурными изменениями в полимерной матрице, приводящие к снижению молекулярной подвижности.

Эффективность стабилизирующих свойств синтезированных веществ, а также в сочетании их с другими антиоксидантами подтверждают и результаты тестирования термостабильности исходного и стабилизированного ПЭВП при многократной переработке композитов из расплава. Тестирование эффективности систем стабилизаторов, на основе синтезированных и других известных антиоксидантов в качестве «стабилизатора переработки», оцениваемое изменением значений ПТР при многократной переработке из расплава, проводили на одношнековом экструдере. Результаты исследований приведены в таблице 2.

**Зависимость значений ПТР исходного и стабилизированного ПЭВП
от кратности экструдирования**

№	ОБРАЗЕЦ	ПТР _{исх} , г/10мин	ПТР/Е _{тс}		
			Кратность экструдирования, n		
			1	2	3
1.	ПЭВП нест.	0,71	0,26/-63,0	0,47/-34,0	0,38/-46,0
2.	ПЭВП + 0,1% Ирганокс 1010	0,70	0,68/-2,9	0,64/-8,6	0,67/-6,1
3.	ПЭВП + 0,10% трифенол	0,48	0,36/-25,0	0,51/6,0	0,51/6,0
4.	ПЭВП + 0,15% трифенол	0,47	0,53/12,8	0,50/6,0	0,44/-6,0
5.	ПЭВП + 0,20% трифенол	0,39	0,47/-17,0	0,58/48,0	0,47/-17,0
6.	ПЭВП + 0,10% бисфенол	0,50	0,56/12	0,54/8	0,59/18
7.	ПЭВП + 0,15% бисфенол	0,52	0,49/-5,8	0,54/3,8	0,54/3,8
8.	ПЭВП + 0,20% бисфенол	0,50	0,57/14	0,60/7,1	0,61/22
9.	ПЭВП + 0,15% трифенол + 0,1% Fe/FeO + + 0,1% циклогексилфосфоновая кислота	0,88	0,90/2	0,89/1,1	0,89/1,1
10.	ПЭВП + 0,15% трифенол + 0,1% Fe/FeO	0,56	0,52/-7,1	0,60/7,1	0,58/3,6
11.	ПЭВП + 0,15% бисфенол + 0,1% Fe/FeO	0,57	0,58/1,7	0,56/-3,4	0,57/0
12.	ПЭВП + 0,1% трифенол + + 0,15 % Иргафос-168	0,75	0,64/-14,7	0,60/-20,0	0,67/-10,7

Как видно из таблицы, использованные в работе антиоксиданты и системы стабилизаторов, являются достаточно эффективными. Образцы ПЭВП, содержащие полученные нами стабилизаторы, а также смеси антиоксидантов выдерживают трехкратную переработку, тогда как исходный, нестабилизированный полимер после однократной переработки структурируется - (очевидно, сшивается). Следовательно, совместное применение синтезированных антиоксидантов с другими известными стабилизаторами позволяет значительно повысить индукционный период окисления ПЭВП в процессе его переработки из расплава.

Одним из ускоренных и информативных методов, который позволяет провести сравнительную оценку термических свойств, стабилизированных и нестабилизированных полимеров, является термогравиметрический анализ (ТГА) в неизотермических условиях [9]. Термостойкость исходного и стабилизированных образцов на основе ПЭВП оценивали по температуре 2-, 5-, 10- и 50%-ной потери массы на воздухе, определенной

с помощью дериватографа Q-1500 фирмы «МОМ» (Венгрия). Сравнительные данные ТГА приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты ТГА исходного и стабилизированного ПЭВП.

№ П/П	ОБРАЗЕЦ	ТЕМПЕРАТУРА ПОТЕРИ МАССЫ НА ВОЗДУХЕ, °С			
		2%	5%	10%	50%
1.	ПЭВП нестаб .	235	310	370	410
2.	ПЭВП + 0,1% Ирганокс-1010	300	355	400	420
3.	ПЭВП + 0,10% трифенол	250	315	372	415
4.	ПЭВП + 0,15% трифенол	255	330	375	420
5.	ПЭВП + 0,20% трифенол	268	380	400	428
6.	ПЭВП +0,10% бисфенол	263	300	345	426
7.	ПЭВП +0,15% бисфенол	280	300	351	430
8.	ПЭВП +0,20% бисфенол	275	300	356	425
9.	ПЭВП + 0,15% трифенол + 0,1% Fe/FeO	331	395	405	456

Сравнительный анализ результатов ТГА исходного и стабилизированных образцов на основе ПЭВП показал эффективность полученных нами соединений в качестве ингибитора термоокислительной деструкции. Как видно из таблицы 3, практически до содержания 0,2% азометинфенилмеламинных антиоксидантов наблюдается повышение термостойкости ПЭВП, убыль массы для нестабилизированного ПЭВП происходит с большей скоростью и при меньших температурах, чем для стабилизированных образцов. Причем, образец, содержащий систему стабилизаторов более термостоек и даже по своим показателям, превосходит промышленный стабилизатор Ирганокс -1010. Все это позволяет говорить, о том, что азометинфенилмеламинные антиоксиданты и их комбинации с другими стабилизаторами являются достаточно эффективными ингибиторами термоокислительной деструкции при высоких температурах.

Следует отметить, что введение в полимеры различных добавок, как правило, приводит к изменению их основных физико-механических характеристик. Представляло интерес исследовать влияние систем антиоксидантов на физико-механические свойства полимера. В связи с этим в работе для оценки влияния добавок - антиоксидантов на физико-механические свойства ПЭВП были исследованы твердость по Шору (шкала D) и ударная вязкость по Изоду (A_p). Образцы для испытаний готовили на литьевой машине Politest фирмы «Ray-

Ran» при температуре материального цилиндра 200 °С, температуре формы 60 °С и давлении записания 8 атм. Результаты измерений приведены в таблице 4.

Измерение твердости по Шору шкала D проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand. Для этого использовались образцы цилиндрической формы диаметром 40 мм и высотой 5 мм. Проводилось измерение максимальной твердости и твердости после прохождения процесса релаксации (табл. 4).

Как видно из таблицы, введение азометинфенилмеламинных антиоксидантов и их комбинации с другими стабилизаторами в ПЭВП приводят к увеличению твердости исходного полимера на 2-4 %. Это связано с тем, что антиоксиданты, очевидно, в первую очередь располагаются в свободных местах полимерной матрицы, а затем, выполняя роль зародышеобразователей, увеличивают число центров кристаллизации, способствуя образованию мелкокристаллической сферолитной структуры. В свою очередь это приводит к повышению твердости композитов [10-11].

Эти надмолекулярные преобразования полимерной матрицы приведут в свою очередь к изменению механических свойств материала, в частности ударной вязкости A_p . Ударную вязкость определяли по ГОСТ 19109-84 на маятниковом копре фирмы Gotch (Китай). Значения ударной вязкости стабилизированного полимера выше по сравнению с исходным на 8-38%. При этом образцы, содержащие системы стабилизаторов показали более высокие значения ударной вязкости. Видимо, это обусловлено структурными изменениями, которые происходят в исходном полимере при введении полученных нами антиоксидантов и других стабилизаторов, которые работают комплексно, дополняя друг друга. В частности молекулы антиоксидантов, занимая свободные объемы аморфной фазы полимера – ПЭВП, увеличивают диссипативные возможности полимерной матрицы к ударным нагрузкам [12].

Таблица 4

Физико-механические свойства исходного и стабилизированного ПЭВП.

№	ОБРАЗЦЫ	твердость по Шору, D		A_p ,* КДж/м ²
		1 сек	15 сек	
1.	ПЭВП нест.	67	58	21,1
2	ПЭВП + 0,1% Ирганокс -1010	68	59	29,0
3.	ПЭВП +0,10% трифенол	70	60	29,8
4.	ПЭВП +0,15% трифенол	77	60	27,6
5.	ПЭВП +0,20% трифенол	71	60	29,1

6.	ПЭВП +0,10% бисфенол	68	60	24,7
7.	ПЭВП +0,15% бисфенол	70	62	26,0
8.	ПЭВП +0,20% бисфенол	72	60	25,2
9.	ПЭВП + 0,15% трифенол + 0,1% Fe/FeO + + 0,1% циклогексил-фосфоновая кислота	75	59	17,0
10.	ПЭВП + 0,15% трифенол + + 0,1% Fe/FeO	70	59	22,8
11.	ПЭВП + 0,15% бисфенол + + 0,1% Fe/FeO	69	59	36,6
12.	ПЭВП + 0,1% трифенол + + 0,15 % Иргифос-168	70	60	32,6

*образцы испытаны с надрезом 0,5 мм

Таким образом, получены новые эффективные антиоксиданты и системы стабилизаторов на их основе и различных известных стабилизаторов, которые позволяют повысить устойчивость ПЭВП к действию высоких температур. Проведенный комплекс физико-химических исследований, стабилизированного ПЭВП показал, что полученные антиоксиданты и их комбинации с другими промышленными стабилизаторами по своим стабилизирующим свойствам не уступают аналогам, а композиты по своим механическим свойствам превосходят промышленные образцы.

Литература

1. Распопов Л.Н., Белов Г.П. // Пласт. массы. 2008. №5. С. 13.
2. Бекназаров Х.С., Джалимов А.Т., Султанов А.С. // Пласт. массы. 2007. №4. С. 39.
3. Муха Ю.Б. // Пласт. массы. 2007. №1. С. 15.
4. Pospisil Jan, Nespurek Stanislav. // Abstr. Mater. Res. Soc. Fall Meet., Boston, Mass. 1995. P. 10.
5. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. // Материаловедение. 2010. № 8. С. 40.
6. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. – М.: Мир, 1988. – 246 с.
7. Мурзаканова М.М., Залова Т.В., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. // Пласт. массы. 2010. № 8. С. 3.
8. Калинин Э.Л., Соковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 284 с.
9. Уэндланд У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
10. Н. Hanim, R. Zarina, M.Y. Ahmad Fuad, Z.A. Mohd. Ishak and Azman Hassan. // Malaysian Polymer Journal (MPJ). 2008. V.3. № 12. P. 38-49.

11. Chan C.M., Wu J.S., Li J.X. // Cheung YK Polymer. 2002. V.43. №10. P. 2981-2992.
12. K. Prashatha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, M. Claes, G. Dupin, P. Krawczak. /EXPREX Polimer Letters. 2008. V.2. №10.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках выполнения государственного контракта №.16.552.11.7045.

Мурзаканова М.М. _____

Борукаев Т.А. _____

Шаов А.Х. _____

Микитаев А.К. _____

Статья 2.

УДК 541.135.3

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ 823 К

Х.Б. Кушков, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева¹, М.Р. Тленкопачев, А.Х. Абазова

Проведено исследование электровосстановления ионов церия на фоне эвтектического $KCl-NaCl-CsCl$ расплава при 823 К. Показано, что электровыделение металлического церия из галогенидных комплексов происходит при потенциалах положительнее потенциалов разложения расплавов галогенидов щелочных металлов и является первичным электрохимическим процессом. Установлен характер электродного процесса при электровосстановлении ионов церия на фоне эвтектического расплава $KCl-NaCl-CsCl$.

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) входят в состав многих современных материалов, используемых в мобильных телефонах, компьютерах, телевизорах и т.д. РЗМ относятся к стратегическим материалам.

В современной технике широко используют способность церия улучшать свойства сплавов на основе железа, магния, кобальта, меди и др. Среди новых способов получения таких соединений весьма перспективным является электрохимический метод. Для осмысленного использования электрохимических технологий важно понять природу процессов, протекающих в солевых расплавах и на электродах. Вследствие этого существует острая необходимость тщательного и целенаправленного изучения электрохимического поведения РЗМ и их соединений в расплавленных галогенидах щелочных металлов.

В литературе имеется ограниченное число публикаций по высокотемпературной химии и электрохимии церия, которые свидетельствуют о том, что в расплавленных галогенидных системах имеет место комплексообразование, которое оказывает влияние на равновесные электрохимические свойства (электродные потенциалы) и неравновесные (перенос заряда) процессы [1-6].

¹ karashaeva@mail.ru

В настоящей работе приводятся результаты исследования характера электродного процесса при электровосстановлении ионов церия на фоне эвтектического расплава $KCl-NaCl-CsCl$ при $T=823$ К на серебряном электроде.

Методы исследования и методика эксперимента

Исследование электрохимического поведения ионов церия проводилось методом циклической и линейной вольтамперометрии при стационарном и нестационарном режимах поляризации в трехэлектродной ячейке. Вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса *Autolab PGST 30*. Мы оценили значение IR -омического падения в электролите при нестационарных режимах поляризации. Удельная электропроводность расплава хлоридов калия, натрия и цезия порядка $0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$. При максимальном расстоянии $0,5$ см между электродом сравнения и рабочим электродом и тока 10 мА при скорости 10 В/с омическое падение составляет не более $10-15$ мВ. Кроме того, электрохимический комплекс *Autolab PGST 30* позволяет произвести съемку вольтамперных кривых с учетом IR -компенсации.

Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения был использован платиновый электрод, скрученный в спираль, площадь которого более чем на порядок превышал площадь катода. Такой электрод сравнения мы вынуждены были использовать для того, чтобы избежать применения кислородсодержащих мембран. Ион церия вводился в расплав в виде безводного хлорида церия, который был осушен с помощью тетрахлорида углерода по специальной методике [7]. Во избежание образования оксихлоридов эксперименты проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона в герметичной ячейке. В качестве исходных солей брались хлориды калия, натрия и цезия квалификации “ч.д.а.”, перекристаллизованные и тщательно осушенные в процессе вакуумирования при ступенчатом нагревании до $573-620$ К. До эксперимента хлориды сплавлялись в необходимой пропорции в атмосфере высокочистого аргона.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы, снятые в эвтектическом расплаве $KCl-NaCl-CsCl$ при $T=823$ К на серебряном электроде при последовательном добавлении трихлорида церия. Кривая 1 на этом рисунке представляет собой вольтамперограмму эвтектического расплава $KCl-NaCl-CsCl$. Отсутствие каких-либо волн на ней и низ-

кий остаточный ток при относительно высоких отрицательных потенциалах позволяет нам сделать заключение о чистоте фонового электролита.

При добавлении в эвтектический расплав трихлорида церия $\sim 1,1 \times 10^{-4}$ моль/см³ (кривая 2) при потенциалах $-(2,2-2,3)$ В на вольтамперной зависимости появляется хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов церия относительно квазиобратимого платинового электрода сравнения. С увеличением концентрации трихлорида церия наблюдается смещение волны восстановления в более положительную область потенциалов, вследствие чего предельный ток и ток пика проявляются еще ярче.

За основной волной наблюдается слабо выраженная волна на катодной ветви, которая более четко проявляется на анодной ветви. Мы предполагаем, что это волна восстановления щелочного металла на предварительно выделившемся церии (рис. 2). Такие более ярко выраженные волны наблюдались в наших работах [8, 9] при электровосстановлении ионов гадолиния, лантана, празеодима. Сравнение этих волн для различных редкоземельных металлов показывает, что церий менее активен по отношению к щелочным металлам.

Циклические вольтамперограммы расплава $KCl-NaCl-CsCl-CeCl_3$, полученные на серебряном электроде при различных потенциалах возврата, приведены на рис. 3 (а, б). Скорость поляризации менялась от 0,02 В/с до 10,0 В/с, т.е. соответствовала как стационарному, так и нестационарному режимам поляризации. Увеличение скорости поляризации приводит к росту волны восстановления ионов церия, а также к смещению потенциала пика и полупика в область более отрицательных значений. Следует отметить, что во всем интервале скоростей поляризации, как на катодных, так и на анодных ветвях наблюдается только одна волна восстановления ионов церия и окисления продукта катодной волны.

Для выяснения характера электродного процесса при электровосстановлении ионов церия в хлоридном расплаве нами были проанализированы вольтамперные зависимости, полученные на серебряном электроде, по общеизвестным диагностическим критериям [10]. Для этого был проведен расчет тока, потенциалов пика и полупика, полуширины пика при различных концентрациях $CeCl_3$ и скоростях поляризации. Эти данные представлены в таблице.

На рис. 4 представлены зависимости тока электровосстановления ионов церия от концентрации трихлорида церия на серебряном электроде в хлоридном расплаве, из которых видно, что наблюдается прямо пропорциональная зависимость роста тока с увеличением концентрации трихлорида церия. Значение отношения $\frac{i_d}{nFC} = (1,2 \div 1,7) \times 10^{-3}$ см/с, характеризующего способ доставки электрохимически активных частиц к поверхности электрода, соизмерима с величиной диффузионной константы χ . Анализ стационарных вольтамперных

кривых по уравнению Гейровского-Ильковича $E = E_{\frac{1}{2}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_p - i}$ дает число электронов, равное 3. Эти данные свидетельствуют о диффузионном контроле электровосстановления ионов церия при стационарных режимах поляризации.

Таблица

Электрохимические параметры электровосстановления $CeCl_3$ в расплаве $NaCl-KCl-CsCl$ на серебряном электроде при $T = 823 K$

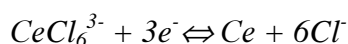
$V, B/c$	$V^{1/2} (B/c)^{1/2}$	$i_p, A/cm^2$	$\frac{i_p/V^{1/2}}{Ac^{1/2}} \frac{1}{B^{1/2} cm^2}$	$-E, B$	$-E_{p/2}, B$	$\Delta E, B$	$n(\alpha n_\alpha)$
$C_1 (CeCl_3) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$							
0,05	0,2236	0,009	0,0402	2,211	2,151	0,060	2,70
0,1	0,3162	0,013	0,0411	2,124	2,069	0,055	2,97
0,2	0,4472	0,018	0,0402	2,191	2,134	0,057	2,86
0,5	0,7071	0,028	0,0395	2,214	2,152	0,062	2,63
1,0	1,0	0,039	0,039	2,224	2,152	0,072	2,27
2,0	1,414	0,055	0,0388	2,253	2,170	0,083	1,97
5,0	2,236	0,087	0,0389	2,286	2,195	0,091	1,79
10,0	3,162	0,123	0,039	2,307	2,197	0,110	1,48

Анализ полуширин пиков по диагностическим критериям Рэнделса-Шевчика:

$E_{p/2} - E_p = 2,20 \frac{RT}{nF}$ дает число электронов $n = 3$ [10] при скоростях поляризации 0,02–0,2

В/с. При дальнейшем увеличении скорости поляризации соотношение $i_p/V^{1/2}$ уменьшается и при $v > 1,0$ В/с стремится к постоянному значению. Это свидетельствует о переходе к необратимому характеру стадии переноса заряда (рис. 5).

Используя данные о строении хлоридных комплексов церия в хлоридных расплавах [11], на основании которых церий существует в расплаве в виде комплекса $CeCl_6^{3-}$ процесс электровосстановления можно представить так:



Нами рассчитывалось значение коэффициента диффузии ионов церия $CeCl_6^{3-}$ при температуре 823 К в хлоридном расплаве. Для расчета коэффициента диффузии использовалось уравнение Рэнделса-Шевчика для случая электродного процесса, контролируемого скоростью массопереноса:

$$I_p = 0,4463F^{3/2}n^{3/2}CAD^{1/2}R^{-1/2}T^{-1/2}V^{1/2}$$

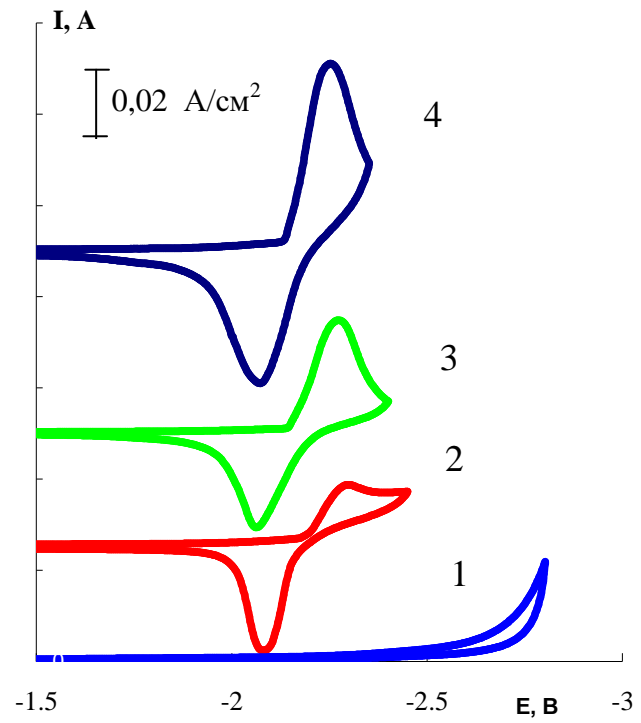
где I_p – ток катодного пика (А), C – концентрация исследуемого иона (моль/см³), A – площадь катода (см²), D – коэффициент диффузии (см²/с), V – скорость поляризации (В/с), F – число Фарадея (96500 Кл), R – газовая постоянная (8,314 Дж/град×моль). Расчет производили из значений соотношения $\frac{i_p}{V^{1/2}}$ (рис. 5) при скоростях поляризации 0,02÷0,1 В/с, когда электродный процесс контролируется только диффузионной стадией. Значение коэффициента диффузии ионов церия $CeCl_6^{3-}$ равно $(0,62 \pm 1,0) \times 10^{-5}$ см²/с.

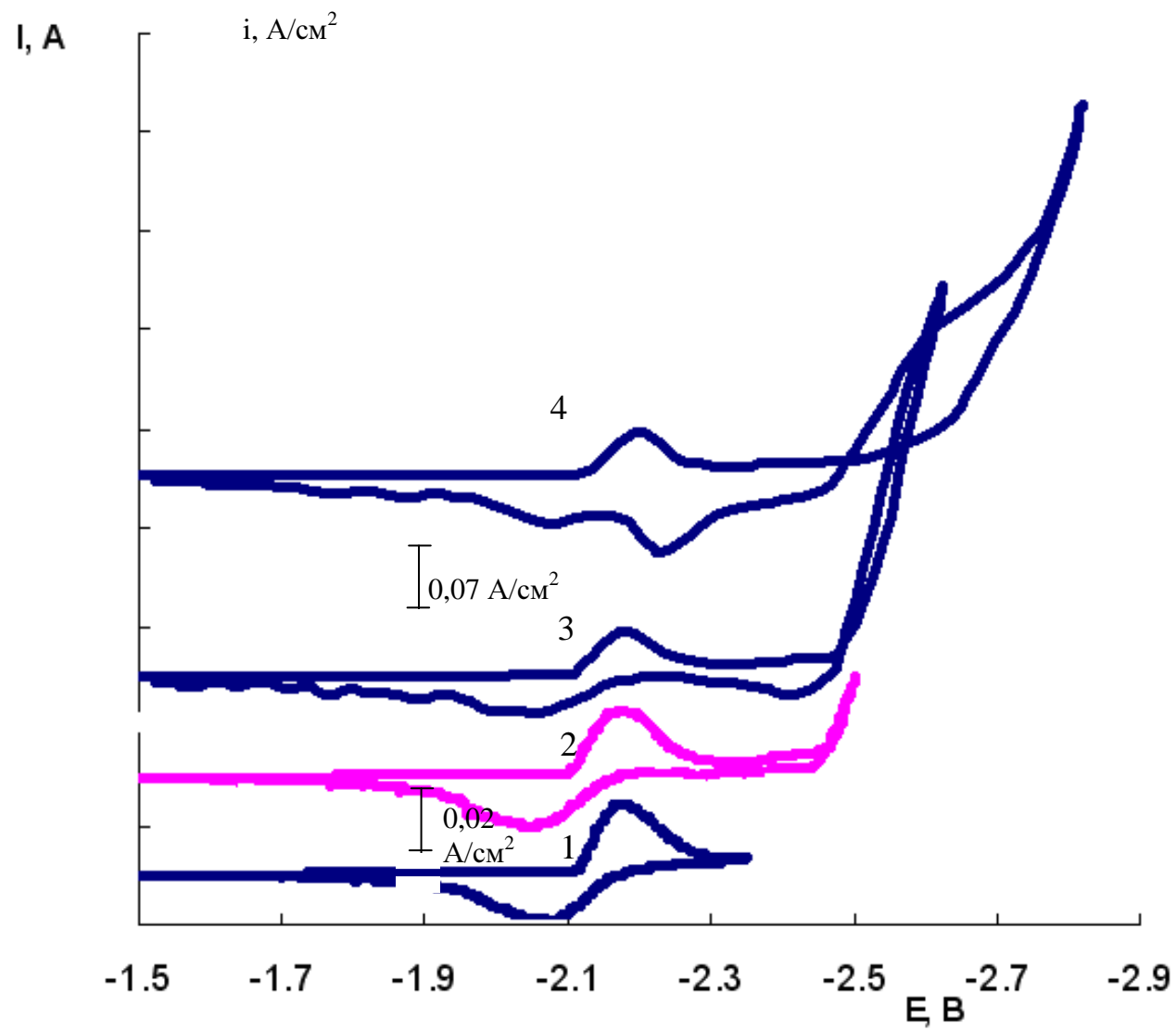
Расчет гетерогенной константы скорости $k_{\text{н}}^0$ производили по уравнению [10] из зависимости $E_p = f(\lg V)$ (рис. б). Значения гетерогенной константы скорости $k_{\text{н}}^0$ при потенциале электрода сравнения составляют порядка $(1,8 \div 2,0) \times 10^{-18}$ см/с.

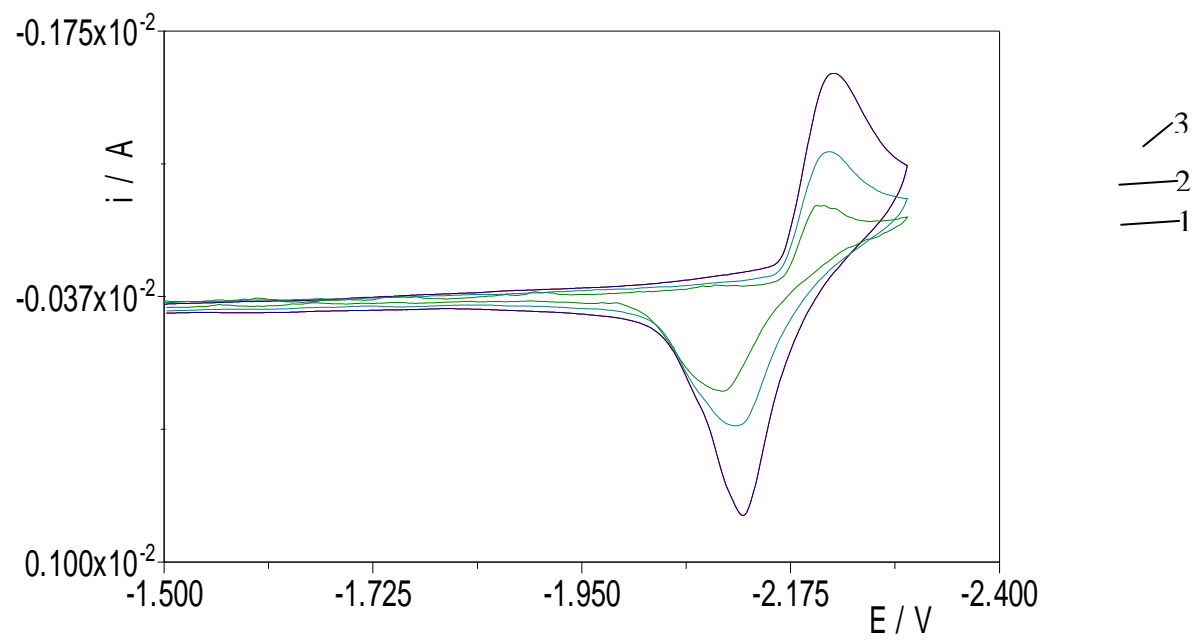
Выводы

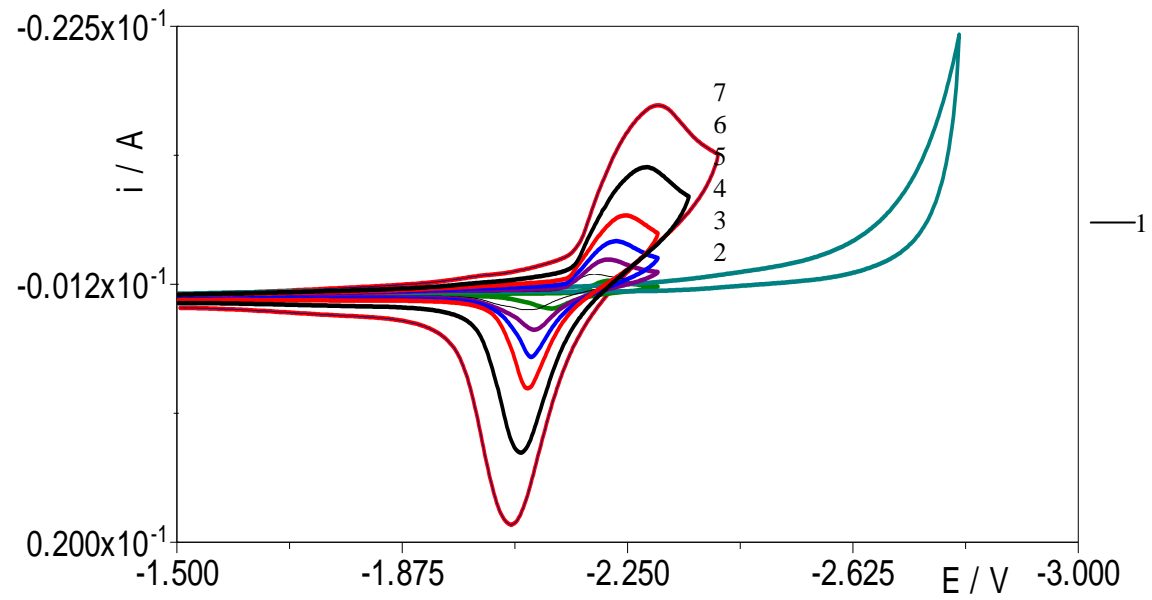
Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что процесс электровосстановления хлоридных комплексов церия на серебряном электроде в эвтектическом расплаве $KCl - NaCl - CsCl$ при стационарных и нестационарных режимах поляризации до $V \leq 0,1$ В/с лимитируется стадией диффузионной доставки, а при более высоких скоростях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда.

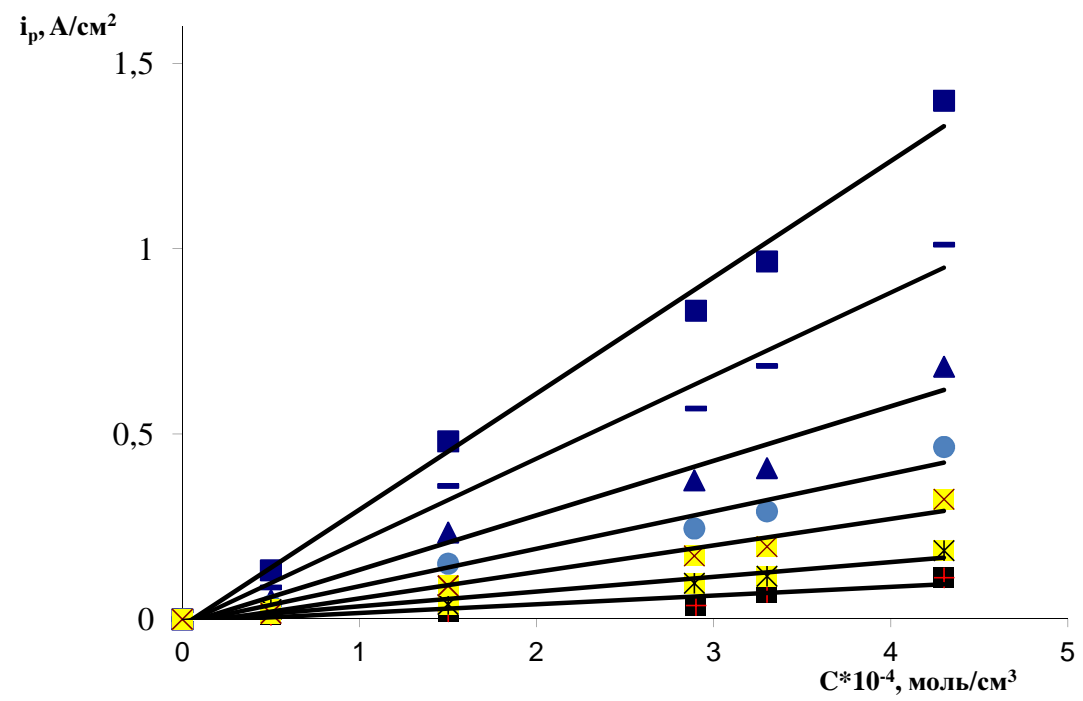
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Номер госконтракта №16.552.11.7045.











7

6

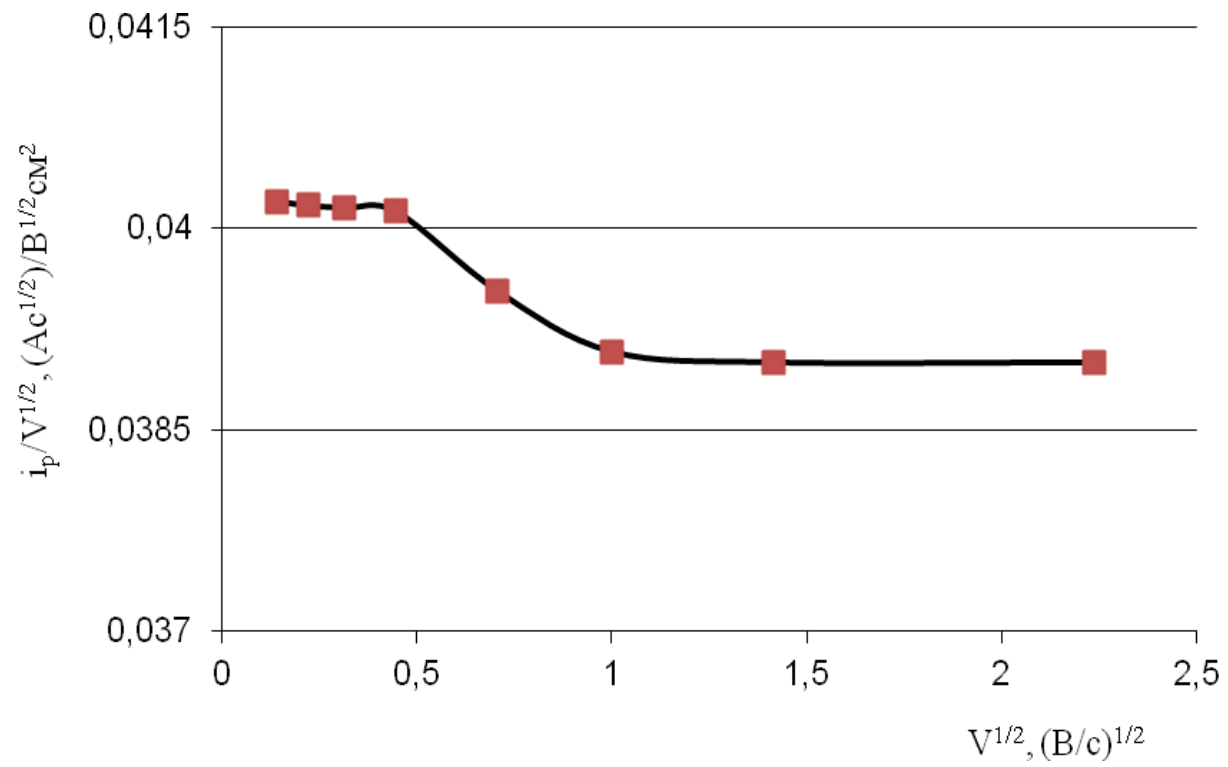
5

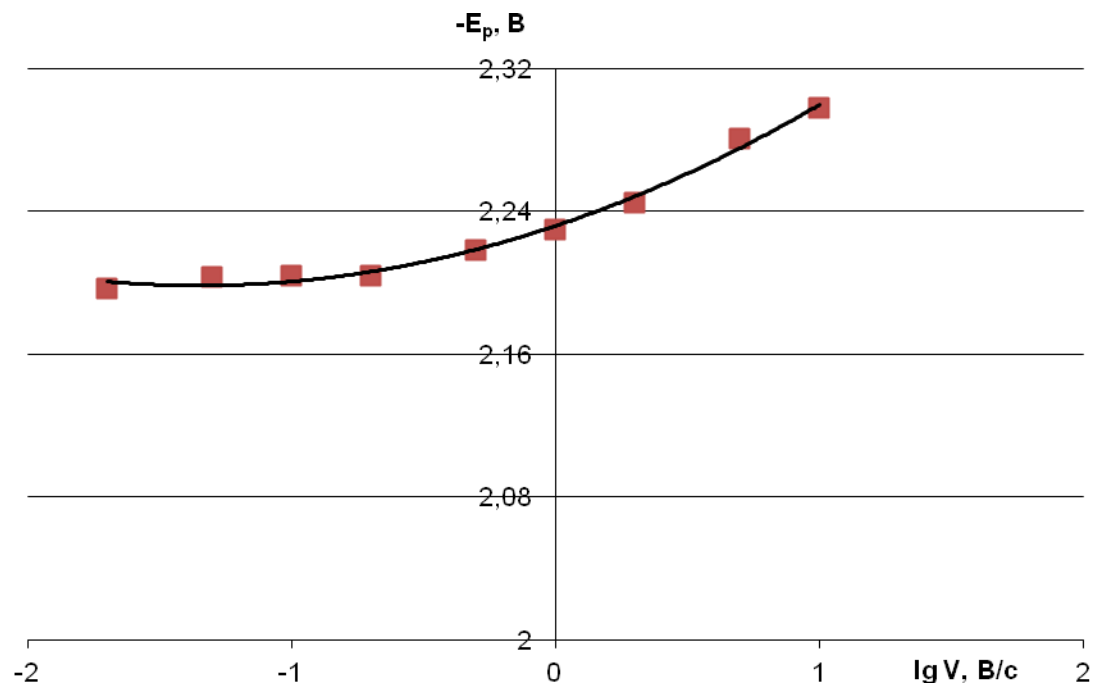
4

3

2

1





Подписи к рисункам статьи
Электровосстановление ионов церия на серебряном электроде в хлоридном расплаве при 823 К

*Х.Б. Куишов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Р. Тленкопачев,
А.Х. Абазова*

Рис.1. Циклические вольтамперограммы расплава $KCl-NaCl-CsCl-CeCl_3$, полученные на серебряном электроде при последовательном добавлении $CeCl_3$, $C(CeCl_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см³: 1 – фоновый электролит $KCl-NaCl-CsCl$; 2 – 0,5; 3 – 3,3; 4 – 4,3. $T = 823$ К. $V = 0,5$ В/с. $S = 0,128$ см²

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплава $KCl-NaCl-CsCl$ на серебряном электроде при различных потенциалах возврата $-E$, В: 1 – 2,4; 2 – 2,5; 3 – 2,6; 4 – 2,8. $V = 0,5$ В/с. $C(CeCl_3) = 4,3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. $T = 823$ К, $S = 0,128$ см²

Рис. 3. Циклические вольтамперограммы расплава $KCl-NaCl-CsCl-CeCl_3$ на серебряном электроде при различных скоростях поляризации, В/с;
a – 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1.
б – 1 – фон; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 2,0; 7 – 5,0.
 $C(CeCl_3) = 2,89 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 823$ К, $S = 0,128$ см²;

Рис. 4. Зависимость тока пика процесса электровосстановления $CeCl_3$ в эвтектическом расплаве $KCl-NaCl-CsCl$ от концентрации $CeCl_3$ на серебряном электроде: скорость поляризации, В/с: 1–0,1; 2–0,2; 3–0,5; 4–1,0; 5–2,0; 6–5,0; 7–10,0 .

Рис. 5. Зависимость соотношения $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ для процесса электровосстановления $CeCl_3$ в расплаве $NaCl-KCl-CsCl$. $T=823$ К. $S=0,128$ см². $C(CeCl_3)=1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³

Рис. 6. Зависимость $-E_p$ от lgV для процесса электровосстановления трихлорида церия в расплаве $NaCl-KCl-CsCl$. $T=823$ К. Концентрация $CeCl_3=2,89 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Литература

1. Singh S., Pappachan A. L., Gadiyar H. S. // J. Less-Common Metals. 1986. P. 307
2. Mellors G. W., Senderoff S. // J. Phys. Chem. 1960, V. 64, № 3, P. 608
3. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rucierz L., Szczepaniak W. // Journal of Alloys and Compounds. 1996. Volume 235, Issue 2. P.176
4. Смирнов М. В., Лбов В. С. // Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР. Свердловск. 1966. вып.9. с.37
5. Ковалевский А. В., Шишалов В. И. // В кн. Высокотемп. физ. химия и электрохимия. – Свердловск. 1985. с. 54
6. Ковалевский А. В., Козловских С. Л., Шишалов В. И., Ничков И. Ф. // VI Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты. 1989. с. 23

7. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. – В кн.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1967. вып. 16. с. 124
8. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Виндижева М.К. // Украинский химический журнал. 2000. Т.66. № 5. с.49
9. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Виндижева М.К. // Украинский химический журнал. 2001 Т.66. № 7. с. 54
10. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. С. 552
11. Nicholson R.S., Shain J. // Anal. Chem. 1965. V.37. № 2. p.179

Статья 3.

Бузько Изучение структуры и устойчивости хлорокомплексов Рu

Статья 4.

Бузько Изучение структуры и устойчивости комплексов AsF_5

Статья 5.

Хаширова ... Слоистосиликатные нанокompозиты.....

Статья 6.

Виндижева Поливинилхлоридный пластикат

Статья 7.

УДК 544.65; 546.261

СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ВОЛЬФРАМА И КРЕМНИЯ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

adamokovam1@yahoo.com

Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения силицидов металлов IV-VI групп продиктован возможностью их использования для нужд современной техники.

Данная работа посвящена электрохимическому синтезу силицида вольфрама.

В работе представлено исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и кремния в хлоридно-оксидных расплавах, а также результаты электрохимический синтез силицида вольфрама в хлоридно-оксидных расплавах.

Для исследования механизма электровосстановления ионов вольфрама и кремния, а также для анализа катодных продуктов были использованы следующие методы исследования - циклическая вольтамперометрия, рентгенофазовый и рентгенфлуоресцентный метод анализа.

Ключевые слова: силицид вольфрама, электровосстановление, ионные расплавы, тугоплавкие соединения.

Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения силицидов металлов IV-VI групп продиктован возможностью их использования для нужд современной техники [1, 2]. Сравнительный анализ существующих методов синтеза металлоподобных тугоплавких соединений показал, что одним из весьма перспективных является высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в ионных расплавах [3, 4]. В основе ВЭС металлоподобных тугоплавких соединений лежат многоэлектронные процессы электровыделения металлов и неметаллов из ионных расплавов.

В области электрохимии тугоплавких металлов [5-7] и высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов металлов IV-VI групп [8, 9] в ионных расплавах имеется не большое число работ, посвященных данной проблематике. Анализ наиболее интересных работ (до 1990-х годов XX в.), условия получения синтезируе-

мых соединений наиболее полно представлены в следующих работах [8, 9].

Термодинамический анализ и вольтамперометрические измерения показали, что ВЭС силицидов металлов VI группы можно осуществить только в кинетическом режиме, когда сначала выделяется более электроположительный компонент (W), а затем на его поверхности выделяется второй компонент (Si). Реакционная диффузия приводит к образованию различных по составу силицидов, вплоть до высших WSi_2 .

Цель исследования: электрохимический синтез силицида вольфрама в хлоридно-оксидных расплавах.

В данной работе приводятся результаты по разработке процесса электрохимического синтеза силицида вольфрама, в частности, результаты по:

1. Исследованию механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и кремния в хлоридно-оксидных расплавах.
2. Проведению электрохимического синтеза силицида вольфрама в хлоридно-оксидных расплавах.

Методы исследований и методика проведения эксперимента

Механизм совместного электровосстановления ионов вольфрама и кремния, а также электрохимического синтеза силицида вольфрама исследовали с помощью комплекса современных электрохимических методов исследования и анализа, полученных продуктов электролиза: метод циклической вольтамперометрии, потенциостатический и гальваностатический электролиз, рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов электролиза, рентгенофлуоресцентный элементный анализ.

Результаты исследования

Изучение электрохимического поведения $NaCl - KCl - CsCl - Na_3WO_3F_3 - Na_2SiF_6$ проводилось на платиновом катоде при температуре 550 °С.

На рис.1 приведены вольтамперные зависимости расплава $NaCl - KCl - CsCl - Na_3WO_3F_3 - Na_2SiF_6$ полученные на платиновых электродах.

Как видно из вольтамперных кривых при наличии в фоновом расплаве только фтороксивольфрамат- ионов на катодной части наблюдаются два пика, соответствующие электроактивным частицам: $WO_2F_4^{2-}$ и WOF_6^{2-} (кривая 2, рис. 1). Добавление фторсиликат- ионов приводит к смещению равновесия в сторону образования фтороксивольфрамат-иона WOF_6^{2-} с потенциалом электровосстановления (-1,2 В относительно платино-кислородного электрода сравнения, кривые 3, 4, рис. 1).

При поляризации до потенциала электровосстановления кремния можно заметить

появления пика восстановления кремния при потенциале -2,3 В относительно платино-кислородного электрода сравнения (кривая 3, рис. 2).

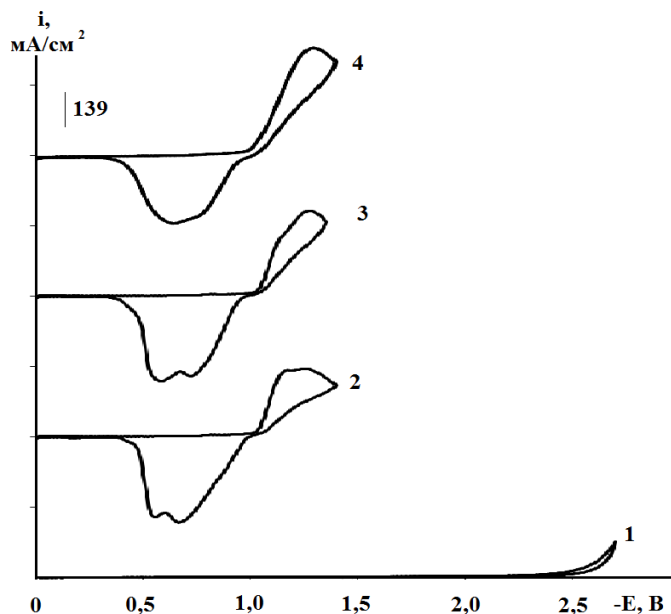


Рис.1. Вольтамперограммы расплава KCl – NaCl - CsCl (кривые 1-4), содержащего $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и K_2SiF_6 . 1 – фон KCl – NaCl - CsCl, 2 – $\text{C}(\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3)$, $\text{моль/см}^3 = 3,0 \cdot 10^{-4}$, 3 – $\text{C}(\text{K}_2\text{SiF}_6)$, $\text{моль/см}^3 = 4,0 \cdot 10^{-5}$, 4 – $\text{C}(\text{K}_2\text{SiF}_6)$, $\text{моль/см}^3 = 8,0 \cdot 10^{-5}$, 5- $\text{C}(\text{K}_2\text{SiF}_6)$, $\text{моль/см}^3 = 10,0 \cdot 10^{-5}$. Скорость поляризации $\nu = 0,1$ В/с. Температура $T = 550^\circ \text{C}$. Катод – Pt, Электрод сравнения Pt/O.

Разница между пиками электровосстановления фтороксивольфрамат иона и фтор-силикат-иона составляет 1,1 В (Рис.2. пики А и В). Следовательно, совместного электровосстановления ионов вольфрама и кремния при низких плотностях тока не должно происходить.

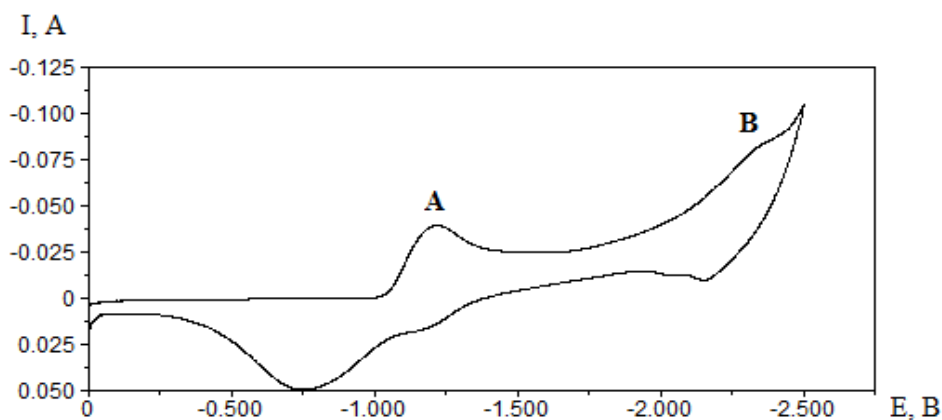


Рис.2. Вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl– $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ – K_2SiF_6 . Фоновый электролит эвтектика KCl–NaCl–CsCl; $\text{C}(\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3) = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 , $\text{C}(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см^3 . Скорость поляризации $\nu = 0,1$ В/с. Температура $T = 550^\circ \text{C}$. Индикатор-

ный электрод – Pt, Площадь поверхности индикаторного электрода =0,153 см², Электрод сравнения Pt/O.

Для получения соединений вольфрама и кремния электролизом из данного расплава необходимо увеличить плотность катодного тока (Рис. 3.).

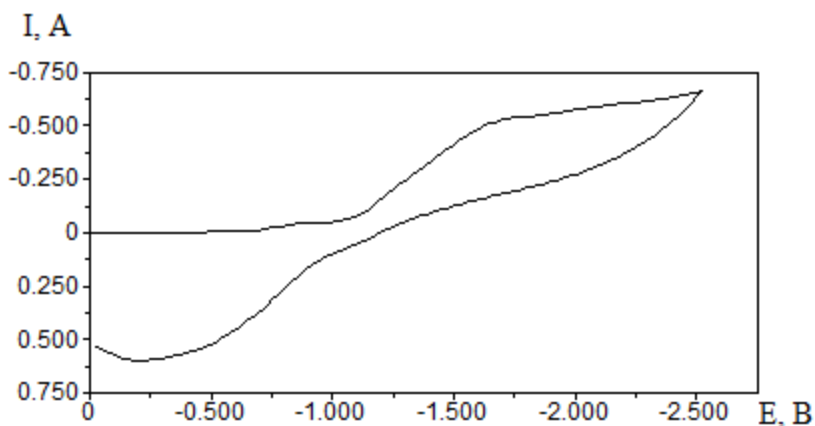


Рис.3. Вольтамперограмма расплава KCl-NaCl-CsCl-Na₃WO₃F₃-K₂SiF₆. Фоновый электролит эвтектика KCl-NaCl-CsCl; C (Na₃WO₃F₃) = 4,0·10⁻⁴ моль/см³, C(K₂SiF₆) = 1,2·10⁻⁴ моль/см³. Скорость поляризации v = 50,0 В/с. Температура T = 550° С. Индикаторный электрод – Pt, Площадь поверхности индикаторного электрода =0,190 см², Электрод сравнения Pt/O.

На рис. 4 и 5 приведены результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа катодных осадков, полученных электролизом NaCl-KCl-CsCl-Na₃WO₃F₃-Na₂SiF₆ при температуре 550 °С.

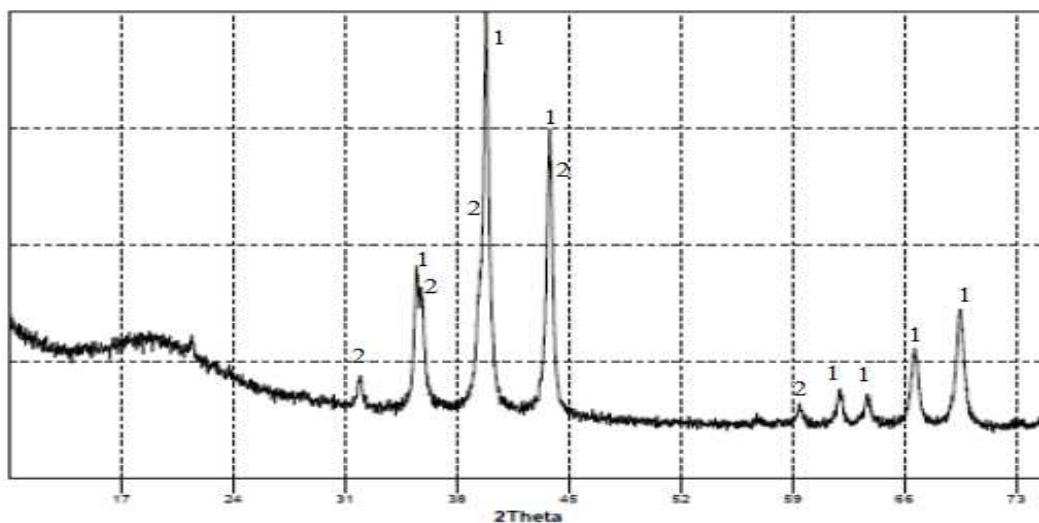


Рис. 4. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3 - \text{Na}_2\text{SiF}_6$; при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$. Анод – стеклоуглерод, $S = 8,7\text{ A/cm}^2$. 1-стандартные линии W; 2- стандартные линии WSi_2 .

Результаты проведенного исследования продуктов электролиза показали наличие фаз WSi_2 и W.

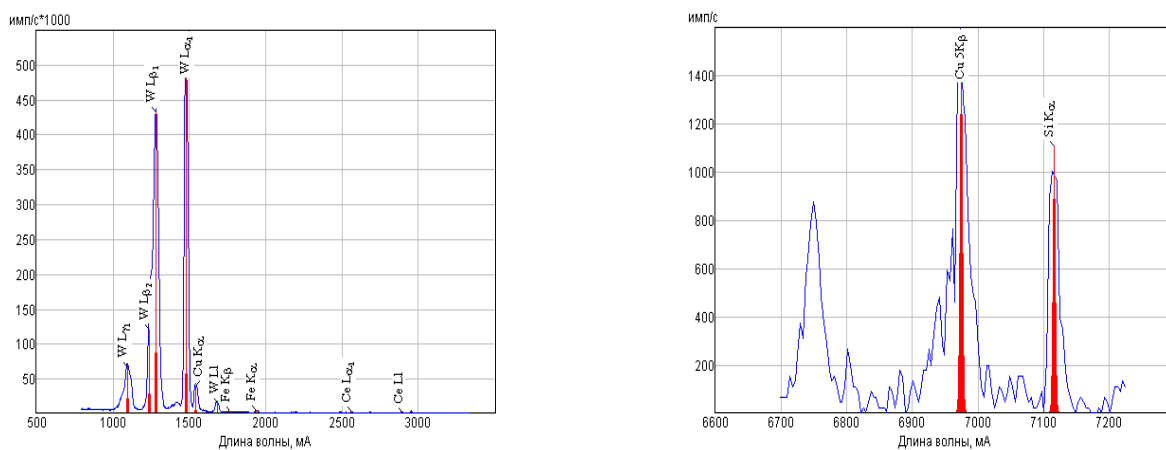


Рис. 5. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа силицида вольфрама, полученного электрохимическим синтезом в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3 - \text{Na}_2\text{SiF}_6$ при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $i = 0,5\text{ A/cm}^2$.

Выводы:

1. Проведено исследование электрохимического поведение хлоридно-оксидного расплава и установлены оптимальные потенциалы совместного электровыделения вольфрама, кремния и найдены условия электрохимического синтеза порошков силицидов вольфрама.

2. Установлен фазовый и элементный состав полученных катодных осадков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» госконтракт 16.552.11.7045.

Список литературы

1. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. //Тез.докл. XVI Менделеевск. съезда по общ.и прикл. химии, М., 1994, Т.II. С.531.
2. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1999. Т. 68. Т. 2. С. 99.
3. Гурин В.Н. // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 4. С. 616.
4. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Shapoval V.I. // Molten Salts Bulletin Sels Fondus.1997. №63, P. 2-8.
5. Малышев В.В., Новоселова И.А., Шаповал В.И.// Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. М 8. С.1233.

6. Малышев В.В., Сарычев С.Ю., Ускова Н.Н. и др. // Изв.вузов. Цветная металлургия. 2000. №4. С. 13.

7. Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В., Ускова Н.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 1015.

8. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. №6. С. 928.

9. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 2. С. 133.

Статья 8.

УДК 544.65; 546.261

Электрохимическая рекуперация алмазных инструментов в ионных расплавах
Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю., Мацухова Т.В., Мамхегова Р.М.

Аннотация

В работе проведены исследования по извлечению алмазов и металлов из отработанного алмазного инструмента. В качестве методов исследования были использованы: вольтамперометрия, при различных скоростях поляризации; потенциостатический и гальваностатический электролиз; рентгенофлуоресцентный элементный анализ. В результате проведенных исследований установлены основные параметры растворения металлического вольфрама и вольфрам-кобальтовых сплавов в расплаве NaOH-KCl при температурах 400-500°C. Определены оптимальные параметры анодного разрушения вольфрам-кобальтовых сплавов в оксидно-хлоридных расплавах.

Введение

Отработанный алмазный инструмент является источником природных и технических алмазов, а также вольфрама, кобальта, меди и никеля. К настоящему времени в РФ и за рубежом хорошо разработаны методы разложения кусковых вольфрам-кобальтовых твердых сплавов: окислительный обжиг [1, 2], сплавление с цинком [3].

В технологии более сложных композитов, используемых, в частности, при изготовлении алмазного инструмента эти методы по различным причинам не могут быть применены и практикуется кислотное, химическое или электрохимическое разложение твердосплавной матрицы [4,5], сопровождающиеся значительными выбросами оксидов азота и фтороводорода. При этом извлекаются лишь алмазы, а вольфрам и другие ценные компоненты остаются в отходах и их переработка представляет самостоятельную проблему.

В литературе имеется мало сведений о химических взаимодействиях гидроксидов и других кислородсодержащих расплавов с порошками природных и искусственных алмазов, композитов, твердых сплавов, отработанных катализаторов нефтепереработки.

Тем не менее, ионные расплавы являются перспективными реакционными средами для разработки экологически безопасных и эффективных процессов рекуперации отработанных алмазных инструментов.

Изучение процессов взаимодействия алмазов с различными средами и состояние поверхности алмаза как результата взаимодействия является актуальной задачей и имеет

важное прикладное значение для создания современных методов извлечения и сортировки алмазов, изготовления и эксплуатации алмазного инструмента.

Методы исследования, использованные в работе

Для исследования механизма анодного растворения карбид вольфрама-кобальтовых сплавов (ВК8) – матрицы алмазного инструмента, а также для анализа анодных продуктов использовали следующие методы:

- вольтамперометрия, при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим);
- потенциостатический и гальваностатический электролиз;
- рентгенофлуоресцентный элементный анализ;

Вольтамперометрические методы изучения электрохимических процессов являются наиболее распространенными и информативными для изучения последовательных и параллельных электрохимических процессов.

В наших исследованиях вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса PAR 2273 (США, фирма PrincetonAppliedResearch) согласованного с компьютерной системой управления.

В нашей работе использовалась печь сопротивления, нагревательным элементом которой служила спираль из фехраля марки Х27Ю5Т. Вблизи спирали в корундовом чехле помещался датчик температуры (хромель-алюмелевая термопара).

Результаты, проведенных экспериментов

Мы проводили вольтамперометрические и потенциометрические исследования процесса анодного растворения металлического вольфрама и вольфрам-кобальтового сплава ВК8 в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%).

Для исследования механизма анодного электроокисления ВК8 в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%) нами были измерены потенциалы вольфрамового катода относительно кислородного электрода сравнения Ni/NiO и потенциал ВК8 относительно кислородного электрода сравнения при температуре 450 °С. Потенциалы вольфрамового и ВК8 электродов в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%) соответственно составили:

$Ni, W / NaOH (95 \text{ масс.}\%) - KCl (5 \text{ масс.}\%) / Ni / NiO / Ni E_p = 0,249 \text{ В}$

$Ni, BK8 / NaOH (95 \text{ масс.}\%) - KCl (5 \text{ масс.}\%) / Ni / NiO / Ni E_p = 0,095 \text{ В}$

Далее мы исследовали процесс анодного растворения металлического вольфрама и ВК8 методом циклической вольтамперометрии в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%) при температуре 450 °С.

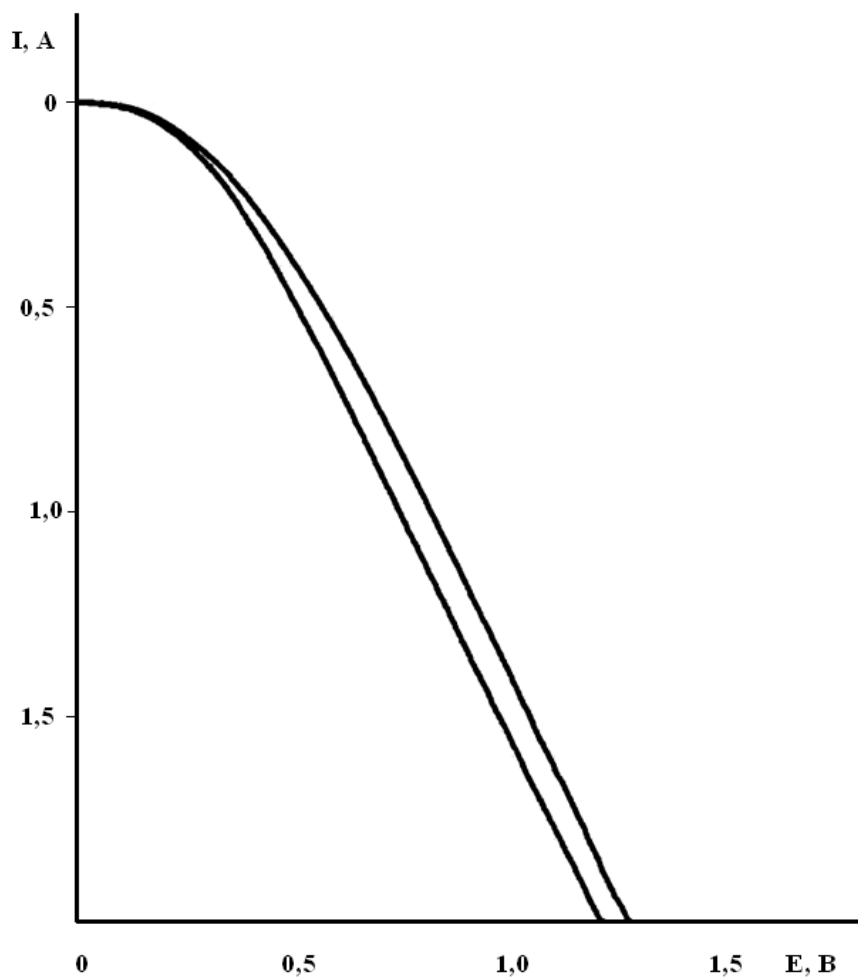


Рис. 1. Вольтамперограмма процесса анодного растворения металлического вольфрама в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%) при температуре 400 °С, скорости поляризации 0,1 В/с. Электрод сравнения – Ni/NiO.

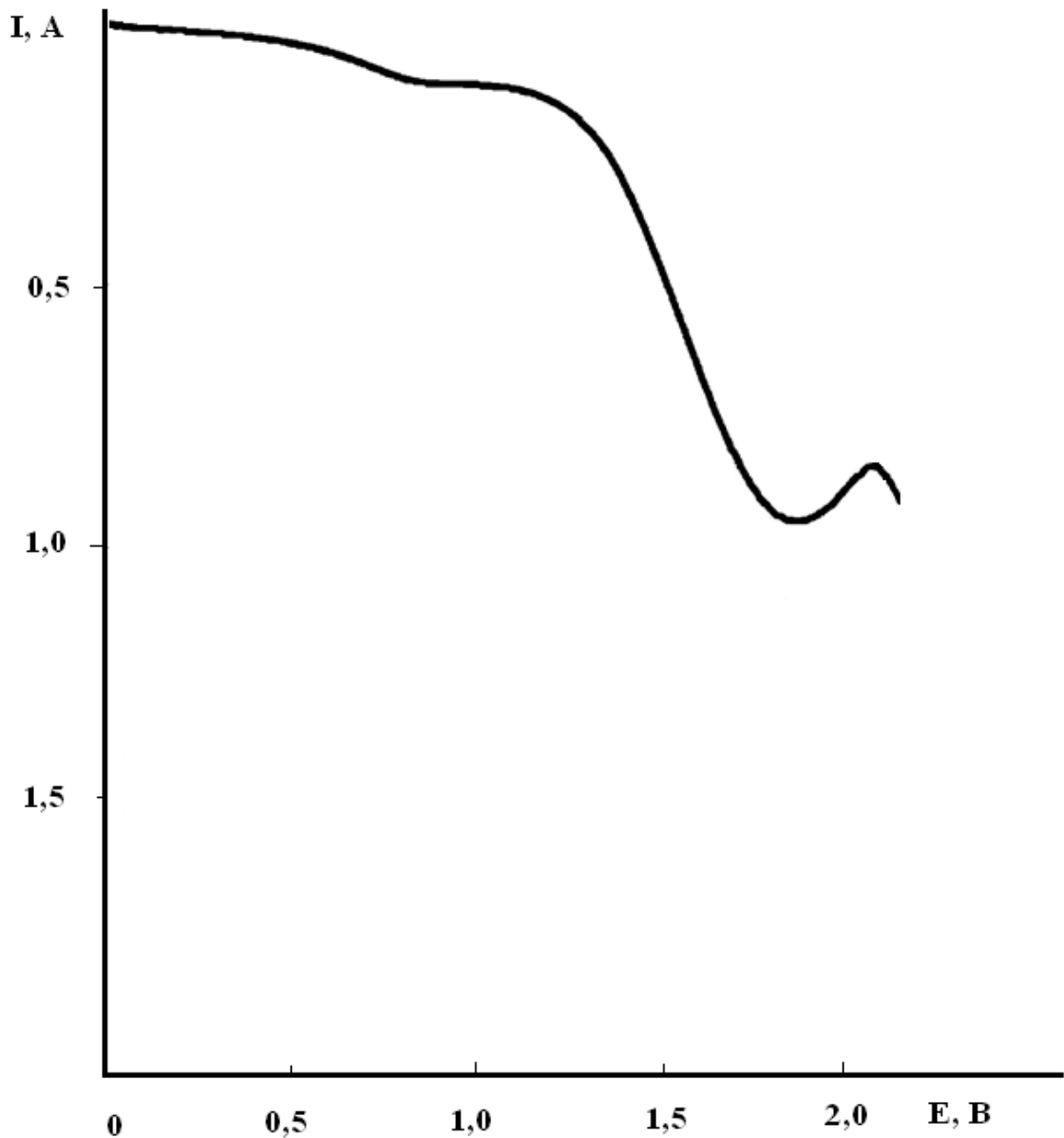


Рис. 2. Вольтамперограмма процесса анодного растворения вольфрам-кобальтового сплава ВК8 в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%) при температуре 400 °С, скорости поляризации 0,1 В/с. Электрод сравнения – Ni/NiO.

Из сравнения вольтамперограмм процесса анодного растворения металлического вольфрама и вольфрам-кобальтового сплава ВК8 видно (рис. 1, 2), что процессу растворения карбида вольфрама предшествует процесс анодного растворения металлического кобальта при потенциале 0,7–0,8 В относительно кислородного электрода сравнения Ni/NiO, что также подтверждается из элементного рентгенофлуоресцентного анализа расплава после проведения анодного растворения при потенциале 0,7–0,8В.

При потенциале 1,7-1,8 В относительно кислородного электрода сравнения Ni/NiO происходит полное растворение материала ВК8 в исследуемом расплаве NaOH (95 масс.%) - KCl (5 масс.%) при температуре 400 °С.

В таблице 1. приведены скорости растворения ВК8 в зависимости от температуры при химическом и электрохимическом растворении.

Таблица 1.

Скорости растворения ВК8 в зависимости от температуры при химическом и электрохимическом растворении

Скорость растворения, г/см ² ·ч	Температура, °С		
	400	450	500
Химическое растворение в расплаве NaOH (95,0 масс.%) - KCl(5,0 масс.%), г/см ² ·ч	0,03	0,05	0,07
Анодное (электрохимическое) растворение в расплаве NaOH (95,0 масс.%) - KCl(5,0 масс.%), г/см ² ·ч	0,19	0,38	0,79
Отношение скорости химического растворения к скорости электрохимического растворения	6,33	7,6	11,3

Как видно из сравнения скоростей растворения ВК8 при химическом и анодном воздействии, с ростом температуры оба процесса возрастают (рис. 3, 4). Однако, скорость анодного растворения значительно (в 6÷11 раз) превосходит скорость химического растворения ВК8 при одинаковых условиях (одинаковом составе электролита и температуре).

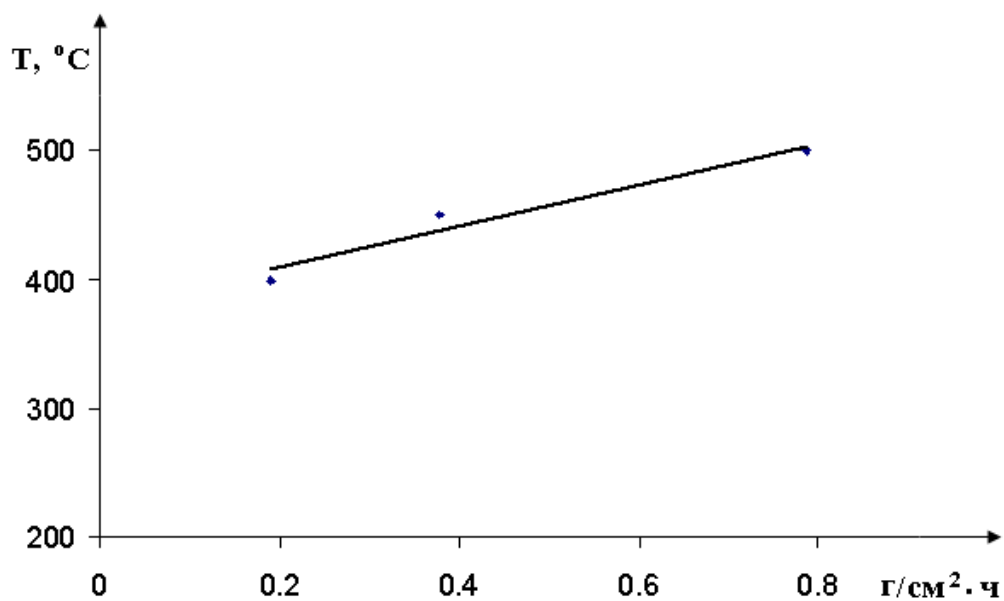


Рис.3. Зависимость скорости анодного (электрохимического) растворения ВК8 от температуры при анодном растворении в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%).

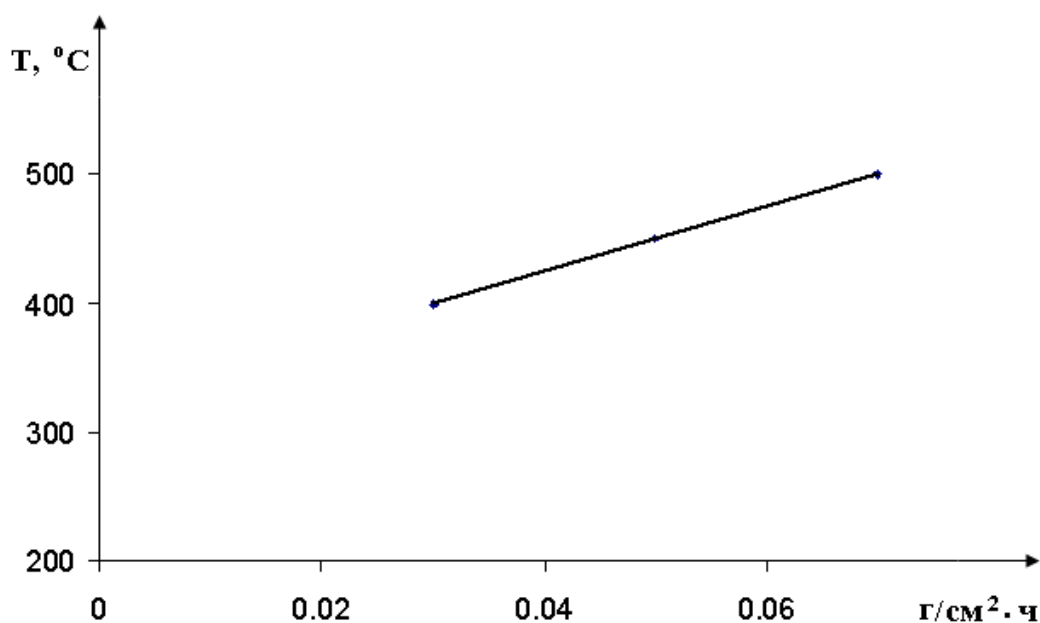


Рис.4. Зависимость скорости химического растворения ВК8 от температуры при анодном растворении в расплаве NaOH (95 масс.%)–KCl (5 масс.%).

Выводы

1. Установлены потенциалы растворения металлического вольфрама и вольфрам-кобальтовых сплавов (ВК8) в расплаве NaOH–KCl при температурах 400–500°C.
2. Определена скорость растворения вольфрам-кобальтовых сплавов (ВК8) в расплаве NaOH–KCl при температурах 400–500°C.

3. Определена скорость анодного растворения вольфрам-кобальтовых сплавов (ВК8) в расплаве NaOH-KCl при температурах 400-500°C.

4. Установлены оптимальные параметры анодного разрушения вольфрам-кобальтовых сплавов (ВК8) в окисдно-хлоридных расплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» госконтракт 16.552.11.7045.

Библиографический список

1. Pat/3887680 USA, IC C G 41/00. Process for recovering tungsten from tungsten carbides containing an iron group of metals/ M.B. MacInns/-Publ.03.06.75
2. Хазан А.З., Резниченко В.А., Липихина М.С. Переработка отходов вольфрам-кобальтовых твердых сплавов окислительно-восстановительным способом // Цв.металлы. -1989.-№7.-С.95-98], сплавление с цинком
3. Dale S. Tungsten scrap and the Zinc Process // Mrtal Bull. Mon.-1983.-№154.-P.101-102.
4. Рекуперация алмазного инструмента химическим способом. Технологический регламент № 0920.01200.00020.-Терек: КБЗАИ, 1978.
5. Рекуперация алмазного инструмента электрохимическим способом. Технологический регламент № 0920.01200.00019.-Терек: КБЗАИ, 1978.

Статья 9.

УДК 541.135.4.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Х.Б. Кушхов, А.С. Узденова², А.А.К. Кахтан, Л.А. Узденова

Кабардино-Балкарский Государственный Университет

им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

АННОТАЦИЯ

Методами линейной и циклической вольтамперометрии был изучен механизм электровосстановления хлоридных комплексов диспрозия на серебряном и вольфрамовом электродах в эквимольном расплаве $NaCl - KCl$ при 973 К и рассчитаны кинетические параметры процессов. Показано, что механизм разряда хлоридных комплексов диспрозия на вольфрамовом электроде описывается одной трехэлектронной стадией и при стационарных условиях поляризации лимитируется стадией массопереноса, а при нестационарной поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда. Проведен расчет коэффициента диффузии ионов диспрозия. Процесс электровосстановления на серебряном электроде в отличие от вольфрамового электрода осложнен сплавообразованием с материалом катода.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: расплавленные хлориды; трихлорид диспрозия; механизм электровосстановления; линейная и циклическая вольтамперометрия; коэффициент диффузии.

ВВЕДЕНИЕ

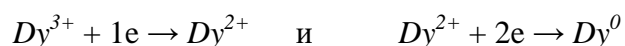
Понимание особенностей химического и электрохимического поведения ионов лантаноидов в хлоридных расплавах представляет собой важную задачу ввиду значительной роли пирохимических процессов для развития нового поколения трансмутационных ядерных реакторов для переработки плутония и нептуния, улучшенных пирохимических технологий переработки высокорadioактивных ядерных отходов [1-3] и получения чистых редкоземельных металлов и интерметаллических соединений на их основе. Практические успехи в разделении лантаноидов в хлоридных расплавах, достигнутые в последние годы, предполагают необходимость дальнейших исследований особенностей химического

² aziza_uz@yahoo.com

и электрохимического поведения ионов лантаноидов в хлоридных расплавах.

В литературе имеется определенная информация, посвященная исследованию химического и электрохимического поведения диспрозия в расплавленных хлоридах. Так, согласно Плэмбеку [4] в эвтектическом расплаве $LiCl - KCl$, металлический диспрозий медленно реагирует с расплавом, образуя твердый бледно-фиолетовый расплав, содержащий диспрозий в той или иной форме. Согласно авторам [5], ион диспрозия Dy^{3+} устойчив в расплаве $LiCl - KCl$, а авторы [6] отмечают возможность образования ионов Dy^{3+} и Dy^{2+} . На возможность существования ионов Dy^{2+} указывают также и авторы [7], когда твердый металлический диспрозий погружают в расплав $LiCl - KCl - DyCl_3$. Образование $DyCl_2$ происходит по реакции $2DyCl_3 + Dy \rightleftharpoons 3DyCl_2$. Однако дихлорид диспрозия в объеме расплава диспропорционирует на металлический диспрозий и трихлорид диспрозия. Именно диспропорционированием $DyCl_2$ в объеме расплава Шенг с соавторами [8] объясняет образование «металлического тумана» над расплавом. Напротив, авторы [9] предполагают, что процесс электровосстановления ионов Dy^{3+} в хлоридных расплавах протекает в одну трехэлектронную обратимую реакцию.

Более обстоятельно электрохимическое поведение ионов диспрозия в эвтектическом расплаве $LiCl - KCl$ на вольфрамовом и алюминиевом электродах изучено в работе [10]. Используя различные электрохимические методы (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия), был предложен механизм электровосстановления ионов Dy^{3+} в расплавленной смеси $LiCl - KCl$. Авторы [10] предполагают, что электроосаждение Dy^0 на инертном вольфрамовом электроде происходит через промежуточное образование Dy^{2+} в две очень близко расположенных электрохимические стадии:



Электровосстановление ионов Dy^{3+} на алюминиевом электроде протекает одностадийно с образованием устойчивого $Dy-Al$ сплава.

Таким образом, анализ литературных данных по электрохимическому поведению ионов диспрозия в хлоридных расплавах свидетельствует: во-первых, имеются единичные работы и ограниченная информация по этому вопросу; во-вторых, имеющаяся информация противоречива и нет единого мнения о механизме электровосстановления ионов диспрозия в хлоридных расплавах; в-третьих, исследование электровосстановления изучалось на фоне низкотемпературного расплава $LiCl - KCl$; в-четвертых, если коррозия металлического диспрозия в расплаве $LiCl - KCl - DyCl_3$ с образованием ионов диспрозия Dy^{2+} не вызывает сомнения, то предлагаемые авторами доказательства механизма электровосстановления ионов Dy^{3+} на инертном электроде в две очень близкие катодные стадии недос-

таточно обоснованы и требуют дальнейших исследований.

Целью настоящего исследования является установление механизма электровосстановления ионов Dy^{3+} на фоне расплава $NaCl - KCl$ при температуре 973К и определение характера электродного процесса на различных электродных материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный хлорид диспрозия $DyCl_3$ – сильно гигроскопичное вещество. Готовили безводный трихлорид диспрозия из гексагидрата $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ по известной методике [11], где в качестве дегидратирующего агента использовали хлорид аммония. Все операции с безводным хлоридом диспрозия проводились в перчаточном боксе *mBraun Labstar 50* в атмосфере аргона. Эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере аргона, очищенного от следов влаги и кислорода, что особенно важно для того, чтобы получить достоверные результаты.

В трехэлектродной ячейке рабочим электродом служили вольфрамовый ($d = 1,0$ мм) и серебряный ($d = 0,5 \div 2,0$ мм) игольчатые электроды. В качестве электрода сравнения использовали как полупогруженный электрод из стеклоуглеродного стержня. Использование стеклоуглеродного квазиэлектрода позволяло избежать применение кислородсодержащих диафрагм. Оксидная керамика не совместима с галогенидными расплавами, содержащими ионы РЗМ. Потенциал стеклоуглеродного квазиэлектрода сравнения, по-видимому, является компромиссным и определяется редокс-потенциалами, протекающими с участием различных компонентов расплавленной среды. Поэтому его значение зависит от состава расплава и температуры. Стеклоуглеродный квазиэлектрод сравнения был использован ранее авторами [12] в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель.

Электровосстановление ионов диспрозия изучалось методом циклической вольтамперометрии при скоростях поляризации электрода от 0,01 до 1,0 В/с. Вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса *Autolab PGST 30 (Eco-chemic, Голландия)*, сопряженного с компьютером. Растворителем служила эквимольная смесь хлоридов натрия и калия, приготовленная из предварительно перекристаллизованных и высушенных под вакуумом при 423 – 472 К хлоридов с последующим плавлением в атмосфере аргона. Электроды, использованные при проведении экспериментов, механически очищались тонкой наждачной бумагой, а затем отполировывались по методике [13]. В работе также использовались вспомогательные технологии, такие как рентгенофазовый и рентгенофлюоресцентный анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электровосстановление ионов диспрозия на вольфрамовом электроде в расплаве NaCl – KCl при 973К

На рис. 1 представлены единичные вольтамперные зависимости процесса электровосстановления ионов диспрозия на вольфрамовом электроде в хлоридном расплаве. Отсутствие каких-либо волн на фоновой кривой (кривая 1) и низкий остаточный ток при относительно высоких отрицательных потенциалах позволяют сделать заключение о чистоте фонового электролита.

При концентрации трихлорида диспрозия в расплаве порядка $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ на вольтамперных кривых появляется волна электровосстановления при потенциалах – (2,25 ÷ 2,35) В относительно стеклоуглеродного квазиобратимого электрода сравнения. Как видно из представленных вольтамперных зависимостей, увеличение концентрации деполяризатора приводит к прямо пропорциональному росту волны восстановления (рис. 1).

Было исследовано влияния скорости поляризации на процесс восстановления. Вольтамперные зависимости (рис. 2) снимались при стационарных и нестационарных режимах поляризации ($0,01 \text{ В/с} \leq V \leq 1,0 \text{ В/с}$).

Следует отметить, что рост высоты анодной волны на вольтамперных зависимостях пропорционален концентрации деполяризатора в расплаве (рис. 2). Судя по характеру вольтамперных зависимостей при различных скоростях поляризации (рис. 2), изменение режима поляризации от стационарного к нестационарному не приводит к появлению диффузионного пика на вольтамперных зависимостях. Данную картину можно объяснить близостью потенциала восстановления комплексных хлоридных ионов диспрозия и потенциалов разряда щелочных металлов.

Циклические вольтамперные зависимости при различных потенциалах возврата, представленные на рис. 3, позволяют соотнести волны катодного восстановления и анодного окисления. Если ограничить поляризацию значением потенциала -2,5 В, то на анодном цикле наблюдается только одна волна растворения.

Электровосстановление ионов диспрозия на серебряном электроде в расплаве NaCl – KCl при 973К

На рисунке 4 представлены циклические вольтамперные зависимости процесса электровосстановления ионов диспрозия на серебряном электроде в расплаве *NaCl – KCl*. Как видно из рисунков, происходит рост волны восстановления при увеличении концентрации деполяризатора в расплаве.

При рассмотрении циклических вольтамперных зависимостей, снятых при различных скоростях поляризации (рис. 5), следует отметить, что наблюдается увеличение тока

пика при увеличении скорости поляризации. Переход к нестационарным режимам поляризации приводит к смещению потенциала пика и полупика в область более отрицательных значений. При увеличении скорости поляризации наблюдается тенденция раздвоения волны. Наблюдаемая предволна при увеличении скорости поляризации постепенно смещается в сторону отрицательных значений потенциалов и в итоге сливается с волной восстановления ионов диспрозия. И, наоборот, с увеличением концентрации $DyCl_3$ и уменьшением скорости поляризации эта тенденция становится более ярко выраженной (рис. 4, 5).

Циклические вольтамперные зависимости при различных потенциалах возврата, представленные на рис. 6, позволяют соотнести волны катодного восстановления и анодного окисления. Если ограничить поляризацию значением потенциала $-2,1$ В, то на анодном цикле наблюдается только одна волна растворения.

Анализ вольтамперных зависимостей

Для установления характера и механизма электродного процесса электровосстановления ионов диспрозия в хлоридном расплаве нами был проведен расчет плотности тока, потенциалов пика и полупика, полуширины пика при различных концентрациях $DyCl_3$ и скоростях поляризации по общеизвестным диагностическим критериям. Предельный ток электровосстановления ионов диспрозия прямо пропорционально растет с увеличением концентрации трихлорида диспрозия в расплаве (рис. 7). Эти данные свидетельствуют о диффузионном контроле процесса электровосстановления в расплаве $NaCl - KCl$ при стационарных условиях поляризации. На этот факт также указывает значение соотношения $i_d/nFC = (1,0 \div 3,0) \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$, характеризующее способ доставки к поверхности электрода электроактивных частиц, которое соизмеримо с диффузионной константой $\chi = D/\delta$.

Диффузионный контроль электродного процесса подтверждается и зависимостью $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$, – в широком интервале скоростей поляризации наблюдается постоянство отношения $i_p/V^{1/2}$ от скорости поляризации (табл. 1, рис. 8).

Таблица 1

Некоторые электрохимические параметры электровосстановления $DyCl_3$ в расплаве $NaCl - KCl$ (1:1) на вольфрамовом электроде, $T = 973\text{K}$

$C(DyCl_3)$, моль/см ³	V , В/с	i_p , А/см ²	$i_p/V^{1/2}$	ϕ_p^k , В	$\phi_{p/2}^k$, В	$\Delta\phi^k$, В	$n(\alpha n_\alpha)$
	1,0	1,455	1,455	2,653	2,519	0,140	1,11

$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,5	1,160	1,641	2,599	2,490	0,109	1,43
	0,2	0,773	1,730	2,550	2,453	0,097	1,60
	0,1	0,573	1,814	2,506	2,436	0,070	2,66
	0,05	0,405	1,808	2,482	2,419	0,063	2,95
	0,03	0,266	1,538	2,495	2,431	0,064	2,91

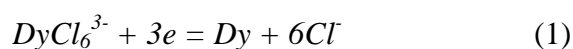
Для проведения анализа стационарных вольтамперных кривых по уравнению Гейровского-Ильковича [14] была построена зависимость $E - \lg \left[\frac{i}{i_d} - i \right]$ (рис. 9). Тангенс угла наклона соответствует значению $n = 3$.

Отношение токов пиков $I_{p.a.}$ и $I_{p.c.}$ при электровосстановлении на вольфрамовом электроде близко 1,0 (рис. 2 и 3), что характерно для обратимого вольтамперометрического сигнала.

Значения полуширин пиков и рассчитанные по общеизвестным диагностическим критериям значения числа электронов, переносимых в электродном процессе, близко к трем для скоростей поляризации до 0,1 В/с. Увеличение скорости поляризации более чем 0,1 В/с приводит к уширению волны. Анализ полуширин пиков для этих скоростей поляризации по диагностическим критериям Мацуды, Аябе и Делахея [15-17] дает значение $\alpha n_\alpha = 1,1 \div 1,6$.

Таким образом, электродный процесс восстановления хлоридных комплексов диспрозия на вольфрамовом электроде в хлоридных расплавах лимитируется при стационарных условиях поляризации стадией диффузионной доставки, и при нестационарных условиях поляризации скоростью переноса заряда.

Используя данные о строении хлоридных комплексов РЗМ, а в частности диспрозия, на основании которых диспрозий существует в чисто хлоридных расплавах в виде комплекса $DyCl_6^{3-}$, процесс электровосстановления можно представить следующей реакцией:



Нами был проведен расчет коэффициента диффузии для комплексных ионов $DyCl_6^{3-}$ на основе следующего соотношения:

$$I_p = 0,446 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} n^{3/2} C_{ox} D_{ox}^{1/2} V^{1/2} \quad (2)$$

Коэффициент диффузии составил $(1,60 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

На серебряном электроде наблюдается прямо пропорциональная зависимость тока электровосстановления от концентрации $DyCl_3$ в расплаве при различных скоростях поля-

ризации (табл. 2, рис. 10), что свидетельствует о диффузионном характере контроля электродного процесса восстановления.

Как видно из приведенных вольтамперных зависимостей (рис. 4-6) и их анализа, потенциал электровосстановления ионов диспрозия на серебряном электроде имеет более положительные значения, чем для инертного вольфрамового электрода. Этот потенциальный переход можно объяснить снижением активности диспрозия в металлической фазе за счет формирования различных интерметаллических соединений. Таким образом, процесс электровосстановления комплексных ионов диспрозия на серебряном электроде осложнен сплавообразованием с материалом катода, на что также указывает диаграмма состояния *Ag-Dy* [18].

Таблица 2

Электрохимические параметры электровосстановления $DyCl_3$
в расплаве *NaCl – KCl* (1:1) на серебряном электроде. $T = 973K$.

$C(DyCl_3)$, моль/см ³	V, В/с	i_p , А/см ²	$i_p/V^{1/2}$	ϕ_p^k , В	$\phi_{p/2}^k$, В	$\Delta\phi^k$, В	αn_α
$1,60 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,626	0,885	1,982	1,877	0,105	1,55
	0,2	0,383	0,856	1,952	1,850	0,102	1,52
	0,1	0,091	0,300	1,924	1,874	0,050	3,72
	0,07	0,191	0,723	1,923	1,845	0,078	2,40
	0,05	0,122	0,543	1,911	1,855	0,056	3,32
	0,02	0,087	0,615	1,923	1,869	0,054	3,45
$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,704	0,996	1,979	1,877	0,102	1,52
	0,2	0,435	0,973	1,940	1,852	0,088	1,77
	0,1	0,113	0,360	1,913	1,862	0,051	3,65
	0,07	0,240	0,904	1,918	1,852	0,066	2,82
	0,05	0,174	0,776	1,911	1,851	0,060	3,10
	0,02	0,117	0,830	1,913	1,859	0,054	3,45
$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,696	0,984	1,974	1,886	0,088	1,77
	0,2	0,457	1,020	1,940	1,867	0,073	2,17
	0,1	0,126	0,400	1,894	1,842	0,052	3,50
	0,07	0,235	0,890	1,911	1,852	0,059	3,15
	0,05	0,178	0,800	1,906	1,850	0,056	3,32
	0,02	0,140	0,984	1,891	1,833	0,058	3,21

Данный факт подтверждается видом как катодной части вольтамперных зависимостей (наличие предволны), так и их анодной части. К тому же проведение количественных расчетов на основе вольтамперных зависимостей на серебряном электроде осложняется

следующими обстоятельствами: в процессе съемки вольтамперных кривых происходит постепенное и неуклонное истончение серебряного электрода, что приводит к уменьшению его площади и, как следствие к искажению плотности тока и расчетов на ее основе (рис. 11).

В целом анализ вольтамперных зависимостей процесса электровосстановления диспрозия в хлоридном расплаве на вольфрамовом электроде и сравнение с таковыми, полученными на серебряном электроде показывают, что потенциал восстановления хлоридных комплексов диспрозия при восстановлении на вольфраме находится в более отрицательной области, то есть ближе к потенциалам разряда щелочных металлов. Волны восстановления на вольфрамовом электроде более растянуты по оси потенциалов. Даже при высоких скоростях поляризации на них отсутствует диффузионный пик. Все это затрудняет обработку вольтамперных зависимостей.

Список литературы

1. T. Nishimura, T. Koyama, M. Iizuka, T. Tanaka. Development of an environmentally benign reprocessing technology – pyrometallurgical reprocessing technology / Prog. Nucl. Energy 32 (3/4) (1998) 381.
2. J.J. Laidler. Development of pyroprocessing technology / AIP Conference on Accelerator Driven Transmutation Technologies and Applications, Las Vegas, Nevada, 1994.
3. K. Kinoshita, T. Inoue, S.P. Fusselman, D.L. Grimmett, J.J. Roy, R.L. Gay, C.L. Krueger, C.R. Nabelek, T.S. Storvick. Separation of Uranium and Transuranic Elements from Rare Earth Elements by Means of Multistage Extraction in LiCl-KCl/Bi System / J. Nucl. Sci. Technol. 36 (1999) 189.
4. J.A. Plambeck, in: A.J. Bard (Ed.), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements Volume X Fused Salt Systems, Marcel Dekker, New York, 1976.
5. C.V. Banks, M.R. Heusinkveld, J.W. O'Laughlin / Absorption Spectra of the Lanthanides in Fused Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic // Anal. Chem. 33 (1961) 1235-1240.
6. K.E. Johnson, J.R. Mackenzie. Samarium, europium and ytterbium electrode potentials in LiCl-KCl eutectic melt / J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1697-1703. T. Ogawa, K. Minato. Dissolution and formation of nuclear materials in molten media / Pure Appl. Chem. 73 (5) (2001) 799.
7. K. Franklin, F. Kobayashi, M. Akabori, M. Takano, A. Itoh, T. Ogawa. A study on the electrode potential of dysprosium metal and dysprosium nitride in *LiCl-KCl* eutectic salt. Paper

presented at the 31st Symposium on Molten Salt Chemistry, 11–12 November 1999, Sendai, Japan.

8. J. Sheng, H. Yamana, H. Moriyama. Activity coefficients of Dy dissolved in liquid Bi / J. Nucl. Mater. 301 (2002) 220.
9. K.-G. Chang, X.-P. Ping Lu, Y.-Y. Du, M.-S. Zhao. Determination of the apparent standard potential of the Dy/Dy(III) system in the LiCl-KCl eutectic / Chin. J. Chem. 12 (6) (1994) 509.
10. Y. Castrillejoa', M.R. Bermejoa, A.I. Barradoa, R. Pardoa, E. Barradoa, A.M. Martlnezb. Electrochemical behavior of Dy in LiCl-KCl eutectic melt on W and Al electrodes / Electrochimica Acta 50 (2005). Pp. 2047-2057.
11. Брауэр Г. и др. Руководство по неорганическому синтезу. / Г. Брауэр, Ф. Вайгель, Х. Кюнгль, У. Ниман, Х. Туфф, Р. Сиверс, А. Хаас, И. Хелмбрехт, П. Эрлих. - М. - Мир, т. 4. 1985. - 447 с.
12. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Redox electrochemistry and formal standard redox potentials of the Eu(III)/Eu(II) redox couple in an equimolar mixture of molten NaCl – KCl. - Electrochimica Acta. 2001, 46 (8), p. 1101-1111.
13. С. Я. Грилихес. Электрохимическое и химическое полирование. – Л.: Машиностроение, 1987. с. 107-128.
14. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. – М.: Мир. – 1965. – 559 с.
15. Classification and nomenclature of electroanalytical techniques. / Commission of electroanalytical chemistry // Pure and appl. chem. / 1976 – 45 – p. 81-97.
16. Методы измерения в электрохимии. Под ред. Э. Егера, Ф. Залкинда. М.: Мир. 1977. 585.
17. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.-ИЛ, 1957. 354с.
18. K.A. Gschneidner, Jr., O.D. McMasters, D.G. Alexander, and R.F. Venteicher. Phase diagrams of Ag-Dy system / Metall. Trans., 1, 1961-1971 (1970).

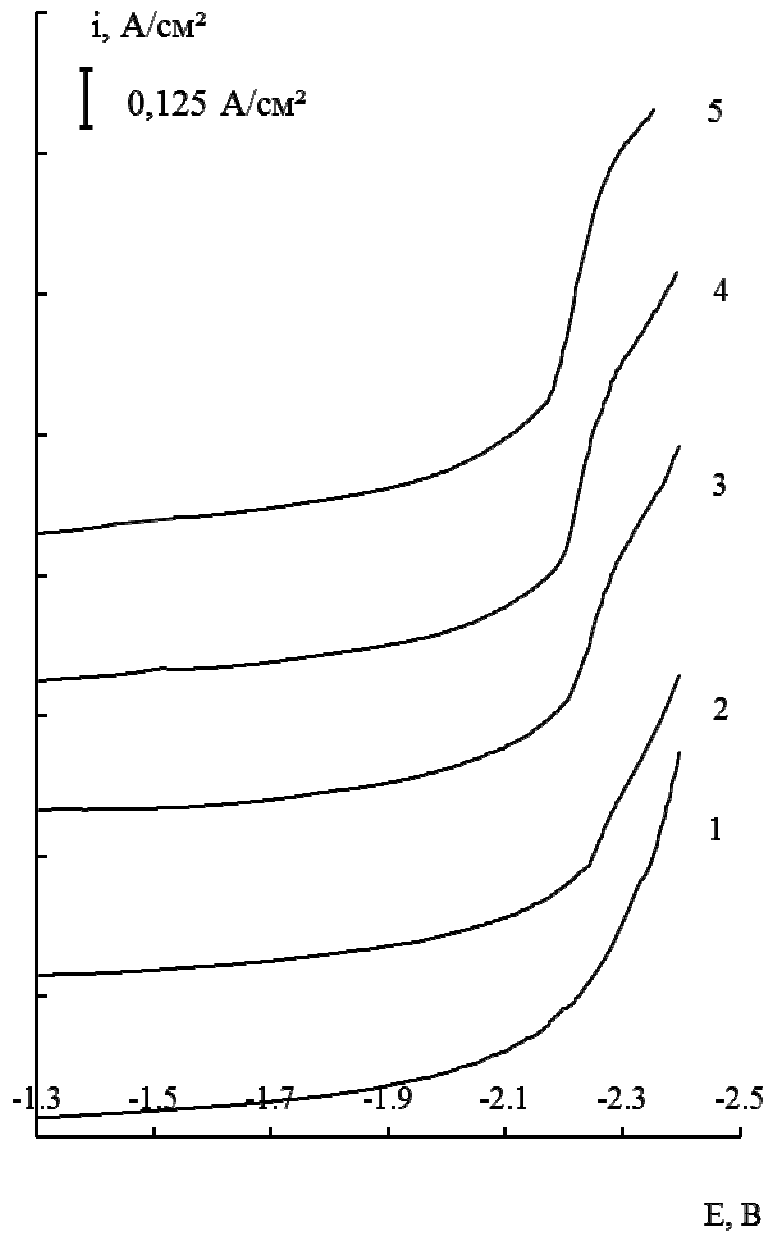


Рис. 1. Вольтамперные зависимости расплава $NaCl - KCl - DyCl_3$ на вольфрамовом электроде. 1 – $NaCl-KCl$; $C(DyCl_3)$, моль/ $cm^3 \cdot 10^4$: 2 – 0,8; 3 – 1,6; 4 – 2,3; 5 – 2,9. $V = 0,2$ В/с; $T = 973$ К. Эл. ср. – Cu .

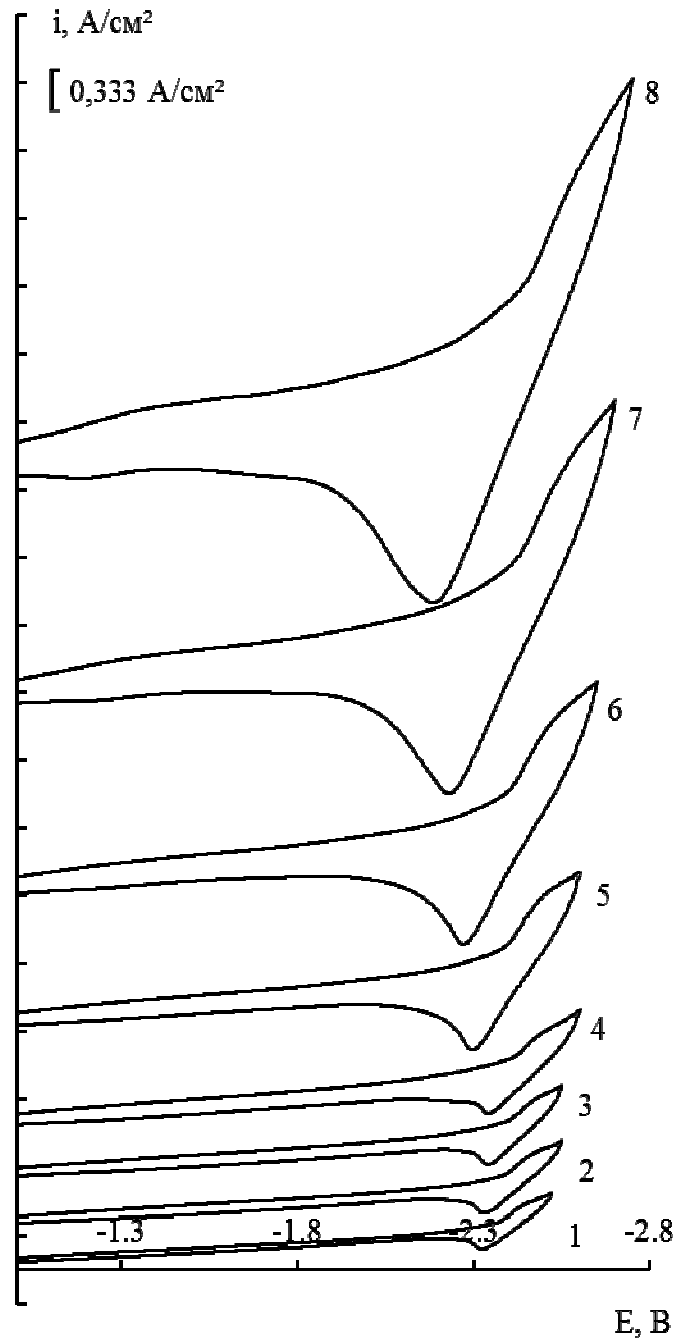


Рис. 2. Циклические вольтамперные зависимости расплава $NaCl - KCl - DyCl_3$ на вольфрамовом электроде при различных скоростях поляризации V , В/с: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,05; 5 – 0,1; 6 – 0,2; 7 – 0,5; 8 – 1,0. $C(DyCl_3) = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; $T = 973$ К. Эл. ср. – СУ.

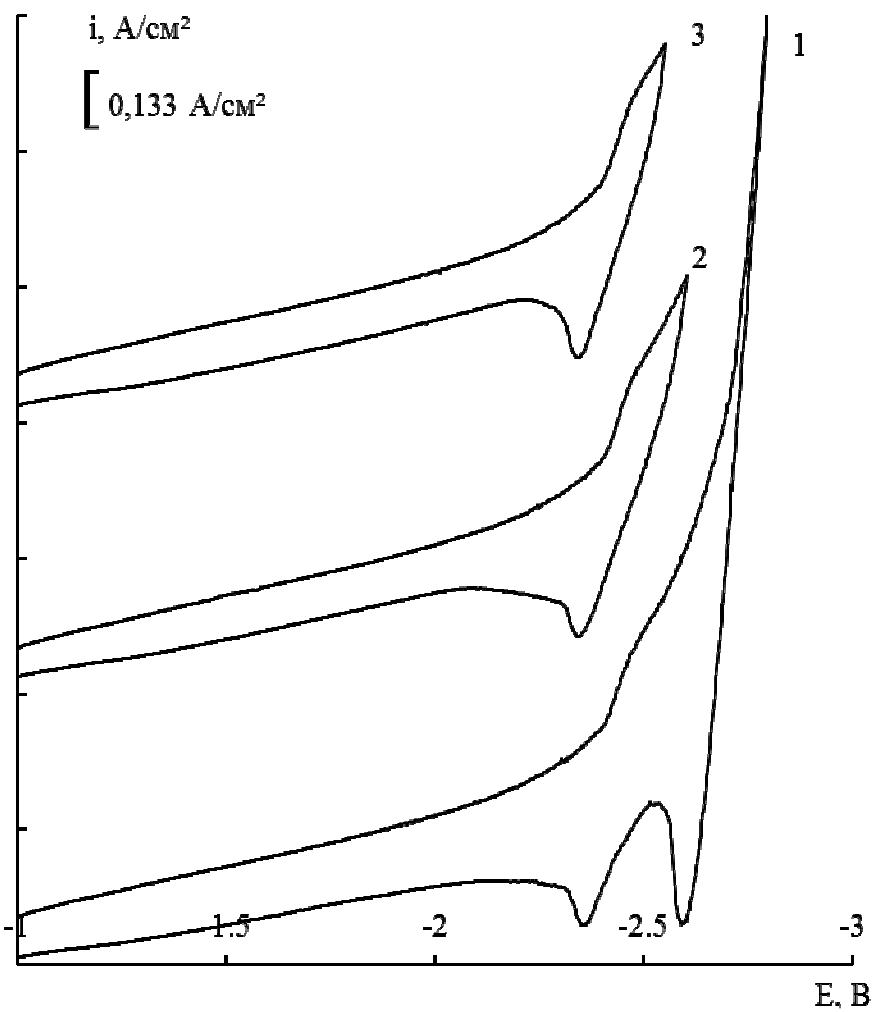


Рис. 3. Циклические вольтамперные зависимости расплава $NaCl - KCl - DyCl_3$ на вольфрамовом электроде при различных потенциалах возврата.

1 – (-2,80 В); 2 – (-2,60 В); 3 – (-2,55 В). $v = 0,03 \text{ В/с}$.
 $C(DyCl_3) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$; $T = 973 \text{ К}$. Эл. ср. – СУ.

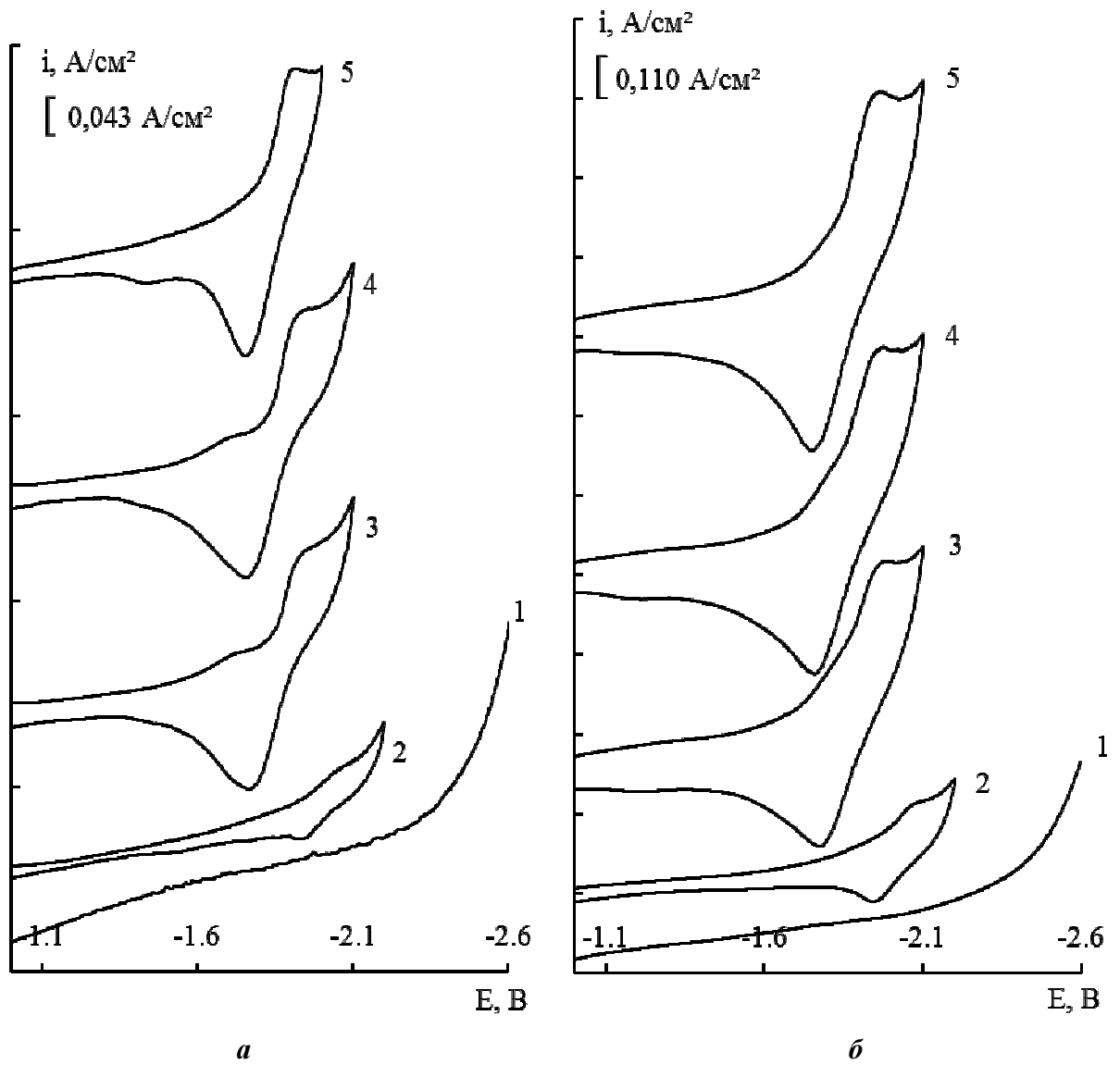


Рис. 4. Циклические вольтамперные зависимости
расплава $NaCl - KCl - DyCl_3$ на серебряном электроде.

1 – $NaCl - KCl$ (1:1); $C(DyCl_3)$, моль/см³ · 10⁴:

2 – 0,8; 3 – 1,6; 4 – 2,3; 5 – 2,9.

$a - v = 0,02$ В/с; $b - v = 0,2$ В/с. $T = 973$ К. Эл. ср. – СУ.

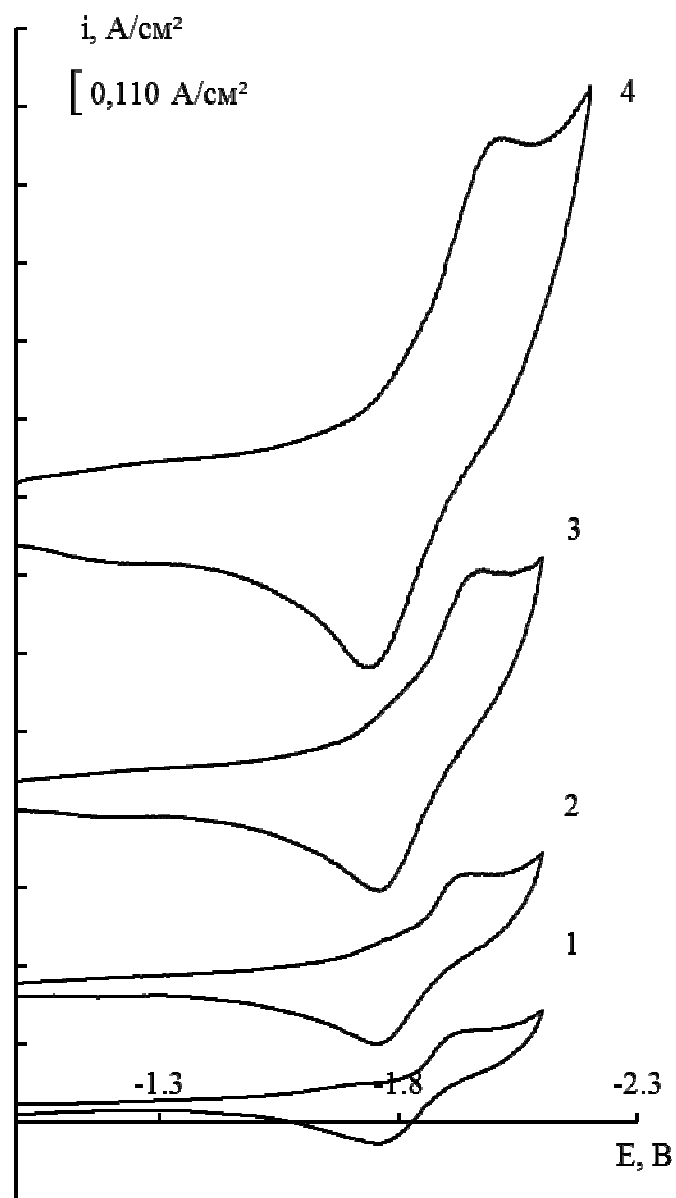


Рис. 5. Циклические вольтамперные зависимости расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{DyCl}_3$ на серебряном электроде при различных скоростях поляризации V , $\text{В}/\text{с}$: 1 – 0,02, 2 – 0,05; 3 – 0,2; 4 – 0,5. $C(\text{DyCl}_3) = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 ; $T = 973$ К. Эл. ср. – Cu .

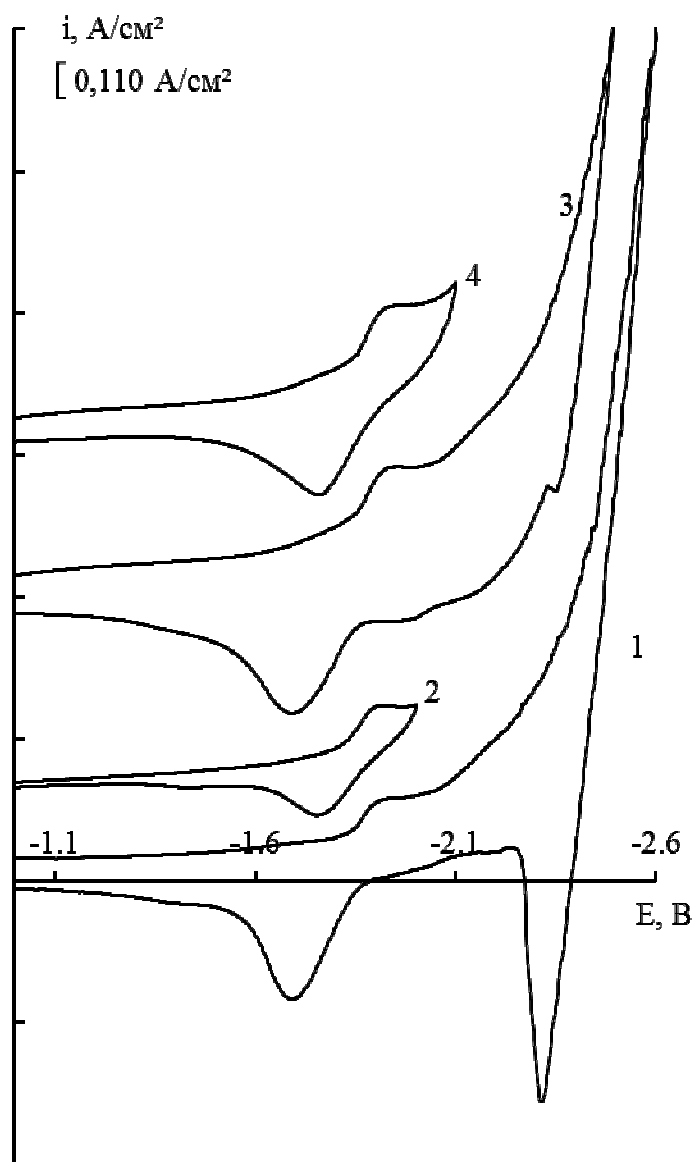


Рис. 6. Циклические вольтамперные зависимости
расплава $NaCl - KCl - DyCl_3$ на серебряном электроде

при различных потенциалах возврата и скоростях поляризации.

1 – (-2,60 В), $V = 0,02\text{В/с}$; 2 – (-2,00 В), $V = 0,02\text{В/с}$; 3 – (-2,6 В), $V = 0,1\text{В/с}$;
4 – (-2,1 В), $V = 0,1\text{В/с}$. $C(DyCl_3) = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; $T = 973$ К. Эл. ср. – СУ.

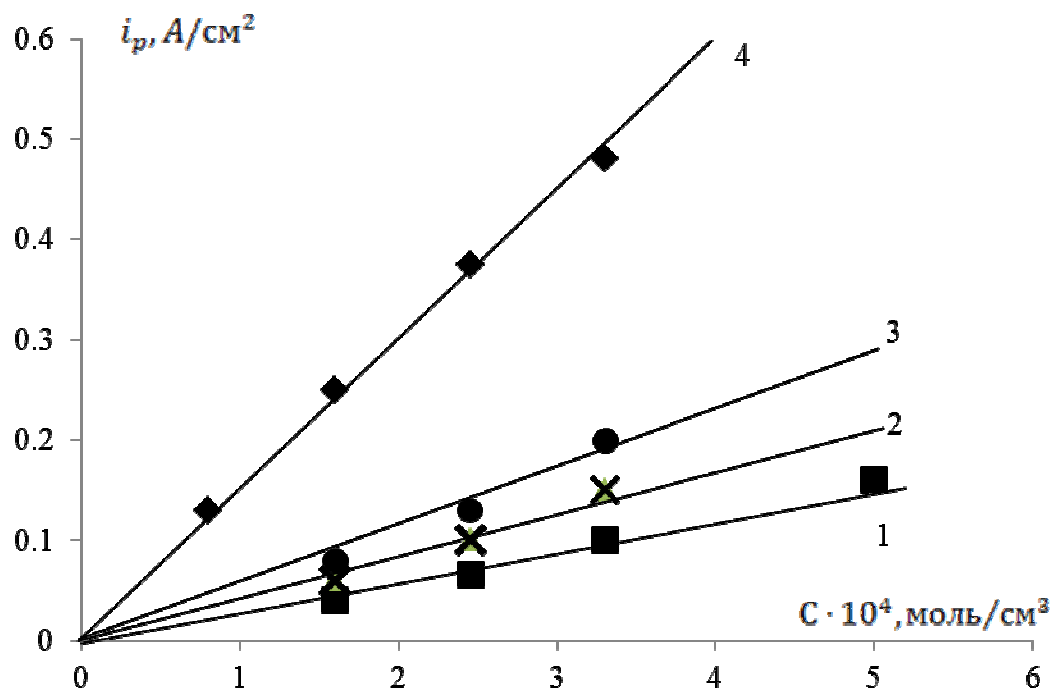


Рис. 7. Зависимость тока электровосстановления от концентрации $DyCl_3$ в расплаве $KCl - NaCl$ (1:1). Катод – W .
 V , В/с: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2. $T = 973K$.

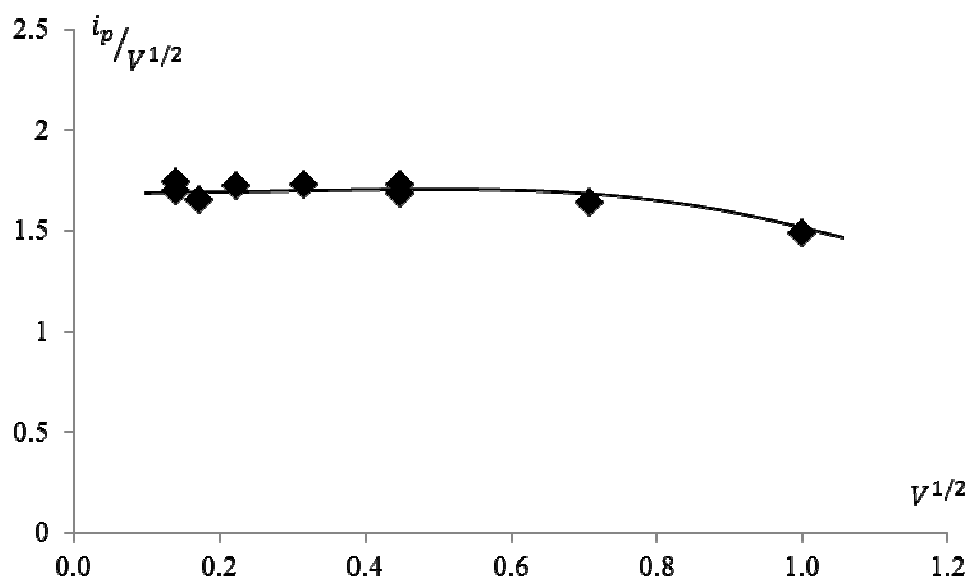


Рис. 8. Зависимость $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ процесса электровосстановления ионов диспрозия в расплаве $KCl - NaCl$.
 $C(DyCl_3) = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 973 K$. Катод - W .

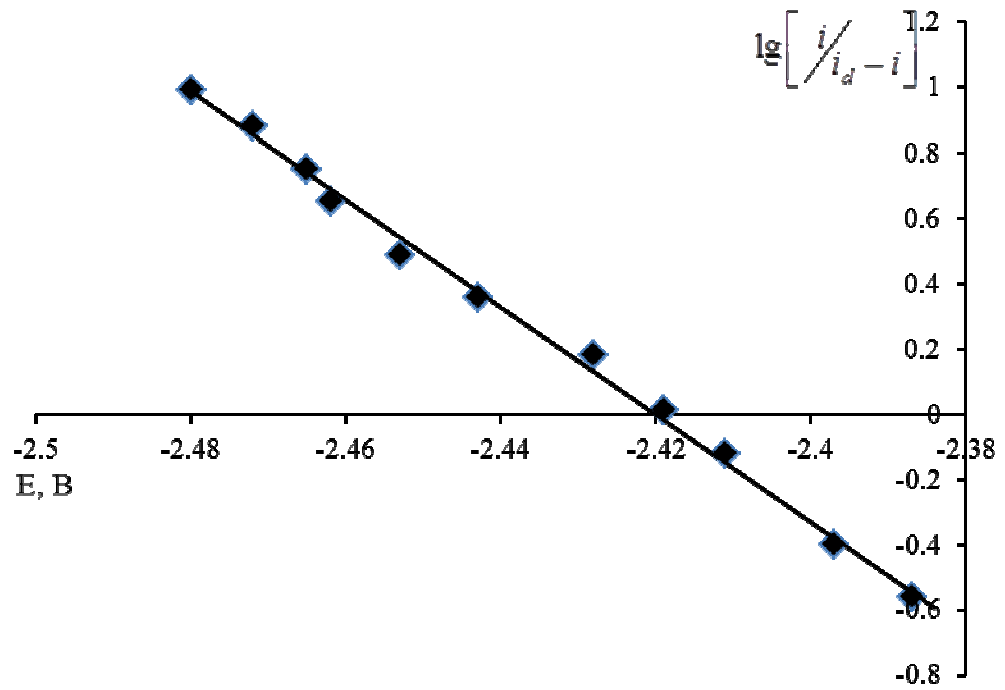


Рис. 9. Зависимость $E - \lg \left[\frac{i}{i_d} - i \right]$ процесса электровосстановления

ионов диспрозия в расплаве $KCl - NaCl$. Катод - W .

$C(DyCl_3) = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 , $T = 973 \text{ K}$. $V = 0,01 \text{ В/с}$.

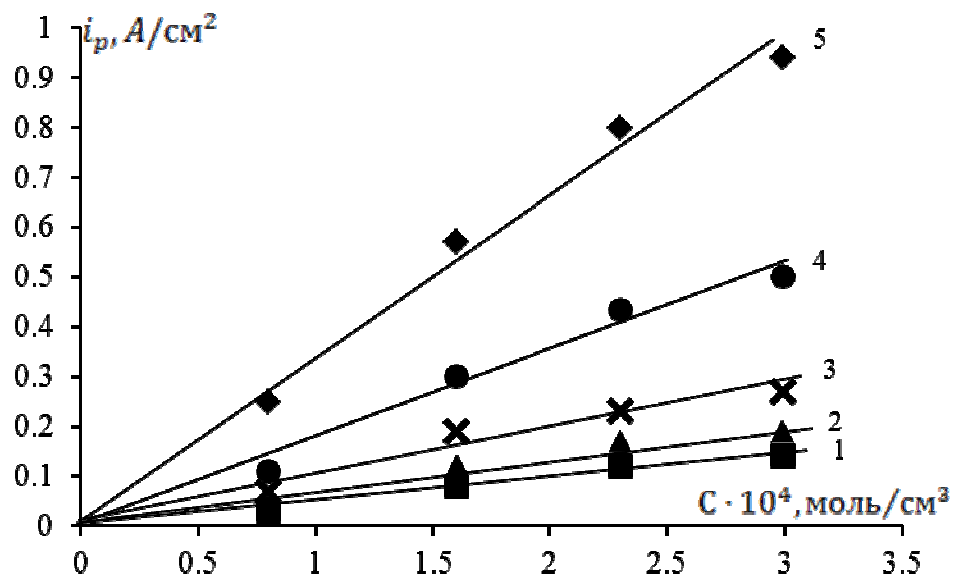


Рис. 10. Зависимость тока электровосстановления ионов диспрозия от концентрации $DyCl_3$ в расплаве $KCl - NaCl$ (1:1). Катод - Ag .

$V, \text{В/с}$: 1 - 0,01; 2 - 0,02; 3 - 0,05; 4 - 0,2; 5 - 0,5. $T = 973 \text{ K}$

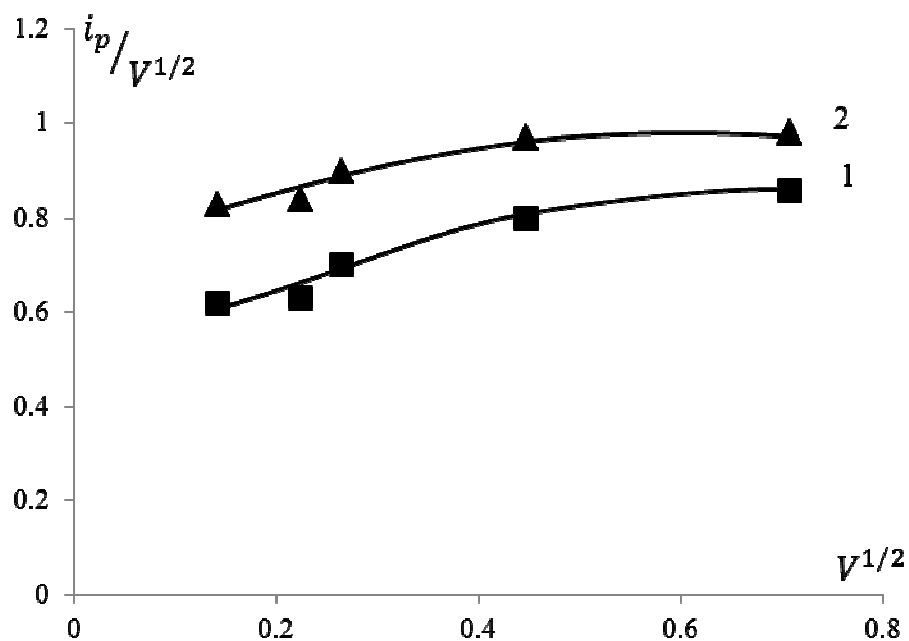


Рис. 11. Зависимость $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ процесса электровосстановления ионов диспрозия на серебре в расплаве $KCl - NaCl$.

1 – $C(DyCl_3) = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; 2 – $C(DyCl_3) = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; $T = 973$ К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» госконтракт 16.552.11.7045.

Статья 10.

УДК 544.65; 546.261

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

adamokovam1@yahoo.com

Данная работа посвящена электрохимическому синтезу тугоплавких соединений молибдена.

В работе представлено исследование механизма совместного электровосстановления ионов бора, кремния и молибдена в хлоридно-оксидных расплавах, а также результаты электрохимического синтеза силицидов и боридов молибдена в хлоридно-оксидных расплавах.

Ключевые слова: борид молибдена, силицид молибдена, электровосстановление, ионные расплавы, тугоплавкие соединения.

Сочетание прочностных характеристик с высокой износостойкостью, а также другими важными свойствами – электрофизическими, сопротивлением к высокотемпературному окислению и коррозии делает тугоплавкие соединения молибдена перспективными неорганическими материалами для новых областей техники, пригодных для эксплуатации в области высоких температур, скоростей, нагрузок в агрессивных средах [1].

Перспективность и целесообразность применения в электротехнике и электронике спеченных материалов на основе боридов и силицидов молибдена подтверждены многочисленными положительными результатами исследования их свойств. Разработка высокопроизводительных, экономичных и экологически безопасных способов производства и изучение физико-химических свойств тугоплавких соединений молибдена приобретает принципиально новое направление в технике в связи с необходимостью получения этих соединений высокой чистоты в виде порошков и поликристаллов заданной дисперсности, а также в связи с их использованием в качестве конструкционных материалов для изготовления крупногабаритных изделий [2].

Цель исследования: электрохимический синтез тугоплавких соединений молибдена в хлоридно-оксидных расплавах.

В данной работе приводятся результаты по разработке процесса электрохимическо-

го синтеза силицида и бориды молибдена, в частности, результаты по:

1. Исследованию механизма совместного электровосстановления ионов молибдена и кремния в хлоридно-оксидных расплавах.
2. Исследованию механизма совместного электровосстановления ионов молибдена и бора в ионных расплавах.
3. Проведению электрохимического синтеза силицида и бориды молибдена в хлоридно-оксидных расплавах.

Методы исследований и методика проведения эксперимента

Механизм совместного электровосстановления ионов молибдена, бора и кремния, а также электрохимического синтеза силицида и бориды молибдена исследовали с помощью комплекса современных электрохимических методов исследования и анализа, полученных продуктов электролиза: метод циклической вольтамперометрии, потенциостатический и гальваностатический электролиз, рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов электролиза, рентгенофлуоресцентный элементный анализ.

Результаты исследования

Изучение электрохимического поведения $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3 - \text{KBF}_4$ проводилось на платиновом катоде при температуре 550 °С.

На рис.1 приведены вольтамперные зависимости расплава $\text{NaCl}-\text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3 - \text{KBF}_4$ полученные на платиновых электродах.

Как видно из вольтамперных кривых при наличии в фоновом расплаве только фтороксимolibдат- ионов на катодной части наблюдаются два пика, соответствующие электроактивным частицам: $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ и MoOF_6^{2-} (кривая 2, рис. 1).

Добавление фторбората калия приводит к смещению равновесия в сторону образования фтороксимolibдат- иона MoOF_6^{2-} с потенциалом электровосстановления (-1,1В относительно платино-кислородного электрода сравнения, кривые 3, 4, рис. 1). При поляризации до потенциала электровосстановления бора при потенциале -1,5В относительно платино-кислородного электрода сравнения (кривая 4, рис. 1) происходит совместное электровыделение молибдена и бора. При поляризации до потенциала -1,4-1,5В выделения бора не происходит, так как не достигается потенциал его электровыделения.

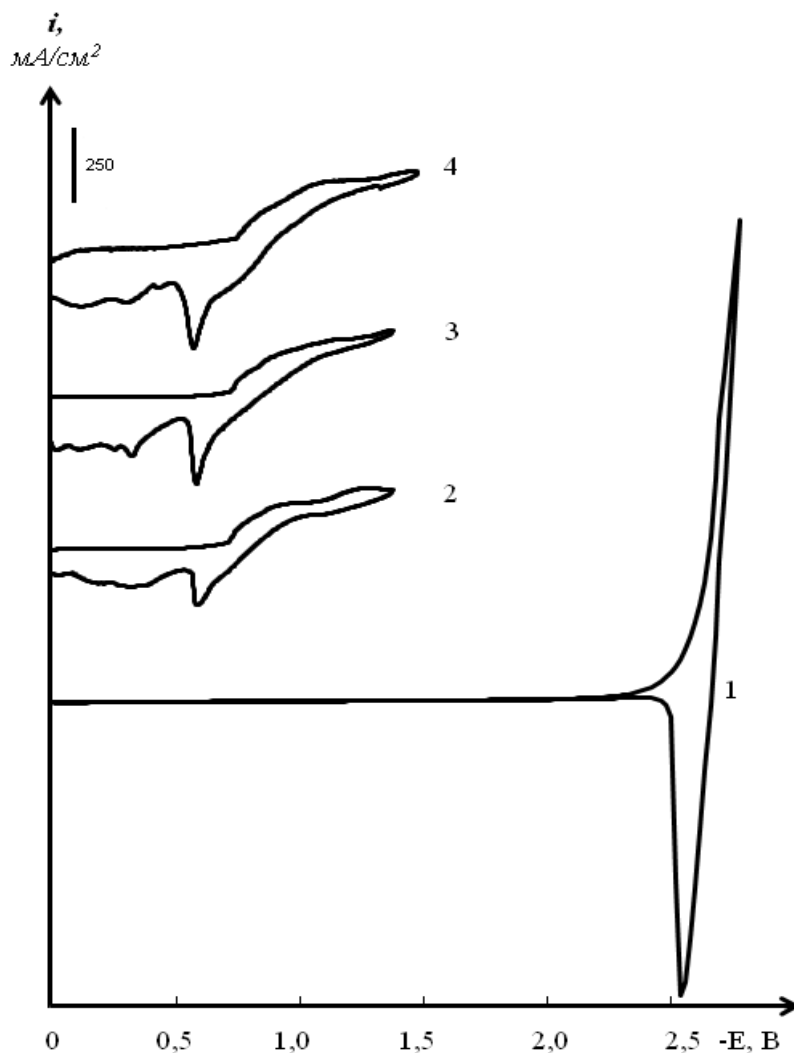


Рис.3.7. Вольтамперограмма расплава $\text{KCl-NaCl-CsCl-Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{-KBF}_4$. Фоновый электролит эвтектика KCl-NaCl-CsCl :
 1-фон, 2 - C ($\text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$)= $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 , 3- C (KBF_4)= $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/ см^3 , 4- C (KBF_4)= $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/ см^3 , $v=0,1$ В/с Скорость поляризации $v = 0,1$ В/с. Температура $T = 550^\circ \text{C}$. Индикаторный электрод – Pt, Площадь поверхности индикаторного электрода = $0,10 \text{ см}^2$, Электрод сравнения Pt/O.

На рис. 2 и 3 приведены результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа катодных осадков, полученных электролизом $\text{NaCl-KCl-CsCl-Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{-KBF}_4$ при температуре 550°C .

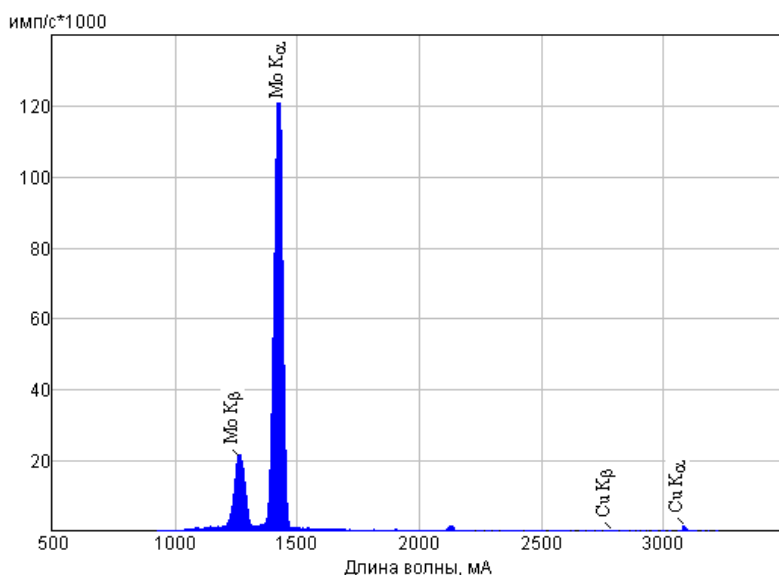


Рис.2. Результаты элементного анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3 - \text{KBF}_4$; при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$. Анод – стеклоуглерод, $S = 4.0\text{ см}^2$.

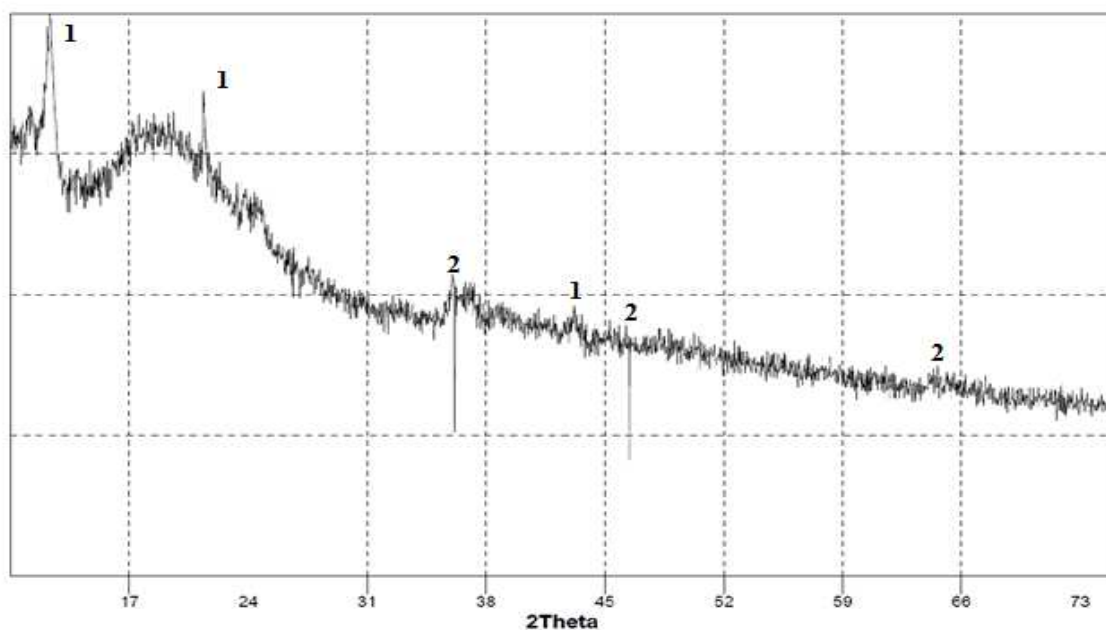


Рис. 3. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3 - \text{KBF}_4$; при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$. Анод – стеклоуглерод, $S = 4.0\text{ см}^2$. 1-стандартные линии В; 2- стандартные линии Мо.

Результаты проведенного исследования продуктов электролиза показали наличие фаз В и Мо.

Из результатов рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что образование фаз боридов молибдена прямым электрохимическим синтезом не происходит из данного расплава при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$. Возможен только диффузионный механизм образования соединений молибдена и вольфрама по схеме:



Изучение электрохимического поведения $\text{NaCl-KCl-CsCl -Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{- K}_2\text{SiF}_6$ проводилось на платиновом катоде при температуре 550 °С.

На рис.4 приведены вольтамперные зависимости расплава $\text{NaCl-KCl - CsCl - Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{- K}_2\text{SiF}_6$ полученные на платиновых электродах.

Как видно из рис. 4 (кривая 3) электровосстановление наиболее электроположительного компонента (молибдена) происходит при потенциале -0,95 В, а электровосстановление более электроотрицательного компонента (кремния) при потенциале -1,85 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Разница между потенциалами пиков восстановления двух компонентов составляет 0,9 В. Следовательно, для получения соединения между этими компонентами необходимо проводить электролиз при потенциалах больше, чем потенциал предельного тока более электроотрицательного компонента (кремния).

Схему получения соединения между этими компонентами можно представить следующим образом:

1. Электровосстановления наиболее электроположительного компонента (молибдена);
2. Электровосстановления более электроотрицательного компонента (кремния) на выделившемся молибдене;
3. Диффузионное взаимодействие молибдена и кремния с образованием силицида молибдена.

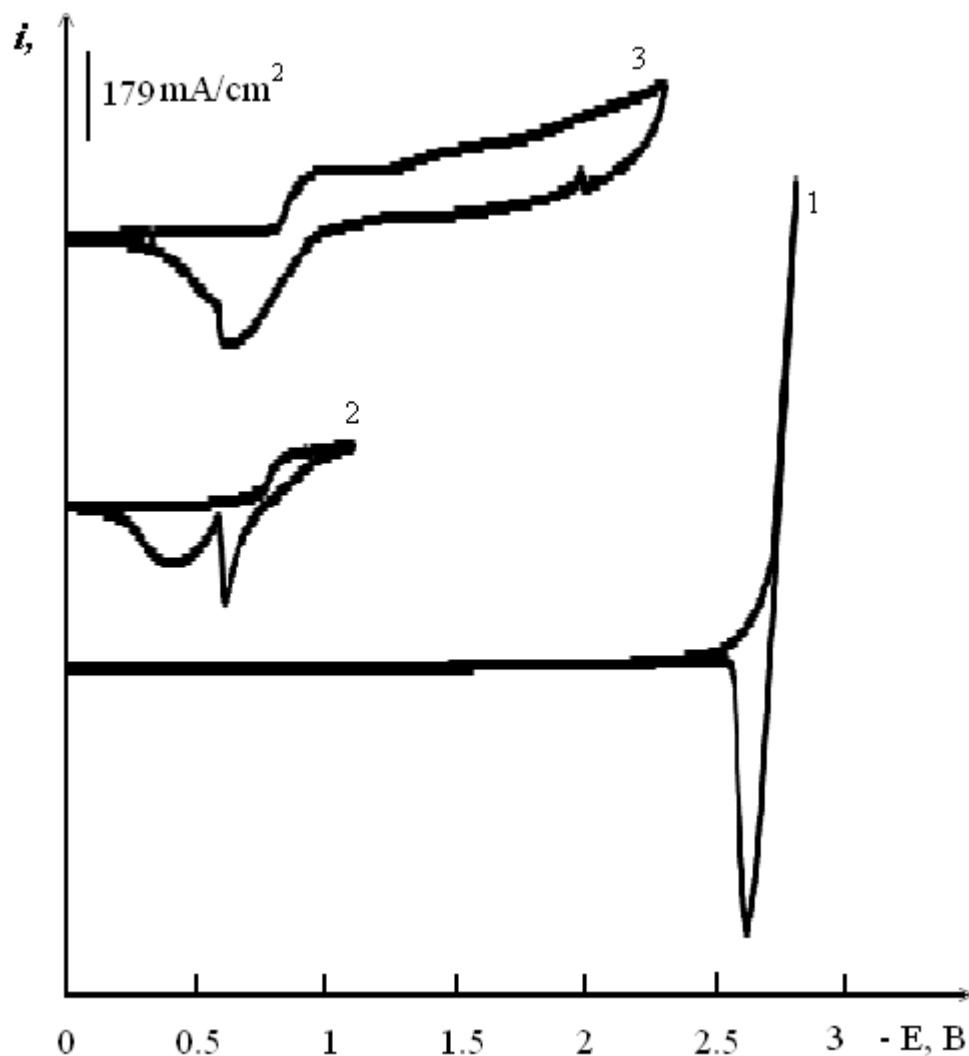


Рис.4. Вольтамперограмма расплава $\text{KCl-NaCl-CsCl-Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$. Фоновый электролит эвтектика KCl-NaCl-CsCl :
 1-фон, 2- $\text{C}(\text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3)=3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, 3- $\text{C}(\text{K}_2\text{SiF}_6)=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, Скорость поляризации $\nu = 0,1$ В/с. Температура $T = 550^\circ \text{C}$. Индикаторный электрод – Pt, Электрод сравнения Pt/O.

На рис. 5 и 6 приведены результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа катодных осадков, полученных электролизом $\text{NaCl-KCl-CsCl-Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 550°C .

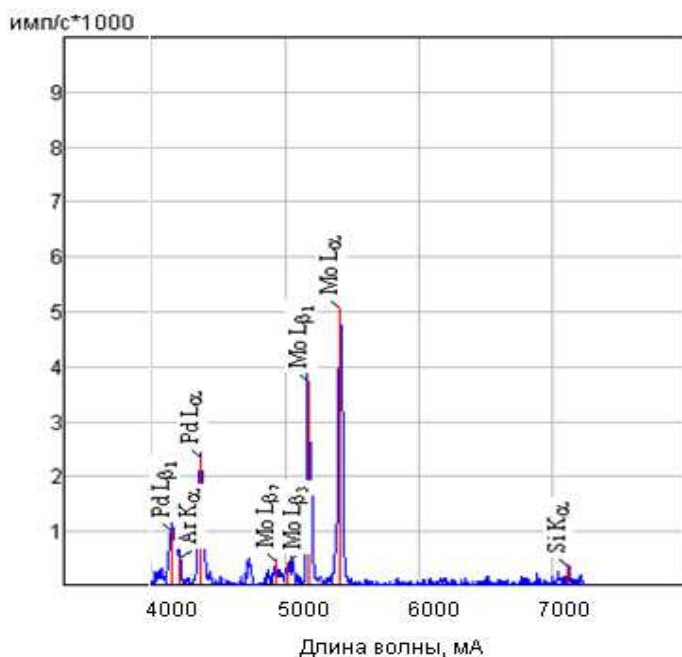


Рис. 5. Результаты элементного анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3 - \text{K}_2\text{SiF}_6$; $C(\text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3) = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, Температуре 550 °С. Анод – стеклогуглерод, $S = 4,0$ см².

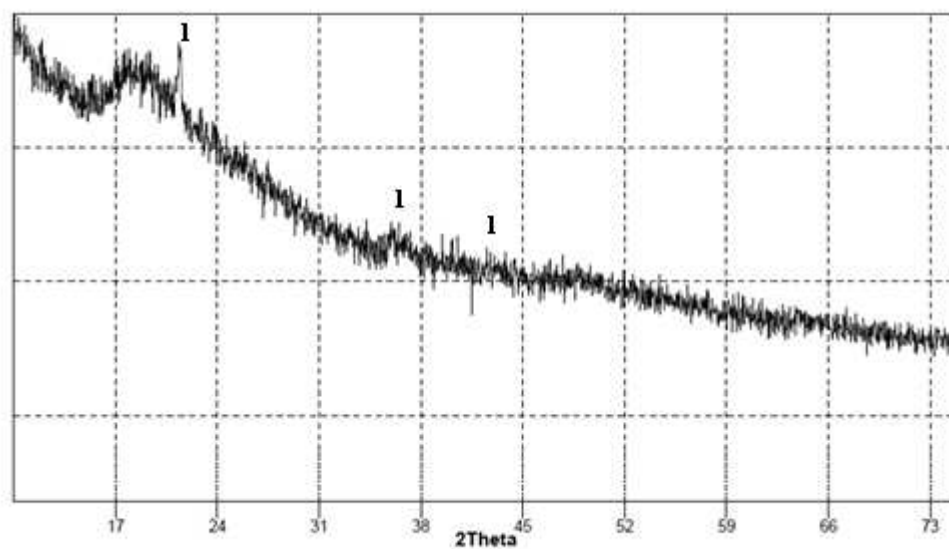


Рис. 6. Результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CsCl} - \text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3 - \text{K}_2\text{SiF}_6$; $C(\text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3) = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, Температуре 550 °С. Анод – стеклогуглерод, $S = 4,0$ см². 1- стандартные линии – MoSi_2 .

Выводы

1. Из анализа проведенных исследований установлено, что молибден существуют в низкотемпературной расплавленной системе $\text{KCl-NaCl-CsCl-Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ в виде двух фтороксидных комплексов $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ и MoOF_6^{2-} .

3. Установлено, что введение в расплав фторсиликат- и фторборат ионов влияет на равновесие между фтороскидными комплексами молибдена.

4. Показано, что введение этих добавок сдвигает равновесие в сторону образования MoOF_6^{2-} .

5. Образование фаз боридов молибдена прямым электрохимическим синтезом не происходит из расплава $\text{KCl-NaCl-CsCl-Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{-KBF}_4$ при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Показана принципиальная возможность получения силицид молибдена из расплавленной системы $\text{KCl-NaCl-CsCl-Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ при проведении процесса электролиза при потенциале выделения наиболее электроотрицательного элемента (кремния).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» госконтракт 16.552.11.7045.

Список литературы

1. Поминов Н.Н. Получение боридов железа, хрома, титана и борирование сталей в расплавленных солях, 1985, с. 5 – 7.

2. Самсонов Г. В. — Силициды и их использование в технике. Киев, Изд-во АН УССР, 1959. 204 с. сил.