Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

УДК 544.65; 546.26-162; 546.261;
№ госрегистрации 01201174095
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Ректор КБГУ
_____ Б.С. Карамурзов
«22» ноября 2011 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме «Проведение центром коллективного пользования научным оборудованием «Рентгеновская диагностика материалов» научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента»

Этап 2. «Проведение теоретических и экспериментальных исследований»

(промежуточный)
Шифр 2011-5.2-552-003-059»

Государственный контракт от «29» июля 2011г. № 16.552.11.7045
в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»
научно-исследовательские работы

Нач. УНИИД _____ В.М. Кузамышев

Руководитель темы _____ Х.Б. Кушхов

Нальчик 2011

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Профессор, д.х.н.	22.11.11	Х.Б. Кушхов	Введение, раздел 1, 2, 3 заключение

Исполнители темы:

старший преподаватель, к.х.н.	22.11.11	М.Н. Адамокова	Раздел 1, 3, 2
доцент, кх.х.н.	22.11.11	М.К. Виндижева	Раздел 1,2
Нач. УНИИД, к.х.н.	22.11.11	В.М. Кузамышев	Раздел 1, 3
старший преподаватель, к.х.н.	22.11.11	Р.А. Мукожева	Раздел 1, 2
старший лаборант	22.11.11	М.Р. Тленкопачев	Раздел 2
инженер	22.11.11.	В.А. Квашин	Раздел 2
инженер	22.11.11	Ф.Ю.Кучмезова	Раздел 2
студент магистратуры, по договору подряда	22.11.11	Р.М.Мамхегова	Раздел 2
аспирант	22.11.11	А.Н.Бесланеева	Раздел 2
инженер	22.11.11	З.Л. Бесланеева	Раздел 2
студент магистратуры, по договору подряда	22.11.11	Б.В. Бала	Раздел 2
студент магистратуры, по договору подряда	22.11.11	Н.А. Барышникова	Раздел 2
студент магистратуры, по договору подряда	22.11.11.	Р.А. Шампарова	Раздел 2
ассистент	22.11.11.	А.Х. Жазаева	Раздел 2
инженер	22.11.11.	К.Р. Кожемова	Раздел 2

Реферат

Отчет 156 с., 1 ч., 72 рис., 26 табл. 86 источников.

Ключевые слова: Наноматериалы конструкционного и функционального назначения, электрохимические технологии, рекуперация алмазного инструмента, рентгеновская диагностика материалов.

Объектом исследования являются наноразмерные порошки на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов, покрытия на сверхтвердые материалы; отработанные алмазные инструменты

Цель работы – проведение научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноразмерных порошков на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов, нанесение покрытий на сверхтвердые материалы и рекуперации отработанного алмазного инструмента и получение значимых научных результатов.

В процессе работы з**а счет бюджетных средств** проведены теоретические исследования, в том числе, проведены:

- квантовохимические расчеты катион-анионных взаимодействий в галогенидных расплавах содержащих ионы редких тугоплавких и редкоземельных металлов;

-проведены экспериментальные исследования;

-разработаны физико-химические основы исследования ионов электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

-разработаны процессы электрохимического синтеза материалов функционального назначения на основе редкоземельных металлов и металлов триады железа и бора;

-разработаны основы технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной керамики, а также комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих их использование в топливных элементах и электролизах для получения водорода.

-разработаны методы электрохимического синтеза керамических твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и молибдена и металлов триады железа.

-проведены исследования влияния окислительно-восстановительных свойств расплавленной среды на потенциалы алмазных электродов разной природы и определены способы их управления.

-изучены особенности электродных реакций и установлен механизм их протекания на межфазной границе алмаз-ионный расплав.

-разработаны электрохимические способы нанесения нанокристаллических пленок и покрытии функциональных материалов на кристаллы алмазов и созданы новые композиционные материалы на их основе.

-разработаны экологически чистые процессы анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

За счет внебюджетных средств проведены:
-Исследования в интересах внешних пользователей;
- Проведены теоретические исследования, в том числе:
-термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с кислородсодержащими соединениями элементов IV-VI групп при высоких температурах.
-термодинамическая оценка взаимодействий компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах.

Составлен промежуточный отчет.

Содержание

Введение **7**

1.Проведение теоретических исследований **9**

1.1.Квантовохимические расчеты катион-анионных взаимодействий в галогенидных расплавах содержащих ионы редких тугоплавких и редкоземельных металлов. *9*

1.1.1. Методика проведения теоретических исследований 12

1.1.2. Результаты проведенных квантовохимических расчетов 13

2. Проведение экспериментальных исследований **23**

2.1. Разработка физико-химических основ электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных металлов. *23*

2.1.1 Разработка физико-химических основ электрохимического синтеза твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и металлов триады железа 23

2.1.2 Разработка физико-химических основ электрохимического синтеза нанодисперсных порошков функционального назначения на основе редкоземельных металлов 47

2.2.Разработка процессов электрохимического синтеза материалов функционального назначения на основе редкоземельных металлов и металлов триады железа и бора *54*

2.3.Разработка основ технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной керамики, а также комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих их использование в топливных элементах и электролизах для получения водорода *79*

2.4.Разработка электрохимического синтеза керамических твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и молибдена и металлов триады железа *96*

2.5.Исследование влияния окислительно-восстановительных свойств расплавленной среды на потенциалы алмазных электродов разной природы и определение способов их управления *115*

2.6. Изучение особенностей электродных реакции и установления механизма их протекания на межфазной границе алмаз-ионный расплав *120*

2.7. Разработка электрохимических способов нанесения нанокристаллических пленок и покрытий функциональных материалов на кристаллы алмазов и создания новых композиционных материалов на их основе 122

2.8. Разработка экологически чистых процессов анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве 125

2.9. Термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с кислородсодержащими соединениями элементов IV-VI групп при высоких температурах..... 127

2.10. Термодинамическая оценка взаимодействий компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах..... 138

3. Обеспечение проведения исследований в интересах внешних пользователей 148

Заключение 150

Список литературы..... 152

Введение

Изучение сольватационных (катион-анионных) взаимодействий с участием ионов редких тугоплавких и редкоземельных металлов в галогенидных расплавах представляет собой важную задачу в виду важной роли катион-анионных взаимодействий в электрохимическом поведении этих систем. Структурные особенности сольватации ионов редких металлов в хлоридных расплавах остаются до сих пор неясными, а поведение ионов редких металлов в хлоридных расплавах практически не изучено.

Решение этой проблемы возможно на основе квантово-химических расчетов структуры и устойчивости хлоркомплексов ионов редких металлов, поскольку такие примеры в литетаруре практически отсутствуют.

Изучение структуры и устойчивости комплексов редких металлов методами ab initio представляет несомненный интерес в имеющемся сложном случае, когда различные экспериментальные методы дают противоречивые результаты.

Металлоподобные тугоплавкие соединения (карбиды, бориды, силициды) тугоплавких и редкоземельных металлов относятся к группе передовых керамических наноматериалов большой промышленной важности, так как обладают уникальным набором свойств, которые включают высокую температуру плавления (2600-2850°C) и высокую износостойкость, сопротивляемость к термоудару и хорошую устойчивость к окислению, а также широкий спектр электрохимических, магнитных, каталитических свойств. Поэтому эти материалы широко используются для создания износостойких частей механизмов, инструментальных материалов, резцов, безжелезистых сплавов, электродных материалов, магнитотвердых материалов. Этим обусловлено применение данных соединений в машиностроении, электронике, химической промышленности и других областях современной технике. В последнее время интерес к тугоплавким соединениям на основе тугоплавких и редкоземельных металлов усилился в связи с разработкой материалов с

наноструктурой. Наличием наноструктуры обусловлено значительное изменение физико-механических и физико-химических, биологических свойств и,соответственно, уникальные служебные характеристики наноматериалов.

Существуют различные способы получения композиционных керамических материалов на основе нанодисперсных порошков тугоплавких соединений тугоплавких и редкоземельных металлов: метод размола, механосинтез, карбидизация (борирование, сиилицирование) порошка металла, пиролиз, осаждение из газовой фазы, метод комулятивного взрыва, плазмохимический синтез, высокотемпературный электрохимический синтез. Среди способов получения тугоплавких соединений тугоплавких и редкоземельных металлов способных решить задачу получения их в виде наноразмерных порошков весьма перспективным является высокотемпературный электрохимический синтез из ионных расплавов (ВЭС). В основе ВЭС тугоплавких редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения лежат многоэлектронные электрохимические процессы совместного выделения компонентов, образующих соединение на катоде, и их последующим взаимодействием на атомарном уровне с образованием наноразмерных порошков.

Поэтому для разработки физико-химических основ электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок тугоплавких соединений тугоплавких и редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения необходимо знать механизм реализации многоэлектронных процессов совместного выделения компонентов синтезируемых соединений и способы управления этими процессами.

1.Проведение теоретических исследований

1.1.Квантовохимические расчеты катион-анионных взаимодействий в галогенидных расплавах содержащих ионы редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

Понимание особенностей сольватационного поведения ионов лантаноидов в хлоридных расплавах предоставляет основу для описания и предсказания особенностей спектроскопического [1-3], электрохимического [4, 5] и термодинамического [4, 6, 7] поведения их металлокомплексов. Изучение сольватационных взаимодействий с участием иона лантаноидов(III) в хлоридных расплавах представляет собой важную задачу в виду важной роли пирохимических процессов для развития нового поколения трансмутационых ядерных реакторов для переработки плутония и нептуния [8-10], улучшенных пирохимических технологий переработки высокорадиоактивных ядерных отходов [11-14] и получения чистых металлических редкоземельных металлов (РЗЭ) [15]. Практические успехи в разделении лантаноидов в эвтектических расплавах хлоридов, достигнутые в последние годы [16-18] предполагают необходимость дальнейших исследований особенностей сольватационного поведения ионов лантаноидов в хлоридных расплавах.

Возросшие в последние годы функциональные возможности квантовохимических программных пакетов и вычислительные ресурсы, находящихся в распоряжении исследовательских групп, позволяют на сегодняшний день априорно описывать сольватационные взаимодействий с участием РЗЭ в конденсированных средах исходя из разнообразных теоретических и практических интересов. Следует отметить, что квантовохимические расчеты галогенидных комплексов лантаноидов [19-23] позволяют заметно расширить имеющиеся теоретические представления об особенностях образования химических связей в соединениях 4f-элементов.

Координационные числа иона La(III) в хлоридных расплавах изучались различными экспериментальными методами, включая метод рентгеновской (XRD) [24-25] и нейтронной дифракции (ND) [26], а также метод тонкой структуры рентгеновского поглощения (XAFS) [25, 27].

Результаты метода рентгеновской дифракции для расплавленного $LaCl_3$ приводимые разными авторами дают различные оценки числа хлорид-ионов в

первой координационной сфере сольватированного иона La(III). По данным работы [24] координационное иона La(III) в расплаве его хлорида при 1150К составляет 7.1 при среднем расстоянии La-Cl равном 2.85 Å, а по данным работы [25] для 1173 К соответственно 6.2 и 2.82 Å.

В свою очередь ND-результаты предсказывают координационное иона La(III) в расплаве его хлорида при 1150 К равным 8.2 [26], тогда как XAFS-исследование [27] дает оценку 7.4, а по данным работы [25] соответственно 7.12.

Эти результаты также отличаются от результатов полученных ранее в работах [2, 28] спектроскопией комбинационного рассеяния и интерпретированных как преобладание в расплавах $LaCl_3$ высокосимметричных октаэдрических комплексов $LaCl_6^{3-}$ и фрагментов пространственных сеток, образованных ими.

В работе [29] показано, что спектр КР расплавленного $LaCl_3$, который традиционно интерпретируется в рамках преобладающей роли октаэдрических комплексов $LaCl_6^{3-}$ может быть успешно воспроизведен посредством МД-расчетов с поляризуемыми потенциалами взаимодействий для системы с преобладанием комплексов $LaCl_7^{4-}$ и $LaCl_8^{5-}$. Дальнейшее более подробное модельное изучение Рамановских спектральных особенностей расплавленных смесей $LaCl_3$ –NaCl и $LaCl_3$ -CsCl авторами представленное работе [3] показало, что для жидкого состояния расплавленного $LaCl_3$ при 1300 К невозможно сделать адекватный вывод о текущем координационном числе на основе анализа КР-спектров. Причиной этого является схожесть молекулярных движений для комплекса $LaCl_6^{3-}$ и его высших последователей $LaCl_7^{4-}$ и $LaCl_8^{5-}$, что в свою очередь приводит к суперпозиции колебательных частот, уширениям спектральных линий и невозможности выделения их друг от друга. На основании МД-расчетов с обновленными поляризуемыми потенциалами установлено, что для жидкого $LaCl_3$ при 1300 К среднее координационное число лантана по отношению к хлору составляет 7.61 [3]. Это свидетельствует о преобладающей роли комплексов $LaCl_7^{4-}$ и $LaCl_8^{5}$ в расплавленном $LaCl_3$.

При 300 К данные метода XAFS для кристаллического $LaCl_3$ [25] показывают наличие двух групп связей La-Cl: 6 коротких с расстоянием La-O 2.78±0.01 Å и 3 длинных с расстоянием La-O 3.05±0.01 Å, характерных для структуры тригранецентрированной тригональной призмой с двумя группами

неэквивалентных ионов хлора. Результаты XAFS для кристаллического $LaCl_3$ при 673 К показывают среднее координационное число иона La(III) 8.03 со средним расстоянием La-Cl 2.79±0.01 Å, на основании чего авторами [25] сделан вывод, что при переходе от кристаллического к жидкому состоянию для $LaCl_3$ наблюдается непрерывное изменение локальной структуры с постоянным уменьшением координационного числа при переходе к предельному случаю наиболее плотно-упакованного хлорокомплекса $LaCl_6^{3-}$.

Изучение особенностей электрохимического поведения иона лантана(III) в эвтектических расплавах LiCl-KCl [5] привело к выводу о преобладающей роли хлорокомплекса $LaCl_6^{3-}$ в процессах электровосстагновления иона La(III) в хлоридных расплавах. Эти выводы были подтверждены результатами последующих МД-расчетов локальной структуры модельного расплава $LaCl_3$–3KCl при 1123 К [30]. Тем не менее, было указано, что хлорокомплексы $LaCl_6^{3-}$ образуют непрерывную сетку расплава с периодическими искажениями и дисторсиями, что предполагает наличие и других ассоциативных форм.

Ранние МД-расчеты локальной структуры расплавленного $LaCl_3$ при 1150 К с потенциалами взаимодействий в рамках поляризуемой ионной модели [31] показали среднее координационное число иона La(III) 7.3 со средним расстоянием La-Cl 2.84 Å. Более поздние, МД-расчеты локальной структуры расплавленного $LaCl_3$ при 1150 К с потенциалами взаимодействий в рамках как жесткой ионной модели так и поляризуемой ионной модели [24] предсказывают среднее координационное число иона La(III) в расплаве его хлорида 7.5, что является свидетельством преобладания комплексов $LaCl_7^{4-}$ и $LaCl_8^{5-}$ в данной системе.

Недавние МД-расчеты поведения иона La(III) в стехиометрической смеси KCl-LiCl при 1096 К [32] показали, что для иона La(III) в изученной системе характерно координационное число равное 6.3 при соответствующем гидродинамическом радиусе иона La(III) в 3.32 Å.

Структурные аспекты поведения иона лютеция(III) в хлоридных расплавах не изучены. Анализ имеющихся экспериментальных данных по электрохимическим и диффузионным характеристикам иона лютеция в расплавах хлоридов привел авторов работы [33] к выводу о преобладании симметричных хлорокомплексов $LuCl_6^{3-}$ в Lu-содержащих хлоридных расплавах. Результаты недавней работы [34], в которой экспериментально

изучена самодиффузия иона лютеция в расплаве эвтектики LiCl-KCl и определена энергия самодиффузии 31.5±1.3 кДж/моль при сравнениями с известными энергиями самодиффузии для трехзарядных ионов La-Eu в расплаве эвтектики LiCl-KCl [35] также приводят к мысли о сходстве составов преобладающих комплексных частиц, существующих в системах $LnCl_3$-KCl-LiCl.

Таким образом, на основании вышесказанного следует, что структурные особенности сольватации иона La(III) в хлоридных расплавах остаются до сих пор неясными, а поведение иона Lu(III) в хлоридных расплавах практически не изучено. Для решения этой проблемы нами проведены квантовохимические расчеты структуры и устойчивости серии хлорокомплексов иона лантана(III) и лютеция (III), поскольку такие примеры в литературе практически отсутствуют. Следует, n=1-8) методами *ab initio* представляют несомненный интерес в имеющимся сложном случае, когда различные экспериментальные методы дают противоречивые результаты.

1.1.1. Методика проведения теоретических исследований

Нами использованы методы Хартри-Фока в ограниченном по спину приближении и теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка в полном базисном пространстве (MP2(Full)) для изучения структуры и устойчивости хлорокомплексов ионов лантана(III) и лютеция (III) с обшей формулой $LnCl_n^{(3-n)+}$ ($LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La и Lu, n=1-8) Отметим, что для металлокомплексов с закрытой оболочкой метод MP2 считается одним из наиболее точных для расчета структурных, термодинамических и кинетических характеристик [36].

Все расчеты выполнены с использованием квантовохимического пакета GAUSSSIAN-2003 [37]. Оптимизация молекулярной геометрии комплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ ($LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La и Lu, n=1-8)) выполнена в газофазных условиях, без каких либо ограничений по симметрии или в геометрических характеристиках. Принадлежность полученных структур истинным минимумам на поверхности потенциальной энергии подтверждалась через отсутствие отрицательных величин в компонентах гессиана [38].

Расчеты проведены с использованием экономичного в отношении затрат машинного времени эффективный остовный потенциал CEP-31G и соответствующего дубль-зета качества базисного набор [39]. Ранее нами установлено [40], что при расчете хлорокомплексов этот популярный квазирелятивистский эффективный остовный потенциалов для атома лантана практически не уступает по качеству более ресурсоемкому эффективному остовному потенциалу LANL2DZ [41]. Используемый квазирелятивистский CEP-31G псевдопотенциал в явном виде учитывает одноэлектронные скалярные релятивистские эффекты, без учета спин-орбитальных эффектов, которые невелики для закрытооболочечной электронной системы соединений La(III) и Lu(III) [39].

Известно, что для адекватного расчета структурных и энергетических характеристик галогенидных комплексов трехзарядных ионов лантаноидов, характеризующихся сильной поляризацией молекул лиганда, необходимо использование, по крайней мере, валентного дубль-зета качества базисного набора для атомов лиганда с использование поляризационных функций [14, 42]. Поэтому в сопряжении с эффективным остовным потенциалом CEP-31G использовался конвенционально входящий в схему релятивистских псевдопотенциалов семейства CEP валентный дубль-зета базисный набор [43] с одной поляризационной экспонентой для атома хлора равной 0.75 [44].

В представленной работе учет спин-орбитальных эффектов не производился, поскольку считается [36], что они невелики для электронных систем тяжелых металлов с закрытыми оболочками и в определенной мере учитываются использованием квазирелятивистских эффективных остовных потенциалов.

1.1.2. Результаты проведенных квантовохимических расчетов

Предварительно мы изучили максимально координированные структуры хлорокомплексов лантана и лютеция и обнаружили, что максимально возможное число ионов хлора в первой координационной сфере иона La(III) и Lu(III) есть восемь, и добавленный девятый анион хлора во время расчета мигрирует из первой координационной сферы во вторую. Поэтому можно считать, что в хлоридных расплавах солей лантана(III) и лютеция(III) максимально координированными в пределах первой координационной сферы

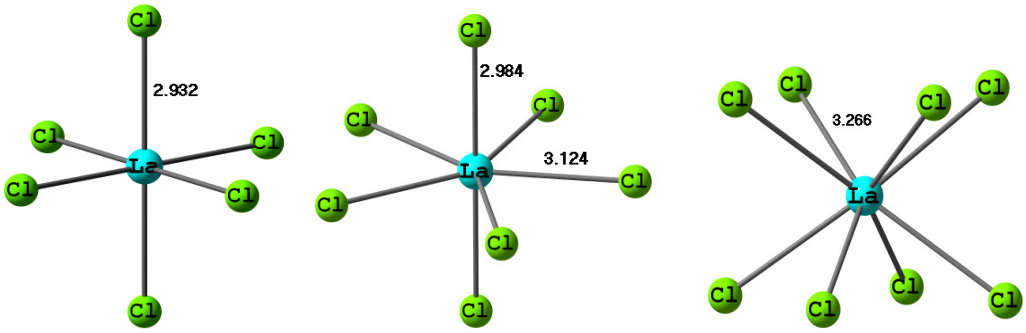
структурами будут являться семи- и восьмикоординированные комплексы состава $LnCl_7^{4-}$ и $LnCl_8^{5-}$ (Ln = La или Lu).

Симметрия и пространственные характеристики изученных комплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) на основании выполненных расчетов приведены в таблице 1. Структуры высших изученных комплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) представлены на рис. 1.

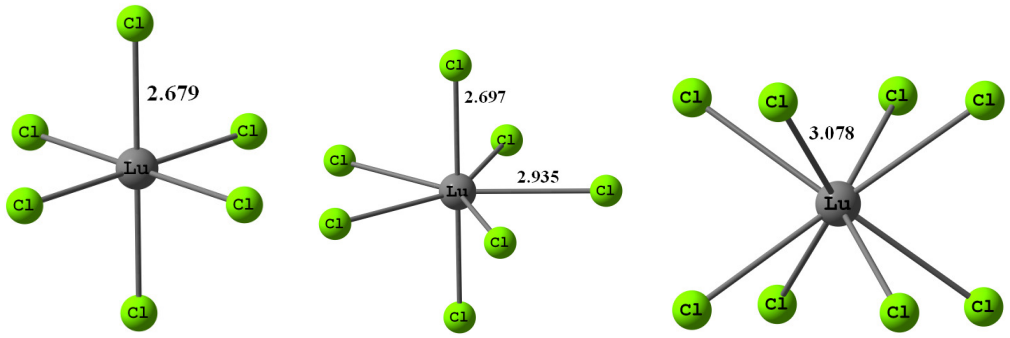
Таблица 1.

Структурные характеристики комплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) на основании проведенных неэмпирических расчетов.

структура	симметрия	тип молекулы	структура	симметрия	тип молекулы
$LnCl^{2+}$	$C_{\infty V}$	линейная	$LnCl_5^{2-}$	D_{3h}	тригональная бипирамида
$LnCl_2^{+}$	C_{2V}	угловая	$LnCl_6^{3-}$	O_h	октаэдрическая
$LnCl_3$	D_{3h}	плоская	$LnCl_7^{4-}$	D_{5h}	пентагональная бипирамида
$LnCl_4^{-}$	T_d	тетраэдрическая	$LnCl_8^{5-}$	D_{4d}	квадратная антипризма



а)



б)

Рис. 1. Оптимизированные методом MP2(Full) структуры комплексов (расстояния Ln-Cl приведены в Å):

а) $LaCl_6^{3-}$, $LaCl_7^{4-}$ и $LaCl_8^{5-}$ б) $LuCl_6^{3-}$, $LuCl_7^{4-}$ и $LuCl_8^{5-}$

Энергия связывания для изученных хлорокомплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ определялась в кластерном приближении для реакции: $Ln^{3+} + nCl^- \leftrightarrow LnCl_n^{(3-n)+}$ по следующей формуле

$$E_{св}=E[LnCl_n]^{(3-n)+}+E(Ln^{3+})-n\cdot E(Cl^-)$$

Основная информация об энергии связывания $E_{св}$, расстояниях Ln-Cl (Å), малликеновских зарядах на атомах лантаноида δLn (ē) в комплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu, n=1-8) и величина вклада электронной корреляции $E_{св}$(MP2)-$E_{св}$(RHF) в устойчивость комплекса полученная методами MP2(Full) и RHF представлена в таблице 2.

Таблица 2.

Энергии связывания ($E_{св}$), расстояние Ln-Cl (Å) (Ln = La или Lu), малликеновский заряд на атоме лантаноида δLn (ē) в комплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (n=1-8) полученные методом MP2(Full) и величина вклада электронной корреляции $E_{св}$(MP2)-$E_{св}$(RHF) в устойчивость комплекса

структура	**лантаноид**	**$E_{св}$, ккал/моль**	**R(Ln-Cl), Å**	**δLn, (ē)**	**$E_{св}$(MP2)-$E_{св}$(RHF), ккал/моль**
$LnCl^{2+}$	La	-442.39	2.462	2.187	-20.00
	Lu	-575.49	2.248	1.984	-76.28
$LnCl_2^+$	La	-733.13	2.548	1.777	-29.56
	Lu	-972.01	2.366	1.506	-152.56
$LnCl_3$	La	-918.47	2.647	1.613	-34.44
	Lu	-1262.37	2.404	1.260	-228.84
$LnCl_4^-$	La	-1012.01	2.717	1.499	-39.46
	Lu	-1437.20	2.468	1.172	-305.12
$LnCl_5^{2-}$	La	-998.44	3×2.802 2×2.852	1.372	-43.82
	Lu	-1486.83	3×2.559 2×2.599	1.299	-381.40
$LnCl_6^{3-}$	La	-911.02	2.930	1.334	-47.41
	Lu	-1457.24	2.679	1.415	-457.68
$LnCl_7^{4-}$	La	-727.33	2×2.998	1.338	-48.56

			5×3.103		
	Lu	-1318.33	2×2.697 5×2.935	1.656	-533.95
$LnCl_8^{5-}$	La	-481.88	3.255	1.397	-45.76
	Lu	-1118.55	3.079	1.932	-610.23

Зависимость энергии связывания в хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) от числа координированных хлорид-ионов по данным метода MP2(Full) приведена на рис. 2. Отметим, что согласно приведенным данным для иона лантана(III) наибольшей устойчивостью характеризуются хлорокомплексы состава $LaCl_4^-$ и $LaCl_5^{2-}$, тогда как для иона лютеция(III) наиболее устойчивыми являются структуры $LuCl_5^{2-}$ и $LuCl_6^{3-}$. Следует отметить крайне значительный энергетический вклад учета электронной корреляции для хлорокомплексов иона лютеция(III). Это наблюдение подтверждается выводами работы [21] о тенденции роста решающей роли обменного взаимодействия Паули в устойчивость хлорокомплексов ионов лантаноидов при переходе от Ce к Yb.

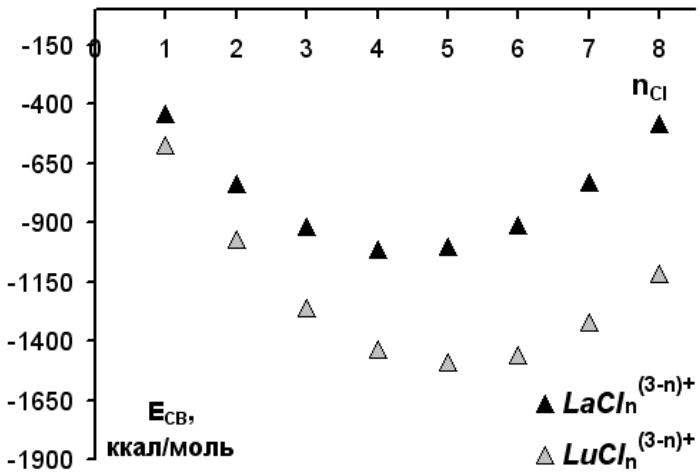


Рис. 2. Зависимость энергии связывания в хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) от числа координированных хлорид-ионов по данным метода MP2(Full)

Зависимости среднего расстояния Ln-Cl в хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) от числа координированных хлорид-ионов по данным методов RHF и MP2(Full) приведены на рис. 3-4. Следует отметить, что в

обоих случаях при n>5 происходит изменение наклона тренда. По-видимому, сильные электростатические взаимодействия в высших хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ приводят к более ажурной структуре соединений.

Результаты проведенных расчетов показывают закономерное увеличение расстояний Ln-Cl с увеличением числа хлорид-ионов участвующих в сольватации катиона лантаноида вследствие увеличения стерических взаимодействий между лигандами. Как и следовало ожидать, предсказываемые методом Хартри-Фока средние длины связей Ln-Cl превышают аналогичные, полученные методом MP2(Full). Причем с ростом координированных хлорид ионов разность длин связей Ln-Cl по данным обоих методов непрерывно возрастает, достигая величины 0.129 Å для комплекса $LaCl_8^{5-}$ и 0.143 Å для комплекса $LuCl_8^{5-}$.

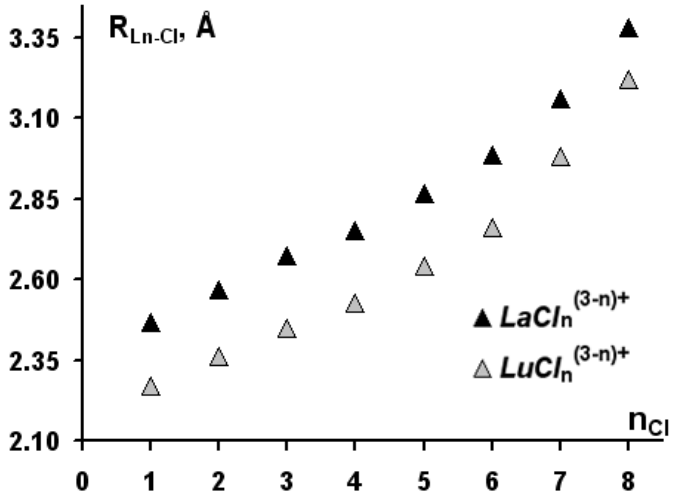


Рис. 3. Зависимость среднего расстояния Ln-Cl в хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) от числа координированных хлорид-ионов по данным метода RHF

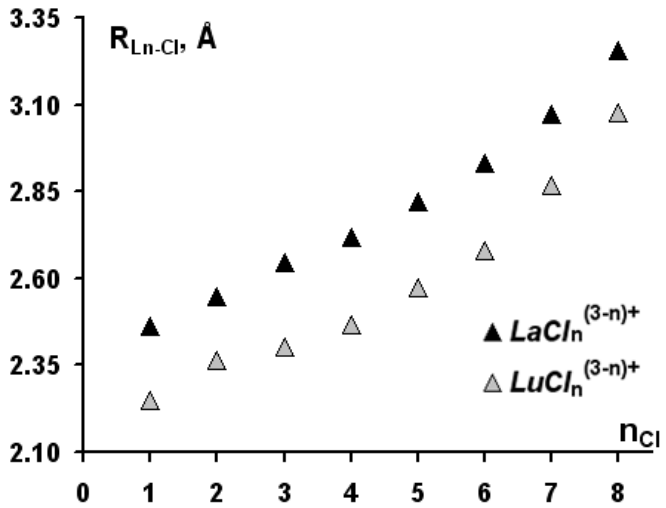


Рис. 4. Зависимость среднего расстояния Ln-Cl в хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) от числа координированных хлорид-ионов по данным метода MP2(Full)

На рис. 5 приведена рассчитанная величина малликеновского заряда на атоме лантаноида в изученных хлорокомплексах лантана и лютеция от числа координированных хлорид-ионов. Следует отметить заметное различие в поведении обоих зависимостей при n>4. Анализ приведенных данных для иона лантана свидетельствует, о непрерывном увеличении степени переноса заряда с p-орбиталей координированных хлорид-анионов на s, p, d- орбитали иона лантана по достижению комплекса $LaCl_6^{3-}$, а в высших комплексах наблюдается уменьшение степени переноса заряда. В свою очередь данные для иона лютеция свидетельствуют, что максимальный перенос заряда с p-орбиталей координированных хлорид-анионов характерен для комплекса $LuCl_4^-$, а при дальнейшем увеличении числа координированных хлорид-ионов степень переноса заряда резко уменьшается. По-видимому, это явление связано с заметным различием в распределении электронной плотности в хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$, обусловленным стабилизирующим влиянием полностью заполненной 4f-электронной оболочки для иона лютеция.

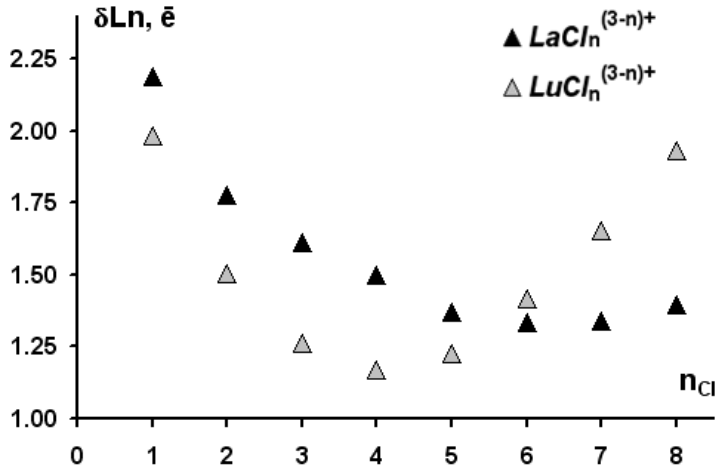


Рис. 5. Величина малликеновского заряда на атоме лантаноида в хлорокомплексах $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu) от числа координированных хлорид-ионов по данным метода MP2(Full)

Анализ зарядов на атомах координированных хлорид-анионов показал их значительную степень поляризации катионом Ln(III). Поскольку взаимодействия Ln^{3+}-Cl электростатические по своей природе [21] , то перенос заряда дает значимый энергетический вклад в устойчивость высших комплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$. В целом для изученных хлорокомплексов наблюдается монотонное возрастание анионного заряда на атомах хлора при увеличении числа координированных хлорид-анионов.

На основании расчетов методом MP2 средняя длина связи La-Cl в хлорокомплексе $LaCl_6^{3-}$ составляет порядка 2.930 Å, а хлорокомплексе $LaCl_7^{4-}$ порядка 3.073 Å. Как отмечалось выше, результаты метода XRD для расплавленного $LaCl_3$ приводимые разными авторами дают среднее расстояние La-Cl в расплаве 2.82-2.86 Å и среднее координационное число 6-7 [24, 25]. Очевидно, что структуры комплексов $LaCl_n^{(3-n)+}$ оптимизированные в газофазных условиях характеризуется более длинными расстояниями La-Cl по сравнению с таковыми для конденсированных условий характерных для расплавов. Очевидной причиной этого является неучет в рамках газофазных расчетов сильных поляризационных эффектов в искаженной тепловым движением квазикристаллической структуре расплава.

Завышение расстояний металл-галоген в среднем на 0.06-0.07 Å по сравнению с экспериментом при расчетах галогенидов лантаноидов с использованием псевдопотенциалов CEP-31G является известным фактом

[42, 45]. Рассчитанная нами методом MP2 длина связи La-Cl 2.647 Å в молекуле $LaCl_3$ близка к оценкам 2.642 Å полученной точным методом МК-ССП [46] и наиболее точной оценке 2.612 Å полученной методом CISD+Q [47] с использованием псевдопотенциала CEP-31G. Критически оцененная и рекомендуемая длина связи La-Cl в молекуле $LaCl_3$ составляет 2.59 Å [48].

Применяя эти коррекции к результатам наших расчетов на уровне MP2 получаем среднюю величину расстояния La-Cl для хлорокомплекса $LaCl_6^{3-}$ порядка 2.86-2.87 Å, что приемлемо согласуется с диапазоном экспериментальных значений 2.85±0.04Å в расплаве $LaCl_3$ [24, 25, 27]. Следовательно, исходя из структурных данных, можно сделать вывод, что в расплавленном $LaCl_3$ преобладающей формой является комплекс $LaCl_6^{3-}$, что согласуется с предположениями работы [49], основанной на анализе КР-спектров комплексов K_3LaCl_6, $Cs_2NaLaCl_6$, Cs_3LaCl_6 до и после плавления. Предположение работы [26] о доминировании 8-ми координированной структуры в расплаве $LaCl_3$ по данным метода ND с учетом рассчитанных нами структурных характеристик хлорокомплекса $LaCl_8^{5-}$ не находят подтверждения.

Рассчитанная нами методом MP2 длина связи La-Cl 2.404 Å в молекуле $LuCl_3$ близка к оценкам 2.450 Å полученной точным методом МК-ССП [46] и наиболее точной оценке 2.428 Å полученной методом CISD+Q [47] с использованием псевдопотенциала CEP-31G.. Критически оцененная и рекомендуемая длина связи Lu-Cl в молекуле $LaCl_3$ составляет 2.416 Å [48].

Исходя из полученного нами среднего расстояния Lu-Cl для комплекса $LaCl_6^{3-}$ 2.679 Å и предполагая, что величина коррекции к результатам наших расчетов на уровне MP2 составляет 0.06-0.07 Å, можно предсказать, что средняя величина расстояний Lu-Cl в хлоридных расплавах при доминирующей роли хлорокомплексов $LuCl_6^{3-}$ должна составлять порядка 2.61-2.62 Å. Это предположение подтверждается известными фактами, что в комплексном хлориде состава $Cs_2Lu_7Cl_{18}$ имеется структурный симметричный фрагмент состава -$LaCl_6$- со средним расстоянием Lu-Cl 2.583 Å [50], а в комплексном хлориде состава $Cs_3Lu_2Cl_9$ есть низкосимметричный фрагмент состава -$LaCl_6$- со средним расстоянием Lu-Cl 2.593 Å [50].

Рассчитанная нами средняя для всех изученных хлорокомплексов величина контракции при переходе от La к Lu составляет 0.22±0.03 Å, что

близко к аналогичной величине 0.226 для трихлоридов лантаноидов [51] на основании расчетов методом MP2 с расширенными базисными наборами трипл-зета качества.

Для лучшего понимания молекулярной картины сольватации ионов лантаноидов в хлоридно-солевых расплавах необходимы дальнейшие изучения с явным учетом влияния противоионов-металлов и эффектов конденсированности среды за счет применения соответствующих сольватационных моделей.

Таким образом, методами *ab initio* Хартри-Фока и теории MP2 рассчитаны структурные и энергетические характеристики хлорокомплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln = La или Lu, n=1-8), позволяющие детально представить сольватационные взаимодействия на микроскопическом молекулярном уровне и подтвердить, что в хлоридно-солевых расплавах ионы La(III) и Lu(III) могут быть максимально 8-координированы. Полученные результаты свидетельствуют о преобладающей роле комплексов $LaCl_6^{3-}$ в локальной структуре расплавленного $LaCl_3$. Спрогнозировано, что средняя величина расстояний Lu-Cl в хлоридных расплавах при доминирующей роли хлорокомплексов $LuCl_6^{3-}$ должна составлять порядка 2.61-2.62 Å.

2. Проведение экспериментальных исследований

2.1. Разработка физико-химических основ электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных металлов

2.1.1 Разработка физико-химических основ электрохимического синтеза твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и металлов триады железа

Основным лимитирующим фактором увеличения скорости синтеза карбидов является создание пропорционально высокой концентрации углеродсодержащих электрохимически активных частиц. Поэтому нам представилось необходимым исследовать возможность ВЭС карбидов с использованием в качестве источника углерода карбонат-ион. Изучение электрохимического поведения расплавленной системы Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3 проводилось на Pt, W и Ni рабочих электродах при температуре 1023÷1173 K. На рис.6 приведены вольтамперные зависимости расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4 -Li_2CO_3 на никелевом катоде.

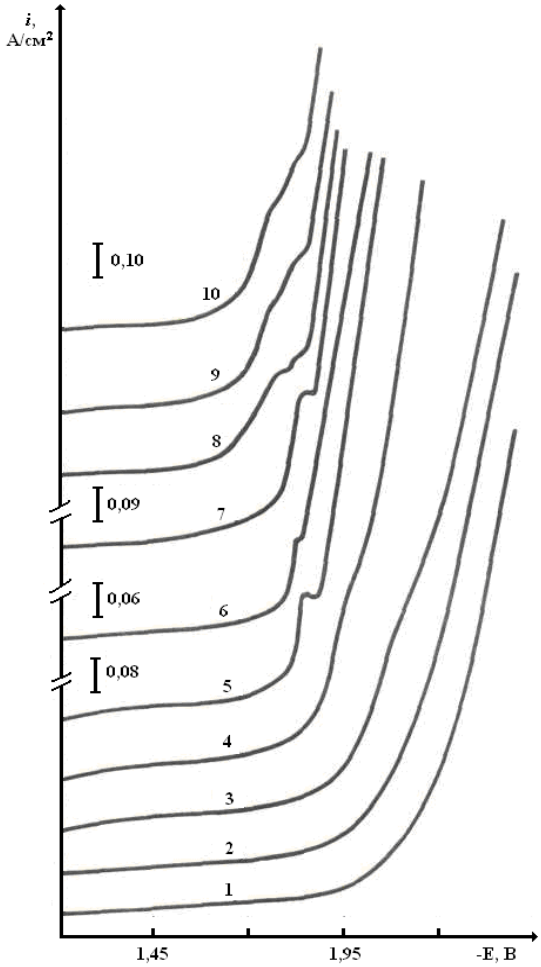


Рис.6. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4 (1), содержащего Li_2WO_4, моль%: 2 - 10,0; 3 - 20,0; 4 - 30,0; (5-10) - 4,0; Li_2CO_3, моль. %: (1-5) – 0; 6 - 1,0; 7 - 2,5; 8 - 5,0; 9 - 10,0; 10 - 15,0. Скорость поляризадии 0,1 В/с. Катод - никель. T = 1123 K.

Введение до 20 моль.% вольфрамата лития в расплав вольфрамата натрия не позволяет обнаружить его электрохимической активности. Однако, вольтамперные зависимости смещаются в положительную область потенциалов по сравнению с вольтамперограммой фона, как и стационарный потенциал никелевого электрода. Тенденция к проявлению волны наблюдается только при концентрации Li_2WO_4 выше 20 моль.%. При содержании вольфрамата лития 40,0 моль.% при потенциалах -(1,8÷1,9) В относительно Pt/O_2 электрода сравнения наблюдается пик восстановлении Li_2WO_4. Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциале пика показал наличие в катодном осадке металлического вольфрама.

В данном случае механизм образования электрохимически активных частиц наиболее достоверно можно описать, используя теорию катионного катализа, с единственным отличием, что в вольфраматном расплаве трудно создать избыток сильнополяризующих катионов. Введение значительного количества волъфрамата лития в расплав Na_2WO_4 приводит к катионизации ионов WO_4^{2-} ионами Li^+. Что соответствует схеме:

$$xLi^+ + WO_4^{2-} \leftrightarrow \{Li_xWO_4\}^{x-2}$$	(1)

где x > 2. Такая схема подтверждается значениями потенциалом выделения вольфрама -(1,8÷1,9) В - значительно более отрицательным по сравнению с электровосстановлением анионов $W_2O_7^{2-}$ и более положительным по сравнению с электровосстановлением анионов WO_4^{2-} (фоновая кривая). Процесс электрохимического восстановления анионов WO_4^{2-}, катионизированных ионами Li^+, можно описать общей схемой:

$$\{Li_xWO_4\}^{x-2} + 6e \rightarrow W + \frac{x}{2}Li_2O + \left(4 - \frac{x}{2}\right)O^{2-}$$	(2)

Карбонат лития в вольфраматном расплаве восстанавливается при потенциале -(1,0÷1,3) В. Следовательно, для совмещения потенциалов выделения углерода и вольфрама, которое необходимо для реализации электрохимического синтеза, требуется управление факторами, влияющими на скорость восстановления углерода. В исследуемой системе этим условием является концентрация Li_2CO_3. С ее ростом наблюдается смещение стационарного потенциала никелевого электрода в отрицательную область и появление двух пиков. Первый из которых при потенциале -1,725 В соответствует электровосстановлению карбонат-иона, а второй при потенциале -1,825 В - электровыделению вольфрама по реакции (2).

Относительно отрицательный потенциал выделения углерода обусловлен электрохимической реакцией катодного восстановления карбонат-иона, которая оказывает определяющее влияние на суммарный поток восстанавливающих соединений углерода, вследствие высокой концентрации Li_2CO_3. Данный процесс можно описать схемой:

$\{Li_xCO_3\}^{x-2} + 4e \rightarrow C + \frac{x}{2}Li_2O + \left(3 - \frac{x}{2}\right)O^{2-}$	(3)

Дальнейшее увеличение концентрации Li_2CO_3 приводит к росту пиков и их совмещению при потенциале -(1,8÷1,85) В. При концентрации Li_2CO_3 более 10 моль.% катодным продуктом электролиза является WC. Образование карбидов вольфрама происходит за счет атомарного взаимодействия вольфрама и углерода на катоде по реакции:

$_xW + C \rightarrow W_XC$	(4)

Стехиометрия продукта определяется составом электролита и потенциалом электролиза (табл.1).

Таблица 1.

Зависимость фазового состава продуктов электролиза системы Na_2WO_4 (40 моль.%)-Li_2WO_4-Li_2CO_3 от концентрации Li_2CO_3. T = 1173 K.
Анод – платина

Концентрация LI_2CO_3 моль.%	**Потенциал электролиза, В, относительно pt/o_2**	**Фазовый состав продукта электролиза**
0	**1,9**	**W**
1,0	**1,9**	**W, «СЛЕДЫ» W_2C**
2,5	**1,9**	**W, W_2C, «СЛЕДЫ» WC**
5,0	**1,85**	**W_2C, WC**
5,0	**2,0**	**W_2C, «СЛЕДЫ» WC**
10,0	**1,8**	**WC**
15,0	**1,8**	**WC, СВОБОДНЫЙ УГЛЕРОД**

Исследование совместного электровыделения вольфрама, никеля, кобальта и железа из вольфраматных расплавов

До начало проведений исследований по механизму совместного электровостановления ионов вольфрама с никелем, кобальтом и железом. Необходимо было решить задачу по определению растворимости вольфраматов триады железа (никеля, кобальта и железа) в вольфрамате натрия. Для этого нами был использован метод циклической вольтамперометрии.

На рис.7. представлены вольтамперограммы расплава Na_2WO_4-$NiWO_4$. Введение первых порций вольфрамата никеля в фоновый электролит - вольфрамат натрия приводит к появлению небольшого пика волны восстановления ионов никеля при потенциале –(0,5-0,6) В относительно платино-кислородного электрода сравнения (рис.7, кривые 2-7). Как видно из рис.8. увеличение концентрации вольфрамата никеля приводит к линейному росту плотности тока до концентрации $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3, что соответствует 2,5 - 3,0 мас.%.

С увеличением концентрации вольфрамата никеля зависимость плотности тока пика электровосстановления $NiWO_4$ от концентрации перестает быть линейной, что объясняется достижением предельной растворимости вольфрамата никеля в вольфрамате натрия и установлением равновесия:

$$NiWO_4 + Na_2WO_4 \leftrightarrow NiO + Na_2W_2O_7 \qquad (5)$$

Рентгенофазовый анализ катодных осадков потенциостатического электролиза при потенциале завершения волны электровосстановления ионов никеля (-0,7 В) показал наличие только фазы металлического никеля (рис. 10), а при потенциале -(1,6-1,8) В показал наличие фазы металлического Ni, W и сплава NiW (рис. 11).

Далее в расплав мы вводили вольфрамат лития для получения электрохимически активных частиц вольфрама-ионов WO_4^{2-}, катионизированных ионами лития. Как видно из рис.9 (кривые 5, 6), введение вольфрамата лития приводит к появлению волны электровосстановления вольфрама при потенциале –(1,6-1,8) В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Разница в потенциалах выделения никеля и вольфрама в данном расплаве составляет порядка 1,0 В.

Увеличение концентрации вольфрамата лития до 40 моль.% не приводит к сближению потенциалов выделения никеля и вольфрама, но наблюдается кажущееся смещение всей вольтамперной зависимости в

положительную область потенциалов, вызванного изменением потенциала платино-кислородного электрода сравнения.

Анализ вольтамперных зависимостей электровосстановления ионов никеля на фоне расплавов Na_2WO_4-$NiWO_4$ проводили по общеизвестным диагностическим критериям. Эти данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Некоторые электрохимические параметры электровосстановления ионов никеля в расплаве Na_2WO_4-$NiWO_4$ на платиновом электроде при T=1173 К

v, В/с	$v^{1/2}$	i_p, *А/см*^{2}	$i_p / v^{1/2}$	$-E_p$, *В*	$-E_{p/2}$, *В*	*ΔE, В*	*n*
$C(NiWO_4)= 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/см*^{3}							
0,1	0,32	0,0414	0,129	0,573	0,503	0,07	2,4
$C(NiWO_4)= 4{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/см*^{3}							
0,1	0,32	0,144	0,452	0,633	0,555	0,068	2,1
$C(NiWO_4)= 6{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/см*^{3}							
0,1	0,32	0,203	0,635	0,546	0,458	0,053	2,3

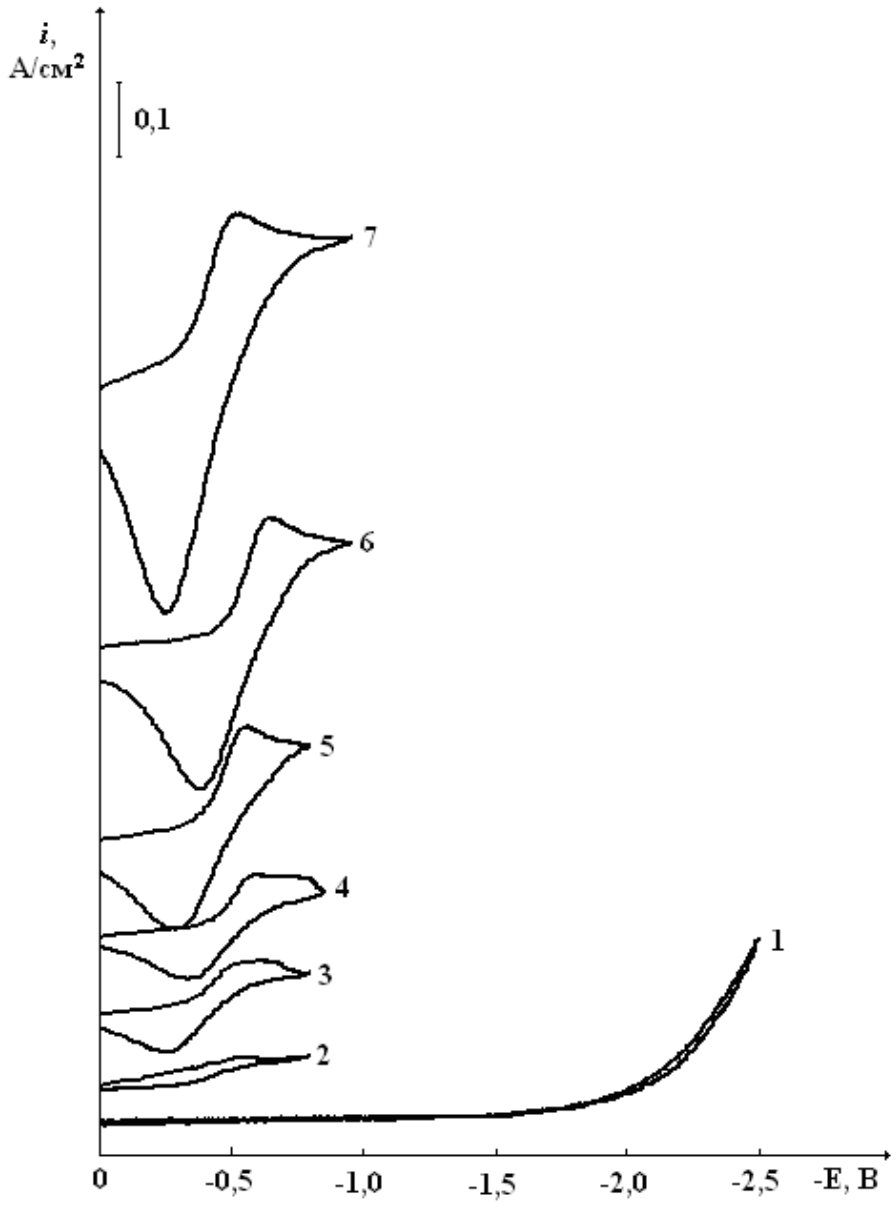


Рис.7. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4 при последовательном добавлении С ($NiWO_4$),·10^4 моль/см^3: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 3,5; 7 – 4,0. T = 1173 К. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с.

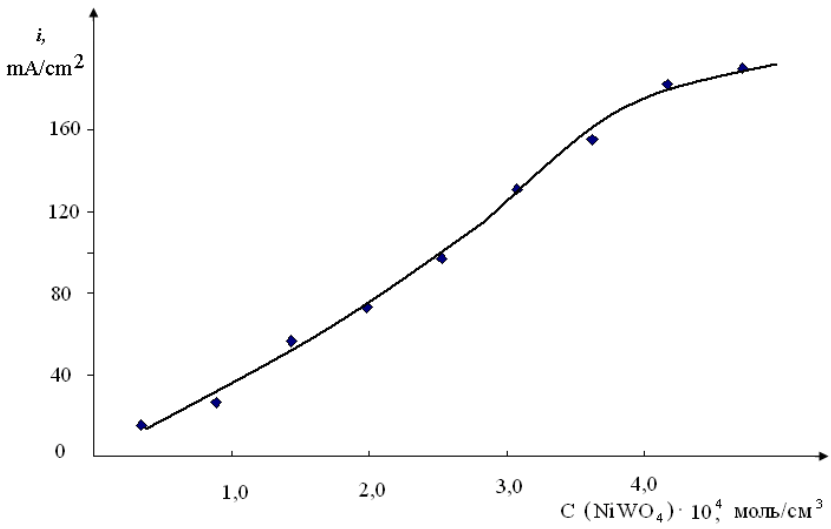


Рис. 8. Зависимость плотности тока пика волны электровосстановление ионов Ni от концентрации $NiWO_4$ в расплаве Na_2WO_4

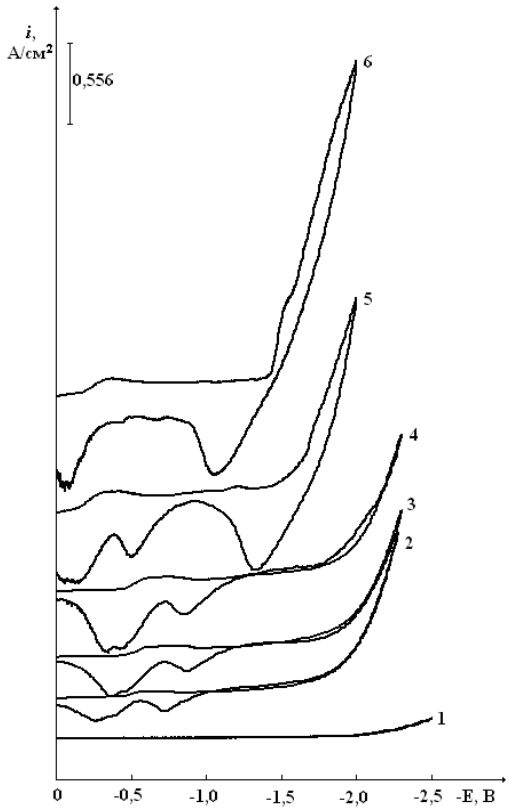


Рис.9. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4, содержащего Li_2WO_4 и $NiWO_4$: 1 – фоновая кривая расплава Na_2WO_4; $C(NiWO_4)$ 10^4 моль/см^3: 2 - 2,0 3 - 3,0;(4-6) - 4,0; $C(Li_2WO_4)$, моль.%: (1-4) - 0; 5 - 20,0; 6 - 40,0. T = 1173 K. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с

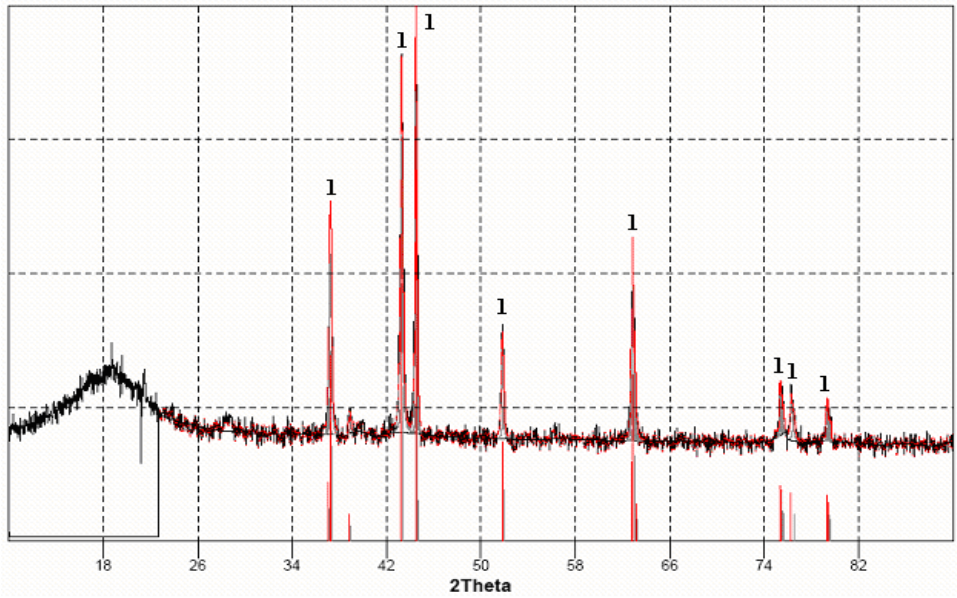


Рис.10. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом при потенциале -0,7 В из расплава Na_2WO_4-$NiWO_4$, катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173 К.1 - стандартные линии Ni

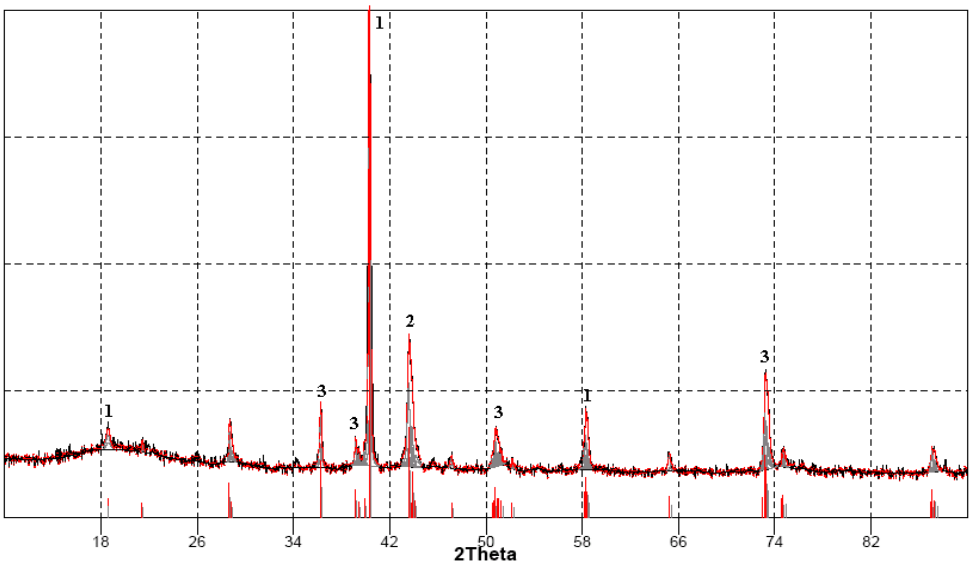


Рис.11. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом при потенциале -1,7 В из расплава Na_2WO_4-$NiWO_4$, катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173 К.
1 - стандартные линии W, 2 - стандартные линии Ni, 3 – стандартные линии NiW

Потенциал электровосстановления ионов кобальта на фоне вольфрамата натрия составляет –(0,5-0,8) В (рис.12). Как видно из форм вольтамперных зависимостей на рис. 12, механизм электровосстановления кобальта на фоне вольфрамата натрия носит необратимый характер, о чем можно судить по форме самих вольтамперограмм (более растянутых по оси потенциалов) и по разнице потенциалов катодного и анодного пиков (200-300 мВ). Результаты рентгенофазового анализа продуктов потенциостатического электролиза при потенциале -0,7 В показал наличие металлического кобальта (рис. 13).

Рис. 12. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4, содержащего $CoWO_4$ и Li_2WO_4: 1 – фоновая кривая; $C(CoWO_4)$ $\cdot 10^4$ моль/см^3: 2-0; 3-1,0; 4 - 2,0; $C(Li_2WO_4)$, моль.%: 1 -0; (2-4) - 40,0. T = 1173 К. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с

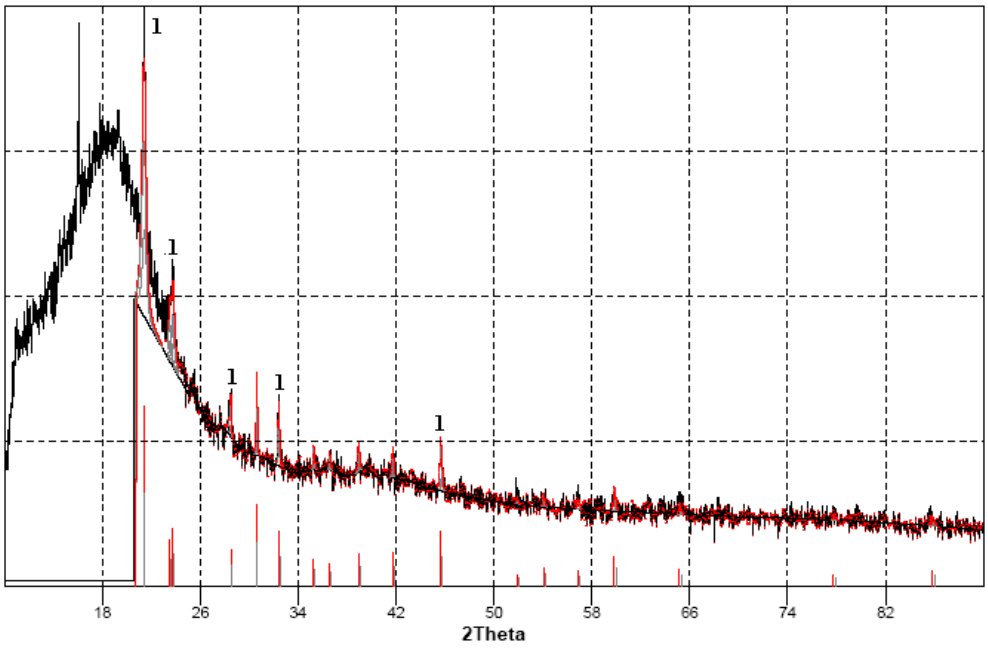


Рис. 13. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-$CoWO_4$, катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173 K. Потенциал -0,7 В. 1 - стандартные линии Co

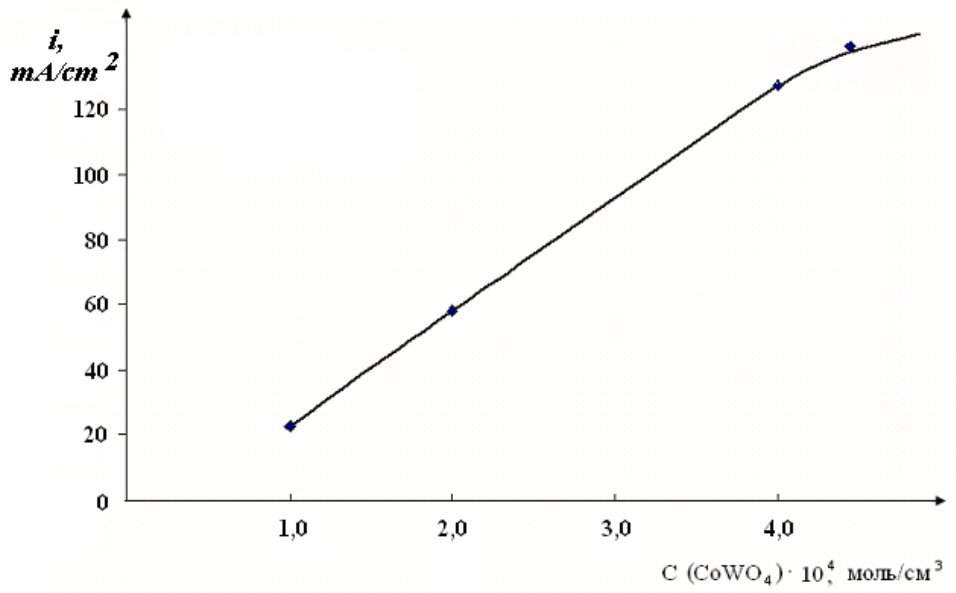


Рис.14 . Зависимость тока пика волны электровосстановления ионов Co от концентрации вольфрамата кобальта

Добавление вольфрамата лития приводит к проявлению волны восстановления ионов вольфрама, также за счет образования

электроактивных частиц при потенциале -(1,5-1,7) В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Таким образом, избыток ионов лития приводит не только к смещению вольтамперограмм в положительную область потенциалов, относительно фоновой кривой, но и к небольшому (~100 мВ) сближению потенциалов выделения вольфрама и кобальта (рис. 12). Высота тока восстановления вольфрама увеличивается с повышением концентрации ионов лития, что связано с увеличением концентрации электроактивных частиц – ионов вольфрама, катионизированных ионами лития $[Li_xWO_4]^{x-2}$, где $x \geq 2$.

Зависимость плотности тока пика волны электровосстановления $CoWO_4$ от концентрации $CoWO_4$ является линейной до концентрации порядка $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 (2,5 – 3,0 мас.%) (рис. 14).

Рентгенофазовый анализ катодных осадков, полученных при потенциале -(1,5-1,7) В показал наличие металлической фазы W, и интерметаллидов Co_7W_6, Co_3W (рис. 15).

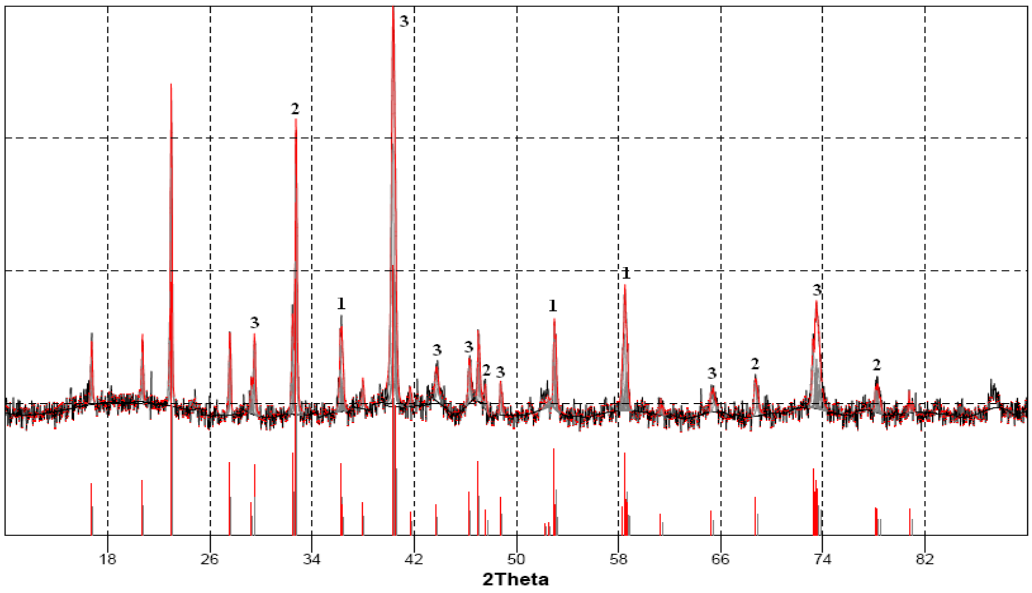


Рис. 15. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-$CoWO_4$, катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173К.. Потенциал - 1,7 В. 1-стандартные линии W; 2- стандартные линии Co_7W_6, 3- стандартные линии Co_3W

Исследования растворимости вольфрамата железа в расплаве вольфрамата натрия методом циклической вольтамперометрии показали относительно более высокую растворимость вольфрамата железа в данном расплаве (до $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/см^3 или до 8 мас.%) по сравнению с вольфраматами никеля или кобальта (рис. 16).

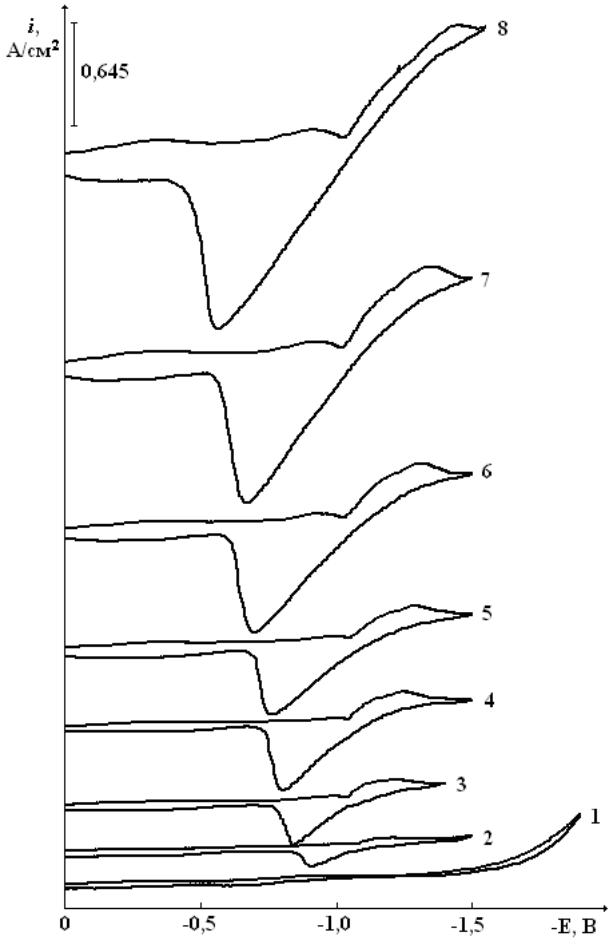


Рис. 16. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4, при последовательном добавлении $FeWO_4$, $\cdot 10^4$ моль/см^3: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 4,0; 6 – 6,0; 7 – 8,0; 8 – 10,0. T = 1173 К. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с.

Потенциал электровосстановления ионов железа в расплаве вольфрамата натрия составляет –(1,1-1,2) В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Однако, с увеличением концентрации $FeWO_4$ выше $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 на вольтамперограммах появляется вторая

волна при потенциале -(1,2-1,4) В. Этот пик по значению потенциала электровосстановления может также принадлежать электрохимичсеки активной частице $W_2O_7^{2-}$ (рис. 17, кривые 6-8).

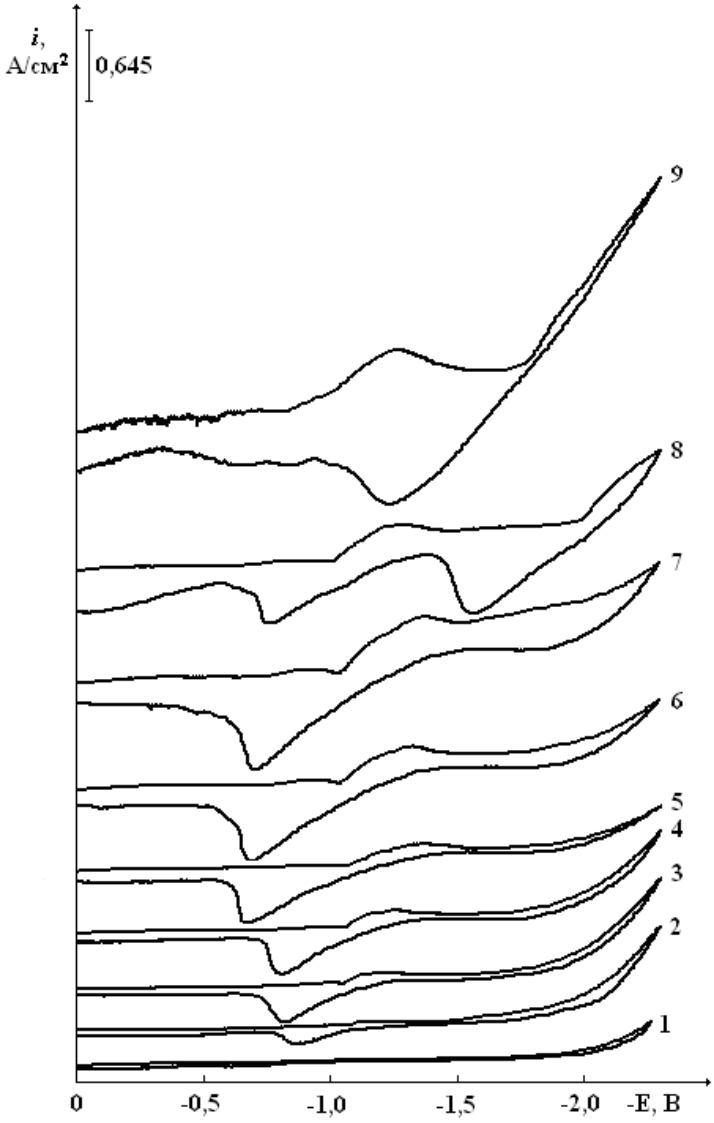


Рис. 17. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4, содержащего $FeWO_4$ и Li_2WO_4: 1 – фоновая кривая; C($FeWO_4$) $\cdot 10^4$ моль/см^3: 2-1,0; 3-2,0; 4 - 3,0; 5 - 4,0; 6 - 6,0; 7 - 8,0; C(Li_2WO_4), моль.%: (1-7) -0; 8 - 20,0; 9 - 40,0. T = 1173 K. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с

Влияние избытка вольфрамата лития на процессы электровосстановления вольфрама в данном расплаве аналогичны таковым для электролитических систем с вольфраматами никеля и кобальта –

происходит смещение вольтамперограммы в положительную область потенциалов (смещение на 250-300 мВ), а также сближение потенциалов электровосстановления ионов железа и электроактивных частиц вольфрама (рис. 17, кривые 8, 9).

Зависимость плотности тока пика электровосстановления $FeWO_4$ от концентрации $FeWO_4$ является линейной до концентрации порядка 3,0 $\cdot 10^{-4}$ моль/см^3 (2,5 – 3,0 мас.%) (Рис. 18).

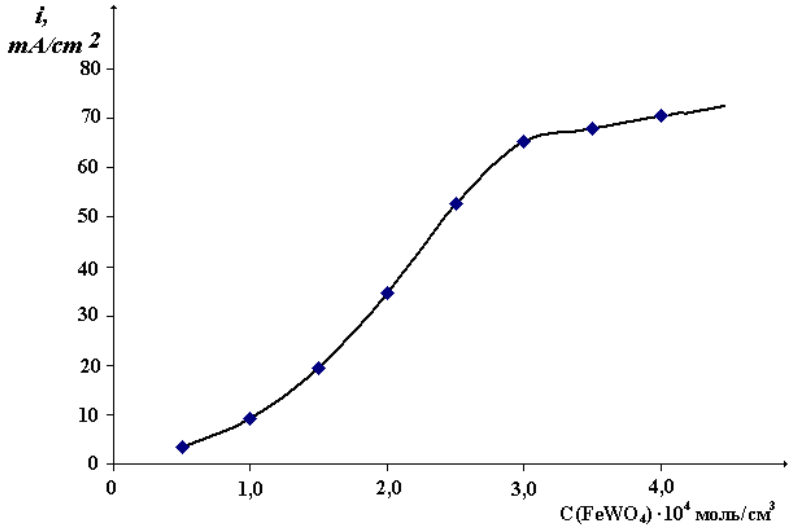


Рис. 11. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4, при последовательном добавлении $FeWO_4$, $\cdot 10^4$ моль/см^3: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 4,0; 6 – 6,0; 7 – 8,0; 8 – 10,0. T = 1173 К. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с

Рентгенофазовый анализ катодных осадков, полученных при потенциале -(1,5-1,7) В показал наличие металлической фазы W и Fe (рис. 19).

На основе анализа вольтамперных зависимостей вольфраматного расплава содержащего вольфраматы металлов триады железа можно предположить, что в реакциях:

$$Na_2WO_4 + NiWO_4 \leftrightarrow Na_2W_2O_7 + NiO \quad (6)$$

$$Na_2WO_4 + CoWO_4 \leftrightarrow Na_2W_2O_7 + CoO \quad (7)$$

$$Na_2WO_4 + FeWO_4 \leftrightarrow Na_2W_2O_7 + FeO \quad (8)$$

при переходе от вольфрамата никеля к вольфрамату железа равновесие смещается значительнее в сторону образования дивольфрамат ионов $W_2O_7^{2-}$. Электровосстановление ионов $W_2O_7^{2-}$ осуществляется при потенциалах близких к потенциалу восстановления ионов железа, что объясняет появление металлического вольфрама в катодном продукте при электролизе расплава Na_2WO_4-$FeWO_4$ в отличии от системы Na_2WO_4-$NiWO_4$, Na_2WO_4-$CoWO_4$. В последнем случае, как было показано выше, катодный осадок состоит из металлического Ni и Co.

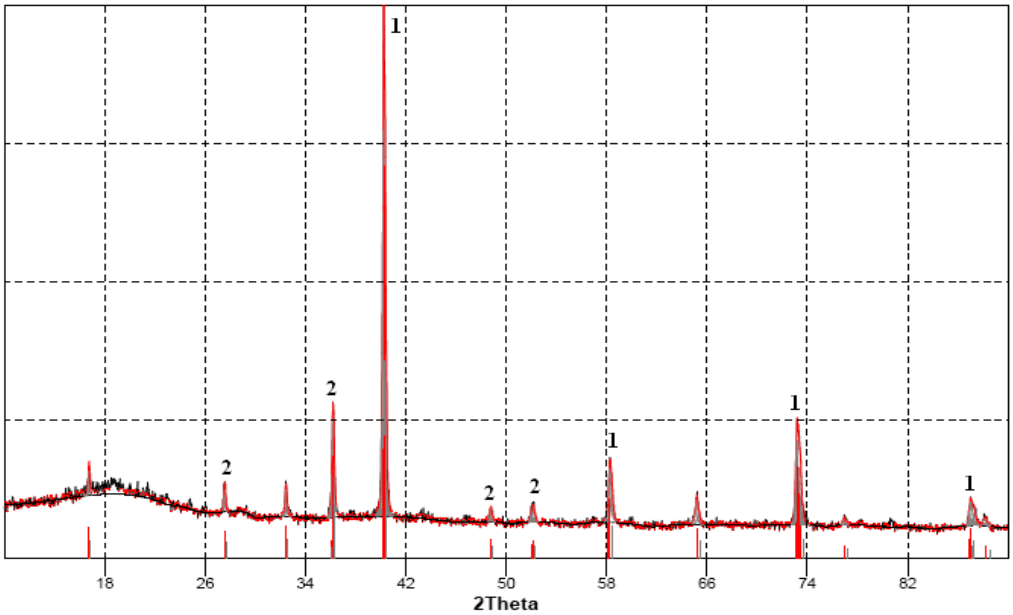


Рис. 19. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-$FeWO_4$, катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T= 1173 К. Потенциал - 1,7 В.
1- стандартные линии W; 2- стандартные линии Fe

Исследование совместного электровыделения вольфрама, никеля, кобальта и железа из хлоридных расплавов

Нами также были проведены аналогичные исследования по механизму совместного электровосстановления ионов вольфрама с хлоридами металлов триады железа (никеля, кобальта и железа).

На рис. 20 приведены вольтамперограммы расплава Na_2WO_4-$NiCl_2$. Введение первых порций хлорида никеля в фоновый электролит - вольфрамат натрия приводит к появлению небольшого пика волны электровосстановления ионов никеля при потенциале –(0,3-0,7) В относительно платино-кислородного электрода сравнения (рис.20, кривые 2-4). Как видно из рис. 21 увеличение концентрации хлорида никеля приводит к линейному росту плотности тока до концентрации $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/см^3.

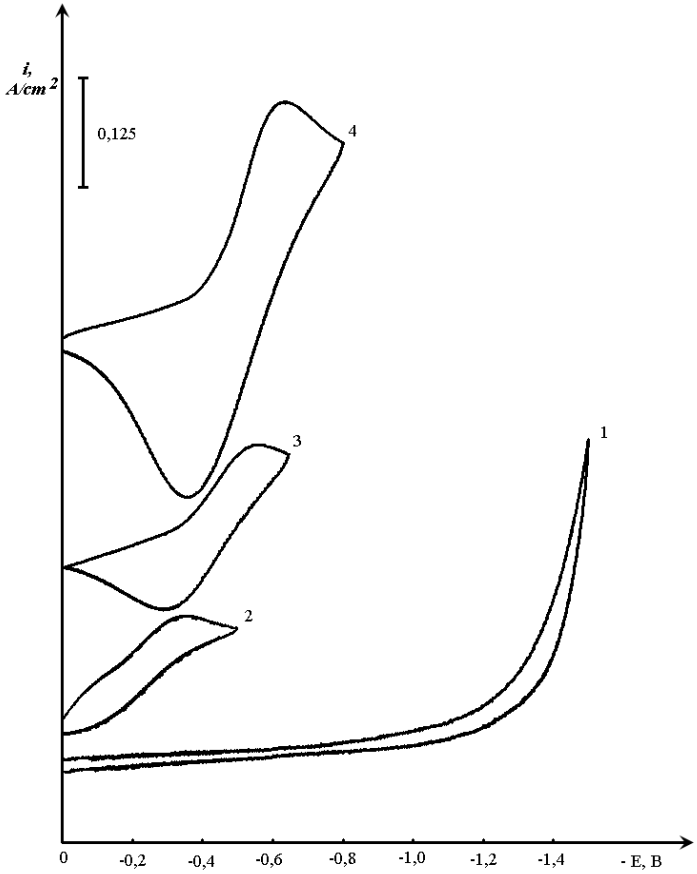


Рис.20. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4-$NiCl_2$. $C(NiCl_2)\cdot10^{-4}$ моль/см^3: 1- фоновая кривая вольфрамата натрия 2-1.0; 3-2.0; 4-4.0. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с; T = 1173 K.

С увеличением концентрации хлорида никеля зависимость плотности тока пика электровосстановления ионов Ni от концентрации перестает быть линейной, что объясняется достижением предельной растворимости хлорида никеля в вольфрамате натрия. Из исследований по растворимости хлорида никеля в вольфрамате натрия можно сделать вывод, что максимальная концентрация хлорида никеля, которую можно ввести в данный расплав составляет порядка $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3, что соответствует 3 - 5,0 мас.%.

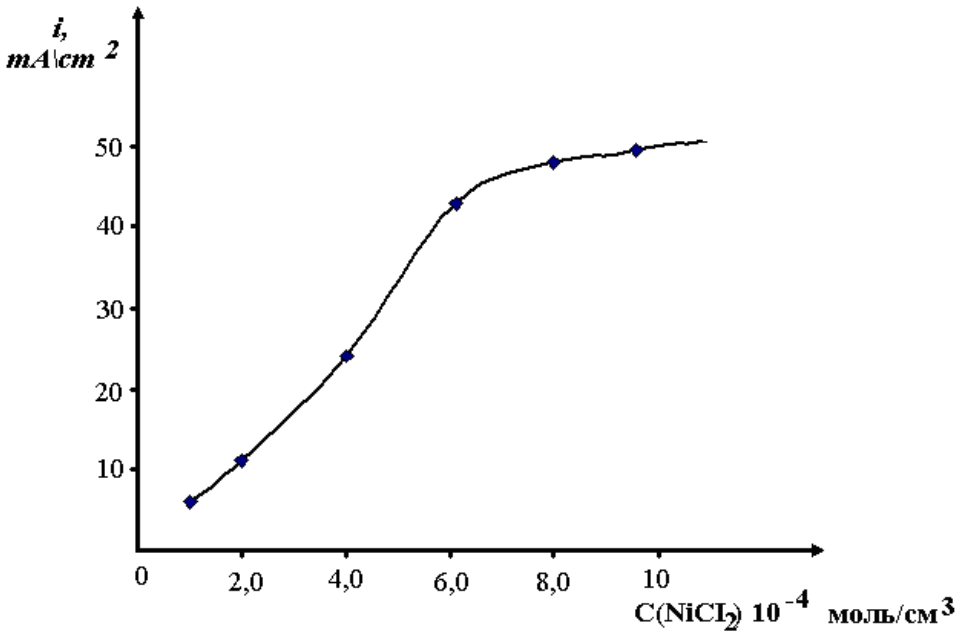


Рис. 21. Зависимость тока пика электровосстановления ионов Ni от концентрации хлорида никеля

Рентгенофазовый анализ катодных осадков потенциостатического электролиза при потенциале завершения волны электровосстановления ионов никеля (-0,7 В) показал наличие только фазы металлического никеля (рис. 22), а при потенциале -(1,6-1,8) В показал наличие фазы металлического Ni, W и сплава NiW (рис.23).

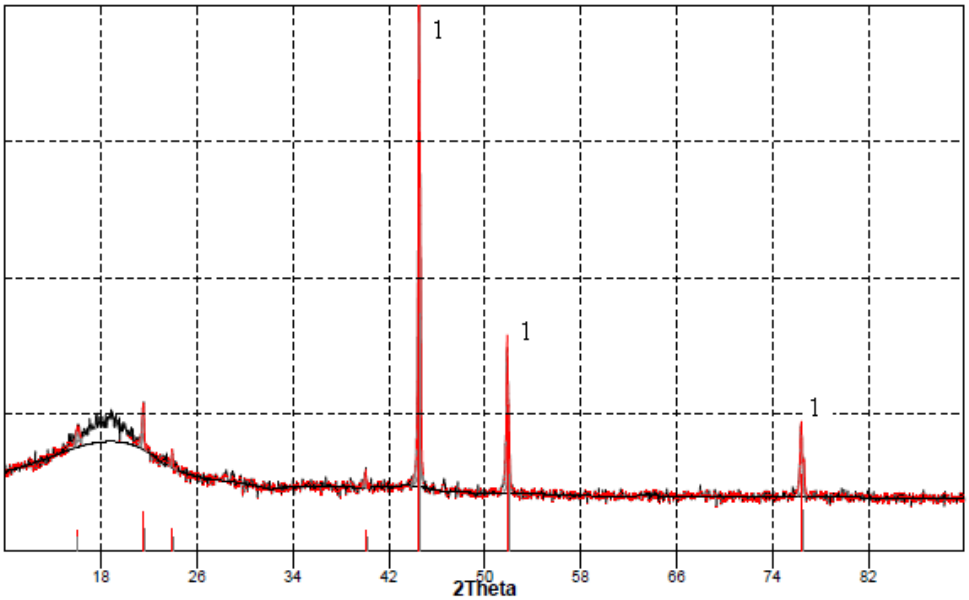


Рис. 22. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-$NiCl_2$, катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T= 1173 К. Потенциал - 0,7 В. 1-стандартные линии Ni

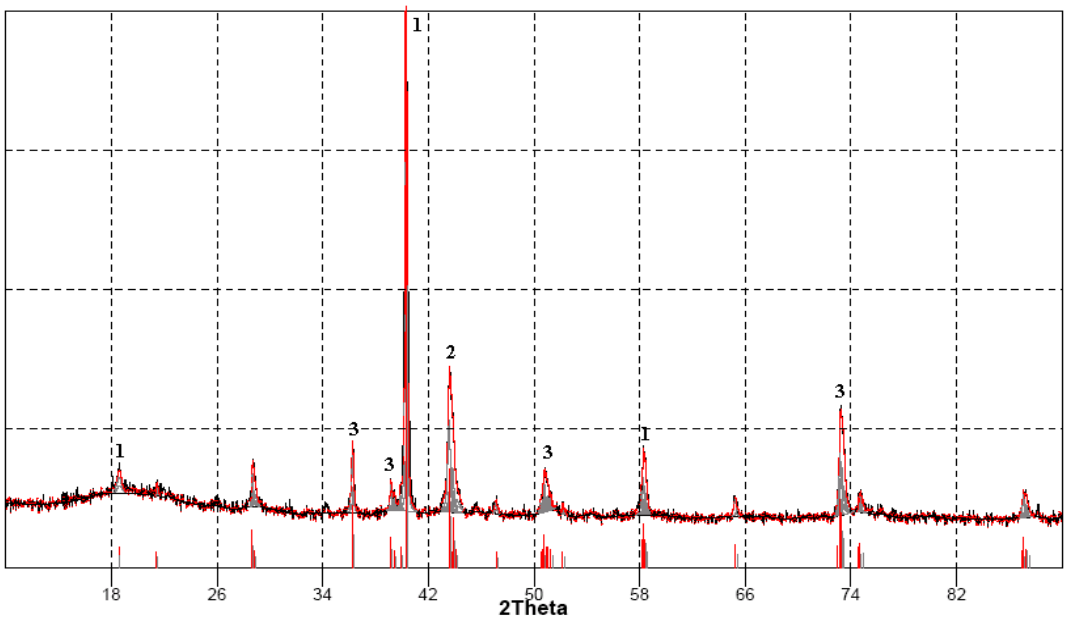


Рис. 23. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом при потенциале -1,8 В из расплава Na_2WO_4-$NiCl_2$, катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173 К. 1 - стандартные линии W, 2 - стандартные линии Ni, 3 – стандартные линии NiW

Потенциал электровосстановления ионов кобальта на фоне вольфрамата натрия составляет –(0,5-0,8) В (рис. 24, кривые 2-5). Как видно

из форм вольтамперных зависимостей механизм электровосстановления кобальта на фоне вольфрамата натрия носит необратимый характер как и в случаи с вольфраматом кобальта, о чем можно судить по форме самих вольтамперограмм (более растянутых по оси потенциалов) и по разнице потенциалов катодного и анодного пиков (100-200 мВ). Зависимость плотности тока пика электровосстановления ионов Co от концентрации хлорида кобальта является линейной до концентрации порядка 8,0 $\cdot 10^{-4}$ моль/см^3 (рис. 25).

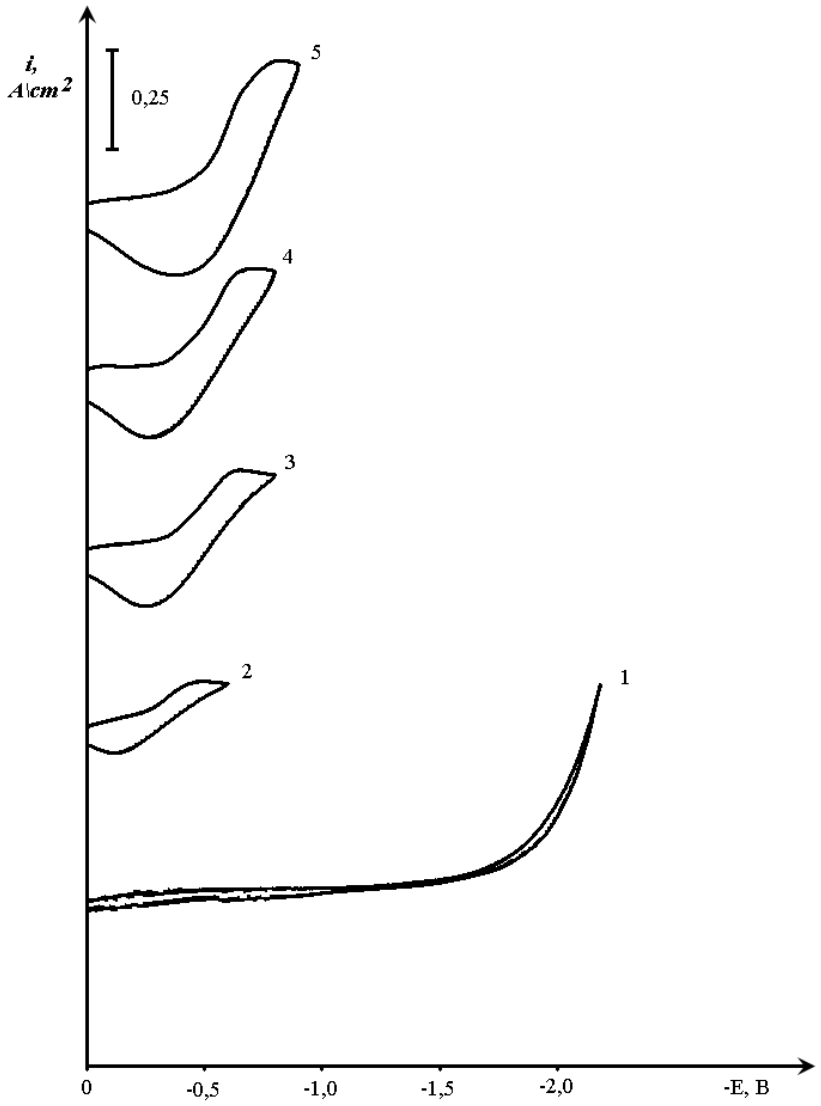


Рис. 24. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4-$CoCl_2$. C($CoCl_2$)$\cdot 10^{-4}$ моль/см^3: 1- фоновая кривая вольфрамата натрия; 2-2,0; 3-4,0; 4-6,0; 5-8,0. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с; T = 1173 K

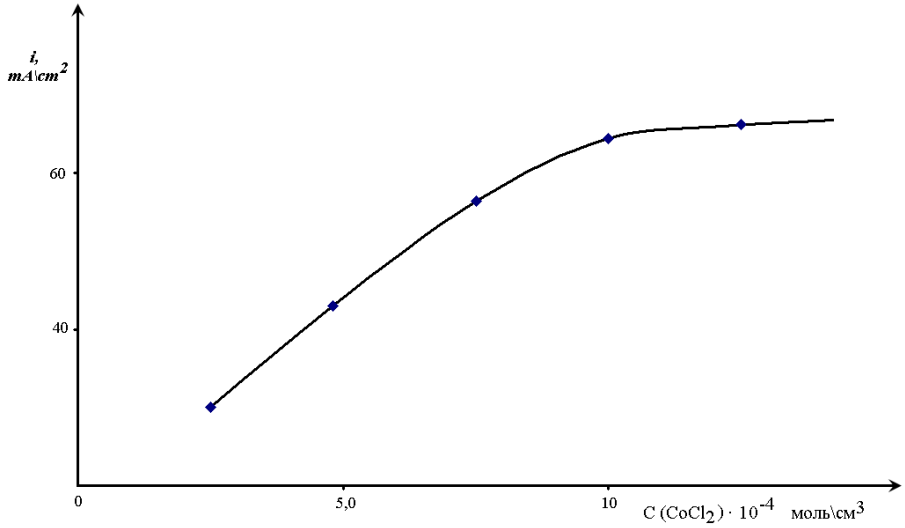


Рис.25 Зависимость тока пика электровосстановления ионов Co от концентрации хлорида кобальта

Результаты рентгенофазового анализа продуктов потенциостатического электролиза при потенциале -0,7 В показал наличие металлического кобальта (рис.26), а при потенциале -(1,5-1,7) В показал наличие металлической фазы W, и интерметаллидов Co_7W_6, Co_3W (рис.27).

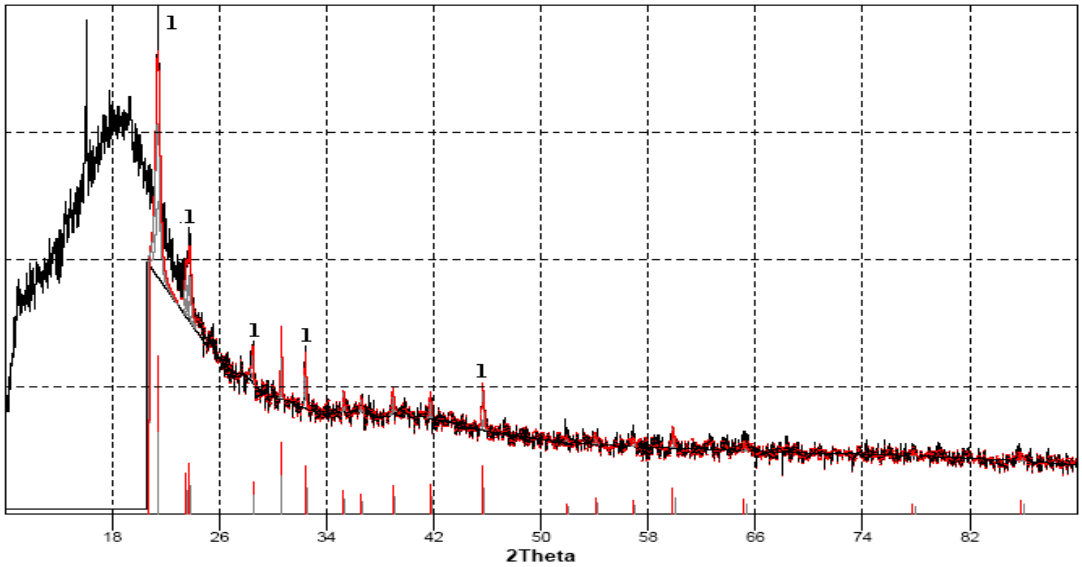


Рис.26 Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-$CoCl_2$. Катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173 K. Потенциал -0,7 В. 1 - стандартные линии Co

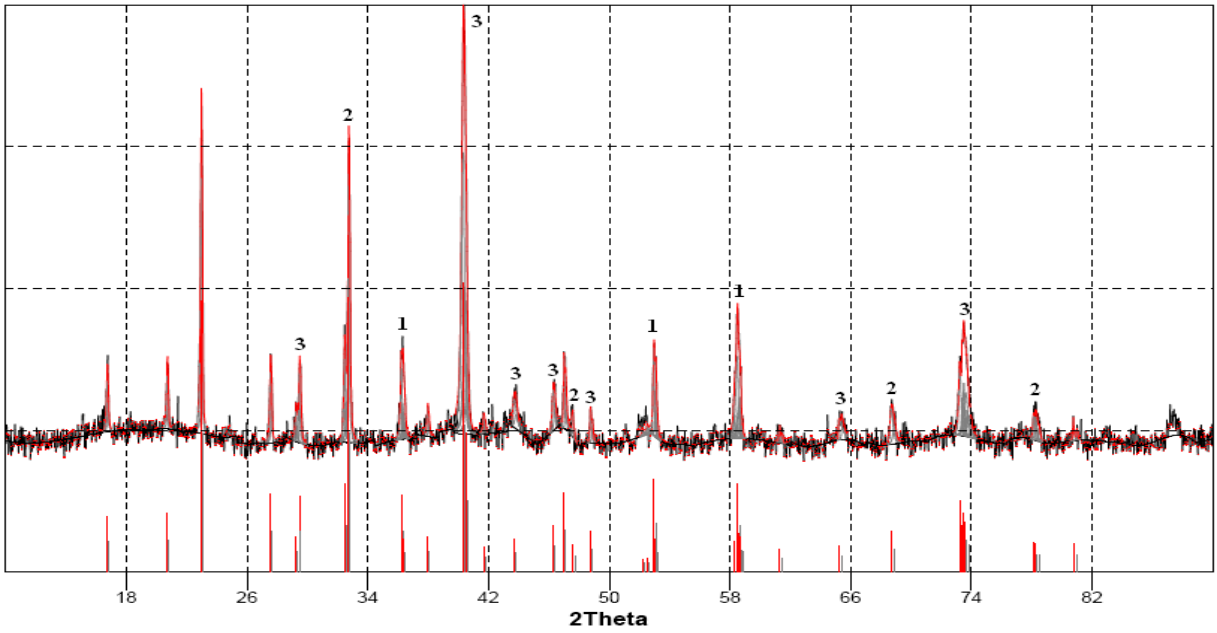


Рис.27 Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-$CoCl_2$. Катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173 К. Потенциал - 1,7 В. 1- стандартные линии W; 2- стандартные линии Co_7W_6, 3- стандартные линии Co_3W

Исследования растворимости хлорида железа в расплаве вольфрамата натрия методом циклической вольтамперометрии показали относительно более высокую растворимость хлорида железа в данном расплаве (до $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/см^3) по сравнению с хлоридами никеля или кобальта, аналогичная зависимость наблюдалось и при исследовании вольфраматов никеля, кобальта и железа.

Потенциал электровосстановления ионов железа в расплаве вольфрамата натрия составляет –(1,1-1,2) В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Однако, с увеличением концентрации $FeCI_2$ выше $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 на вольтамперограммах появляется вторая волна при потенциале -(1,2-1,4) В. Этот пик по значению потенциала электровосстановления может также принадлежать электрохимичсеки активной частице $W_2O_7^{2-}$ (рис.28, кривые 4-10).

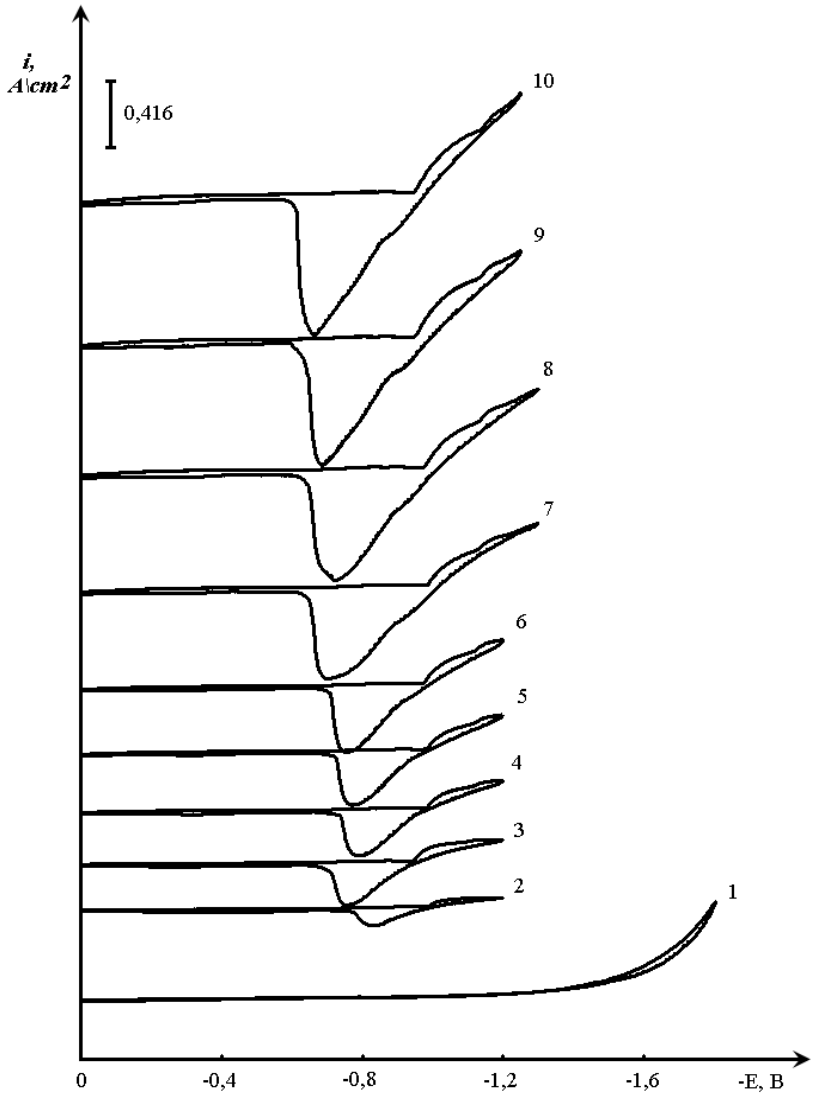


Рис.28. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4-$FeCl_2$. Катод – Pt. Скорость поляризации 0,1 В/с; T = 1173 К. $C(FeCl_2)\cdot10^{-4}$ моль/см^3: 1 – фоновая кривая вольфрамата натрия; 2-1.0; 3-2.0; 4-3.0; 5-4.0; 6-5.0; 7-6.0; 8-7.0; 9-9.0;10-1.3 10^{-3} моль/см^3

Зависимость плотности тока пика электровосстановления ионов Fe от концентрации $FeCI_2$ является линейной до концентрации порядка 3,0 $\cdot10^{-4}$ моль/см^3 (2,5 – 3,0 мас.%) (Рис. 29).

Рентгенофазовый анализ катодных осадков, полученных при потенциале -(1,5-1,7) В показал наличие металлической фазы W и Fe (рис.25).

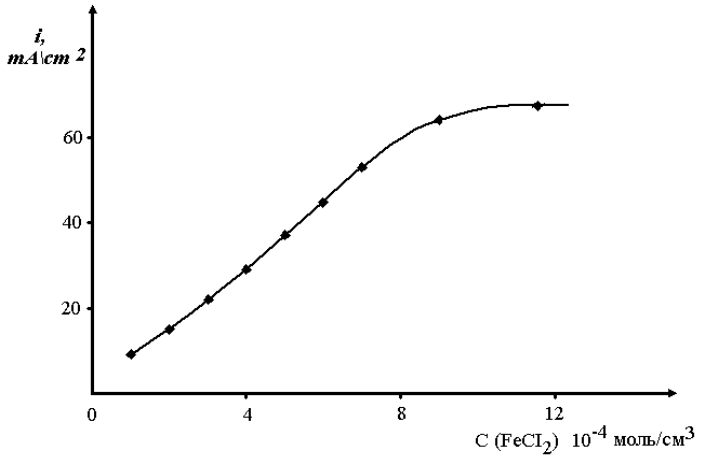


Рис.29. Зависимость тока пика электровосстановления ионов Fe от концентрации хлорида железа (II)

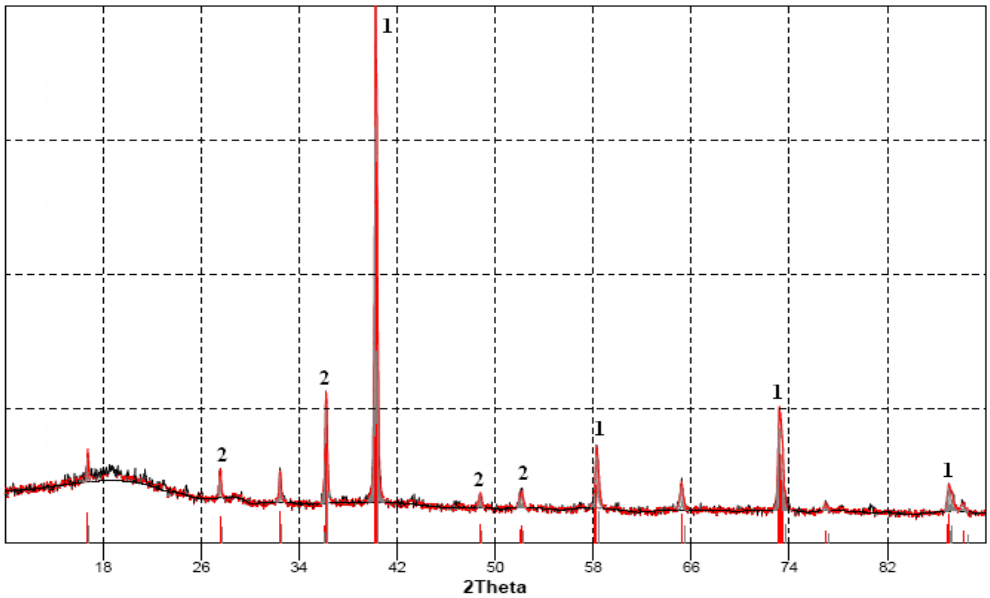


Рис.30 Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-$FeCI_2$.Катод – платиновая пластинка. S=2,7 см^2. T=1173 К. Потенциал - 1,7 В. 1- стандартные линии W; 2- стандартные линии Fe

2.1.2 Разработка физико-химических основ электрохимического синтеза нанодисперсных порошков функционального назначения на основе редкоземельных металлов

Исследование совместного электровосстановления ионов иттрия и бора в галогенидных расплавах

Двойные и тройные соединения иттрия применяется в качестве катода для мощных генераторных устройств, успешно заменяя металлические, а также в разборных системах различных электронных устройств. Таким образом, задача получения этих материалов является весьма актуальной. Из всех существующих методов получения боридов иттрия и тройных соединений на основе иттрия, бора и металлов триады железа весьма перспективным является электрохимический синтез из ионных расплавов.

На рис. 31 приведены вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов иттрия и бора в расплавленной системе NaCI - KCl, содержащей трихлорид иттрия $2{,}64\text{-}10^{-4}$ моль/см^3, при последовательном добавлении фторбората калия. Кривая 1 на этих рисунках представляет собой вольтамперограмму эвтектического расплава КС1 - NaCl. Отсутствие каких-либо волн на ней и низкий остаточный ток при относительно высоких отрицательных потенциалах позволяет нам сделать заключение о чистоте фонового электролита. Кривая 2 соответствует электровосстановлению чисто хлоридных комплексов $YC1_6^{3-}$ при потенциалах -(2,3 - 2,4)В относительно квазиобратимого платинового электрода сравнения. Введение фторборат-ионов в расплав NaCI - КС1, содержащий хлоридные комплексы иттрия, приводит к изменению формы вольтамперных кривых, как катодного, так и анодного участков. На катодной части вольтамперной зависимости при потенциалах (- 1,5 - 1,6 В), гораздо положительнее электровосстановления комплексов иттрия появляется волна восстановления фторборат-ионов, которая растет с увеличением концентрации. Волны восстановления фторборат-иона в этом случае оказываются неярко выраженными и растянутыми по оси потенциалов. С

увеличением концентрации фторборат-иона по отношению к исходной концентрации хлоридных комплексов иттрия на циклической вольтамперограмме происходит слияние волны электровосстановления фторборат-иона и хлоридных комплексов иттрия в растянутую по оси потенциалов волну восстановления, что мы связываем с образованием соединений иттрия с бором. На анодных участках циклической вольтамперограммы наблюдаются волны окисления продуктов катодного цикла.

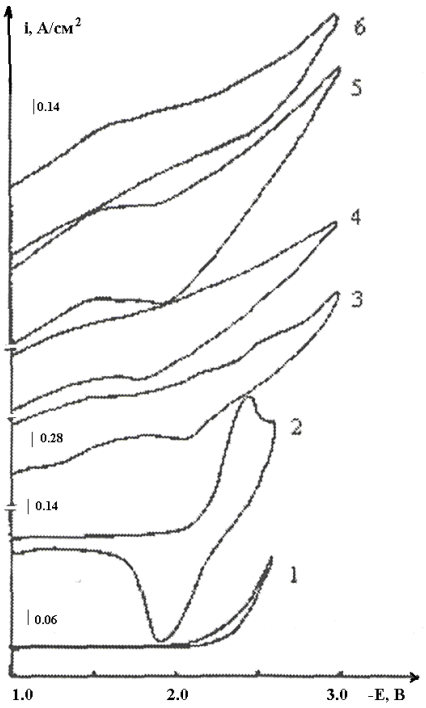


Рис. 31. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl - КС1 -YCl_3 на серебряном электроде при последовательном добавлении KBF_4: 1 — фоновый электролит; 2 - C($YC1_3$) 10^{-4} моль/см^3 - 2,64; 3 - 6 - (KBF_4) 10-^{4}, моль/см^3: 3 - 1,32; 4 - 2,55; 5 - 3,7; 6 - 5,0. V = 0,5 В/с. T= 973 К. S= 0,169 см^2.

Дальнейшее увеличение концентрации фторборат-иона в расплаве приводит к тому, что происходит, по-видимому, образование боридных фаз с проводимостью, характерной для полупроводников. Данный вывод подтверждается характером анодного растворения продукта катодного цикла.

Для изучения совместного электровосстановления ионов иттрия, бора и ионов металлов триады железа в эквимольный расплав КС1-NaCl последовательно вводили дихлорид железа (кобальта, никеля), трихлорид

иттрия и тетрафторборат калия. Восстановление ионов металлов триады железа на серебряном и стеклоуглеродном электродах происходит в одну стадию, которой соответствует четкая волна на катодной части и одна волна растворения на анодной части вольтамперограмм. Концентрация ионов металлов триады железа не должна быть слишком большой, так как при высоком значении предельного тока более электроположительных металлав не может быть достигнут ток выделения бора и иттрия. Разряд же комплексных ионов иттрия происходит намного отрицательнее. Большая разница между потенциалами восстановления ионов кобальта и иттрия не позволяет осуществить их совместное электровыделение. При введении фторборат-ионов в расплав на циклической вольтамперограмме происходит сближение потенциалов электровосстановления всех процессов, а при высоких концентрациях — их слияние в одну растянутую волну. Такое изменение формы вольтамперограмм может быть связано с тем, что бор может взаимодействовать с предварительно выделившимся железом (кобальтом, никелем) с образованием боридов кобальта, так и на самом боре может выделяться иттрий с определенной деполяризацией.

Исследование совместного электровосстановления ионов самария и кобальта в галогенидных расплавах

Диаграмма состояния системы Co-Sm (рис. 32) подтверждает возможность существования широкого спектра интерметаллических соединений в области температур, при которых проводились наши исследования. Это интерметаллиды разного стехиометрического состава, отвечающие формулам: $Co_{17}Sm_2$, Co_5Sm, Co_7Sm_2, Co_3Sm, Co_2Sm, Co_4Sm_9, $CoSm_3$.

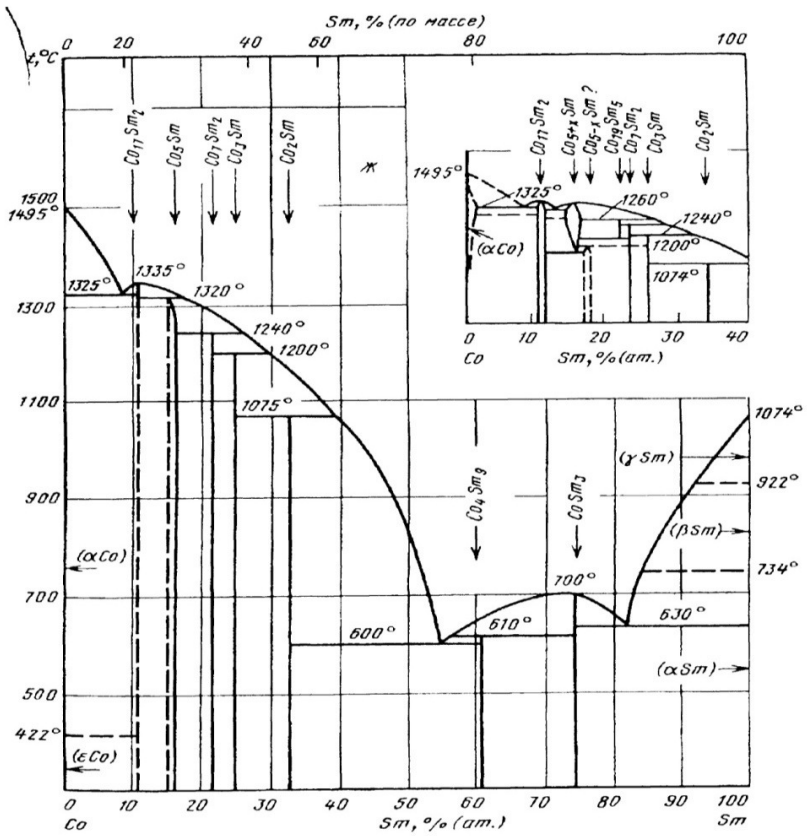


Рис.32. Диаграмма состояния системы Co-Sm

Для электрохимического получения самарий-кобальтовых сплавов необходимо иметь представление о механизме совместного выделения этих металлов из расплавов галогенидов.

На рис.33 приведены циклические вольтамперограммы на вольфрамовом электроде в расплаве NaCl-KCl при последовательном добавлении $SmCl_3$ и $CoCl_2$относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения. Кривая 1 соответствует разложению фонового электролита NaCl-KCl. На поляризационной кривой 2 можно увидеть волну перезаряда ионов Sm^{3+}в Sm^{2+} в области потенциалов E= -(1,0÷1,2)В. На данной кривой не наблюдается волна разряда ионов самария. Процесс электровосстановления ионов Sm^{2+} до Sm^{0} на вольфрамовом электроде протекает в области потенциалов, близких к потенциалам разложения фонового электролита, поэтому выделить волну восстановления ионов самария до металлического самария весьма трудно. На кривой 3

просматриваются две волны: волна электровосстановления ионов кобальта при потенциале E= -(0,4÷0,6)В и волна перезаряда ионов самария Sm^{3+} в Sm^{2+}.

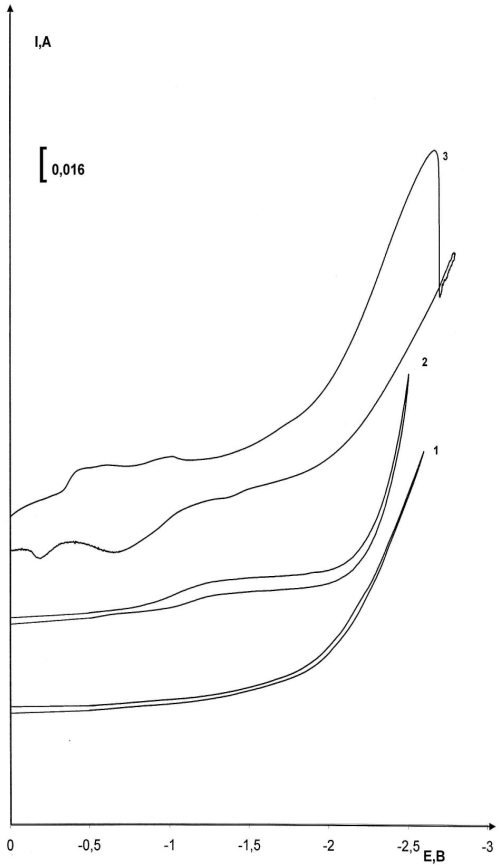


Рис. 33. Циклические вольтамперограммы расплава $NaCl-KCl-SmCl_3-CoCl_2$ (T=973K) на вольфрамовом электроде: 1 – фоновый электролит, 2 – $C(SmCl_3)=2,73\times10^{-4}$ моль/см^3, 3 – $C_3(CoCl_2)=0,7\times10^{-4}$ моль/см^3; V=0,2В/с.S=0,1см^2

Из вольтамперных измерений следует, что потенциалы электровыделения кобальта и самария различаются более чем на 1,5 В, и синтез интерметаллидов на основе кобальта и самария возможен только в кинетическом режиме. При этом концентрация ионов кобальта (деполяризатора с более положительным потенциалом восстановления) не должна быть слишком большой, так как при высоком значении предельного тока более электроположительного компонента кобальта не может быть достигнут ток выделения самария.

Полученные результаты по совместному электровосстановлению ионов самария и кобальта были взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза двойных соединений самария с кобальтом.

Исследование совместного электровосстановления ионов самария и бора в галогенидных расплавах

Совместное электровосстановление ионов самария с ионами бора изучалось в расплаве KCl – NaCl (973 К) на серебряном электроде.

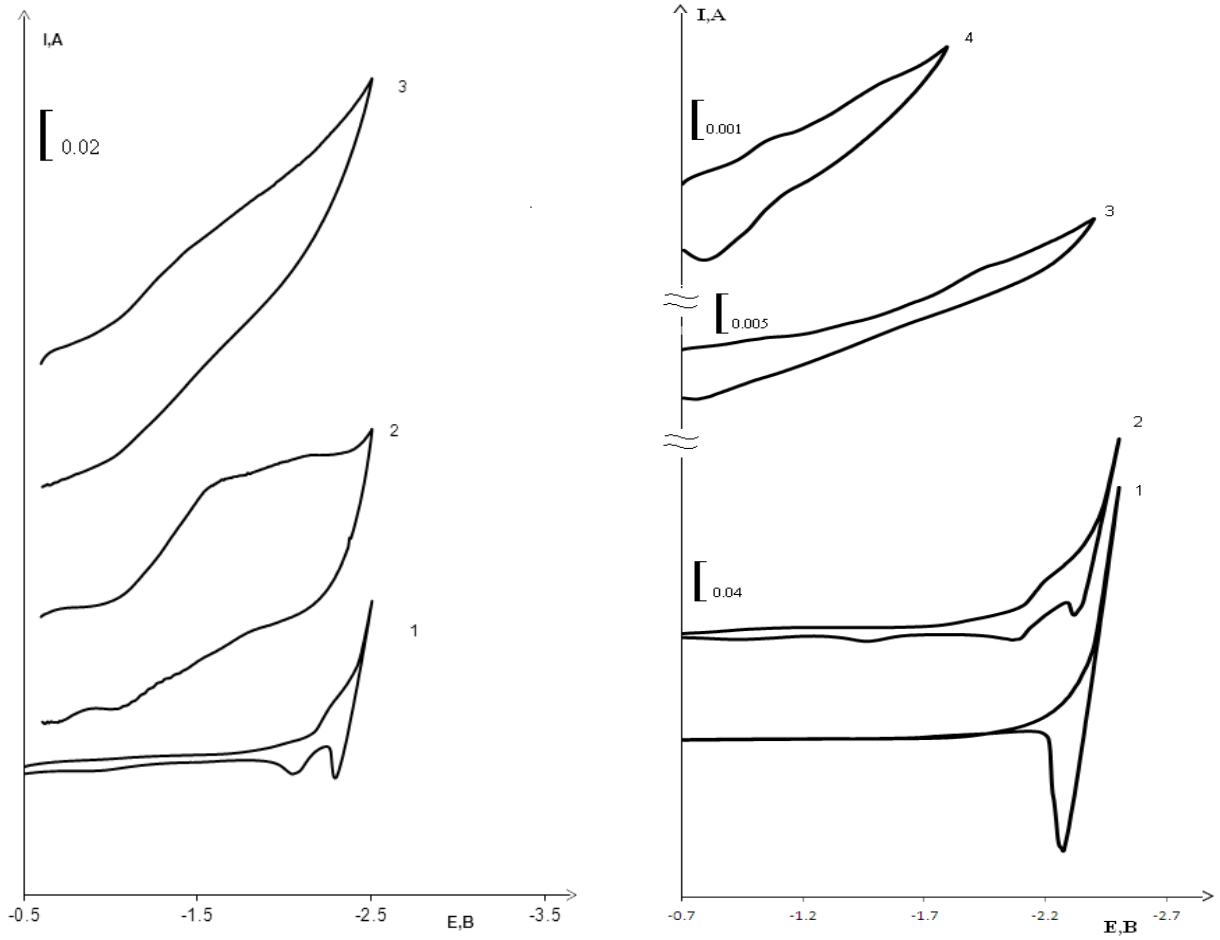
Последовательность проведения эксперимента была такова. В хлоридный расплав добавляли определенную концентрацию трихлорида самария и проводили съёмку вольтамперных кривых. Затем добавляли в расплав различные концентрации фторбората калия и наблюдали за изменением формы вольтамперограмм при совместном присутствии в расплаве ионов самария и фторборат-ионов.

На рис. 34 представлены циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KClна серебряном электродепри последовательном добавлении $SmCl_3$ и KBF_4.

При концентрациях трихлорида самария $C(SmCl_3)=1,0\div2,0\times10^{-4}$ моль/см^{3}на вольтамперных кривыхможно различить волну перезаряда $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$ при потенциалах E= -(1,1÷1,3)В и волну разряда $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{0}$ при

потенциалах E= -(2,1÷2,5)В (рис.34 а - кривая 1, рис. 34 б - кривая 2).

Введение фторборат-ионов в самарийсодержащий расплав приводит к изменению формы вольтамперограмм как катодного, так и анодного участков. На катодной части вольтамперных кривых при потенциалах –(1,5÷1,6) В появляется волна восстановления фторборат-ионов (рис. 34а, кривая 2), которая растёт с увеличением концентрации KBF_4. Особенность волн восстановления фторборат-ионов состоит в их неярко выраженном характере и растянутости по оси потенциалов.



а) б)

Рис. 34. Вольтамперные зависимости расплава NaCl-KCl при добавлении $SmCl_3$ и KBF_4, снятые на серебряном электроде: а): (1-3) – $C(SmCl_3)=1.25\times10^{-4}$ моль/см^3, 2,3-$C(KBF_4)\times10^{-4}$ моль/см^3: 1- 1.25; 2- 2.5. V=2,0В/с; T=973К;S=0,03см^2; б) 1- фоновый электролит; (2-4) - $C(SmCl_3)=1.8\times10^{-4}$ моль/см^3, 3,4-$C(KBF_4)\times10^{-4}$ моль/см^3: 1- 1.8, 2- 3.6. V=0,2В/с;T=973К; S=0,1см^2.

С увеличением концентрации фторборат-иона по отношению к исходной концентрации хлоридных комплексов самария на циклической вольтамперограмме происходит слияние волны электровосстановления фторборат-иона и хлоридных комплексов самария в одну растянутую по оси потенциалов волну восстановления.. Кривая 3 на рис. 34 а и кривые 3,4 на рис. 34 б соответствуют процессу совместного электровосстановления комплексов самария и бора. Дальнейшее увеличение концентрации фторборат-иона в расплаве приводит к образованию только боридных фаз.

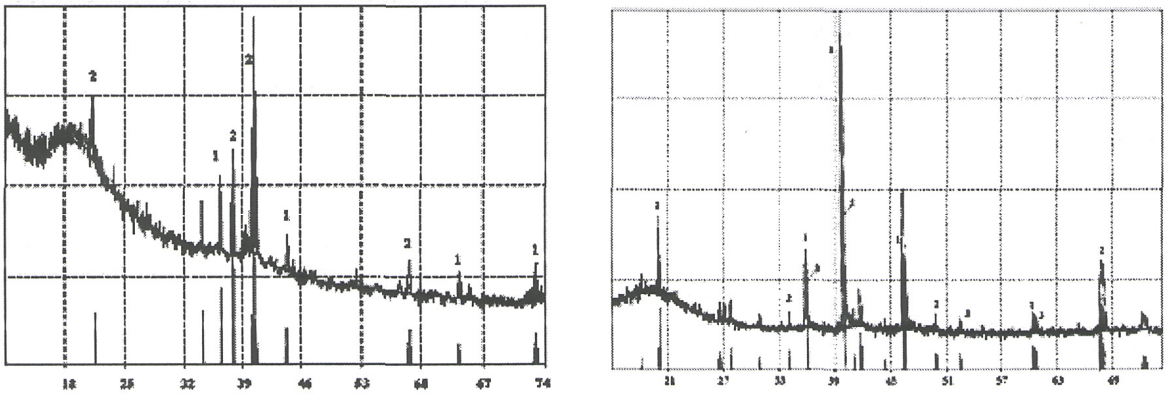
2.2.Разработка процессов электрохимического синтеза материалов функционального назначения на основе редкоземельных металлов и металлов триады железа и бора

Электрохимический синтез боридных фаз иттрия

Полученные результаты по совместному электровосстановлению были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического синтеза боридных фаз иттрия.

Электросинтез боридов иттрия осуществляли в расплавленной смеси КС1 - NaCl - KBF_4 при температуре 973 К на серебряном электроде. В этой системе в зависимости от состава и параметров электролиза получались как индивидуальная фаза бора, так и смеси фаз боридов иттрия, но основным продуктом является высший борид иттрия YB_6. При выборе концентрационных соотношений $YC1_3$ и KBF_4 необходимо принимать во внимание первую стадию электросинтеза, в течение которой идет выделение более электроположительного компонента бора. Выделение же иттрия начинается по мере выработки фторбората калия. В целом процесс электросинтеза боридов иттрия определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой.

Состав продуктов электролиза определен рентгенофазовым анализом (Рис. 35). Выход по току 82 - 85 %. Удельная поверхность порошка, 30,0 - 33,5 $м^2/г$. Таким образом, получена достоверная информация о фазовом составе синтезированных посредством электролиза соединений. Показана возможность прямого электрохимического синтеза соединений YB_2 и YB_6 в галогенидных расплавах.



а *б*

Рис. 35. Рентгенограммы синтезированных образцов: *а* — порошка борида иттрия, полученного из расплава KCl-NaC-CsCl на серебряном электроде при концентрации: $C(YC1_3)$:$C(KBF^4$ = 1: 3, T = 823 К. Линии: 1 — YB_6; 6 — порошка, полученного из расплава $KCl-NaCl-YCl_3-CoCl_2-KBF_4$ на стеклоуглеродном электроде: $C(YCl_3) = 1,5 \cdot 10\text{-}^4$ моль/$см^3$. $C(CoC1_2)$ - 3,4 10^{-4} моль/$см^3$; $C(KBF_4)$ – $2,61 \cdot 10^{-4}$моль/$см^3$. E= -2,6 В. T - 973 К. Линии: 1 – $B_{13}CoY_4$, 2 – YB_{12}

На основании вольтамперных исследований и фазового анализа продуктов потенцио- и гальваностатического электролиза можно сделать вывод, что процесс электросинтеза можно представить в виде последовательных стадий:

— выделение более электроположительного компонента (бор);

— выделение более электроотрицательного компонента (иттрий) на предварительно выделенном боре;

— взаимная диффузия иттрия и бора с образованием соединений YB_2 и YB_6. Электрохимические процессы, происходящие при образовании данных соединений, можно представить следующими уравнениями:

$BF_{4-x}Cl_x^- + 3e \rightarrow B + (4-x)\ F^- + xCl^-$

$YCl_{6-y}F_y^{3-} + 3e \rightarrow Y + (6-y)\ Cl^- + xF^-$

Опираясь на вольтамперные зависимости совместного электровосстановления ионов иттрия, бора и металлов триады железа (кобальта, никеля), был осуществлен высокотемпературный электрохимический синтез тройных соединений. Было изучено влияние концентрации компонентов синтеза, их соотношений на состав фаз и показана возможность получения трехкомпонентных соединений типа Y_xMeyB_z (Me = Fe, Co, Ni), наличие которых подтверждено рентгенофазовым анализом.

Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе самария, кобальта и бора в хлоридных расплавах

Результаты исследований электрохимического поведения хлоридных расплавов, содержащих ионы самария, кобальта и бора, были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического синтеза двойных и тройных соединений.

Анализируя вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов самария, кобальта (бора) можно заключить, что процесс электросинтеза в галогенидных системах, содержащих ионы самария, кобальта (бора) состоит из последовательности стадий:

— выделение более электроположительного компонента (кобальт, бор);

— выделение более электроотрицательного компонента (самарий) на предварительно выделенном (кобальте или боре);

— взаимная диффузия самария и кобальта (бора) с образованием различных по составу интерметаллических (боридных) фаз Sm_xCo_y, (Sm_xB_y).

Электросинтез нами проводился в двух- и трёхэлектродной ячейкес использованием в качестве источника тока потенциостата ПИ-50-1.1 и источника тока при температуре 973 К. Предпочтение отдавалось потенциостатическому режиму электролиза, что было обусловлено тем, что

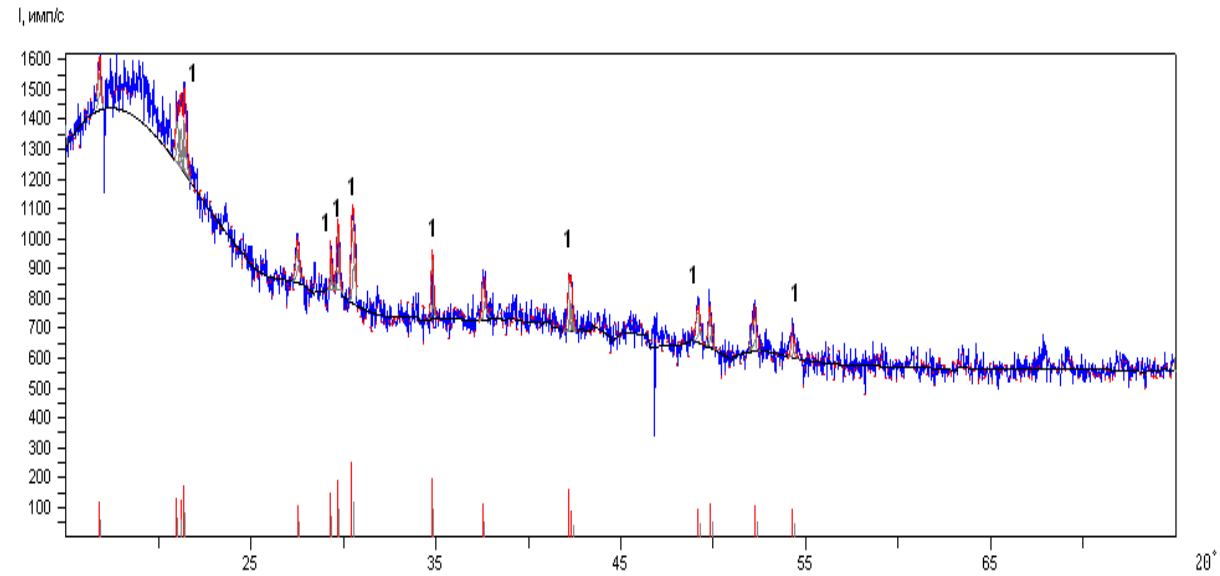
именно напряжение (потенциал) определяет ход реакций и контролирует состав продуктов осаждения. Катодом для накопительного электролиза служил вольфрамовый электрод, выбор которого обусловлен индифферентными свойствами вольфрама в самарийсодержащих электролитах. В качестве электрода сравнения использовался стеклоуглеродный электрод. Анодом и одновременно контейнером для расплава являлся стеклоуглеродный тигель.

Продолжительность электролиза составляла 1,0 ÷ 2,5 ч. Напряжение на ванне изменялось от -1,5 до -3,0В. Именно в данной области потенциалов согласно вольтамперограммам совместного электровосстановления ионов самария, кобальта и бора возможно образование интерметаллических и тугоплавких соединений на основе этих элементов.

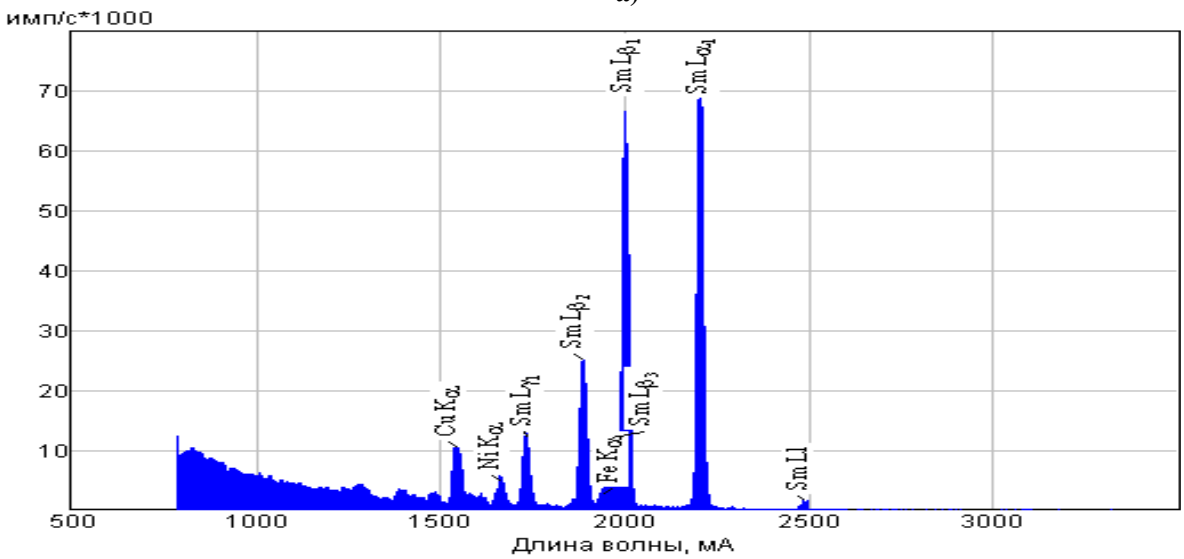
Концентрации трихлорида самария, хлорида кобальта (II) и тетрафторбората калия составляли соответственно $C(SmCl_3)=1,5\div6,0\times10^{-4}$моль/см^3, $C(CoCl_2)=0,5\div8,0\times10^{-4}$ моль/см^3,$C(KBF_4)= 6,0\div30,0\times10^{-4}$моль/см^3.

Наиболее оптимальное соотношение $C(SmCl_3):C(CoCl_2):C(KBF_4)$ для достижения совместного электровосстановления ионов самария, кобальта (бора) устанавливалось варьированием концентрационных соотношений компонентов ($SmCl_3$, $CoCl_2$, KBF_4).

Результаты проведённых электролизов показали, что наиболее оптимальным условиям электросинтеза гексаборида самария SmB_6 отвечают соотношения концентраций $C(SmCl_3)$: $C(KBF_4)=1:(1,5\div5,0)$,напряжение на электролизной ваннеE=-(2,7÷3,0)В и значение плотности тока электросинтеза i=0,5А/см^2. (рис. 36-39). Так, гексаборид самария синтезирован из следующих расплавов: NaCl-KCl-$SmCl_3$(1,2-1,7%)-KBF_4(2,6-6,1%) (здесь и далее — мол.%).

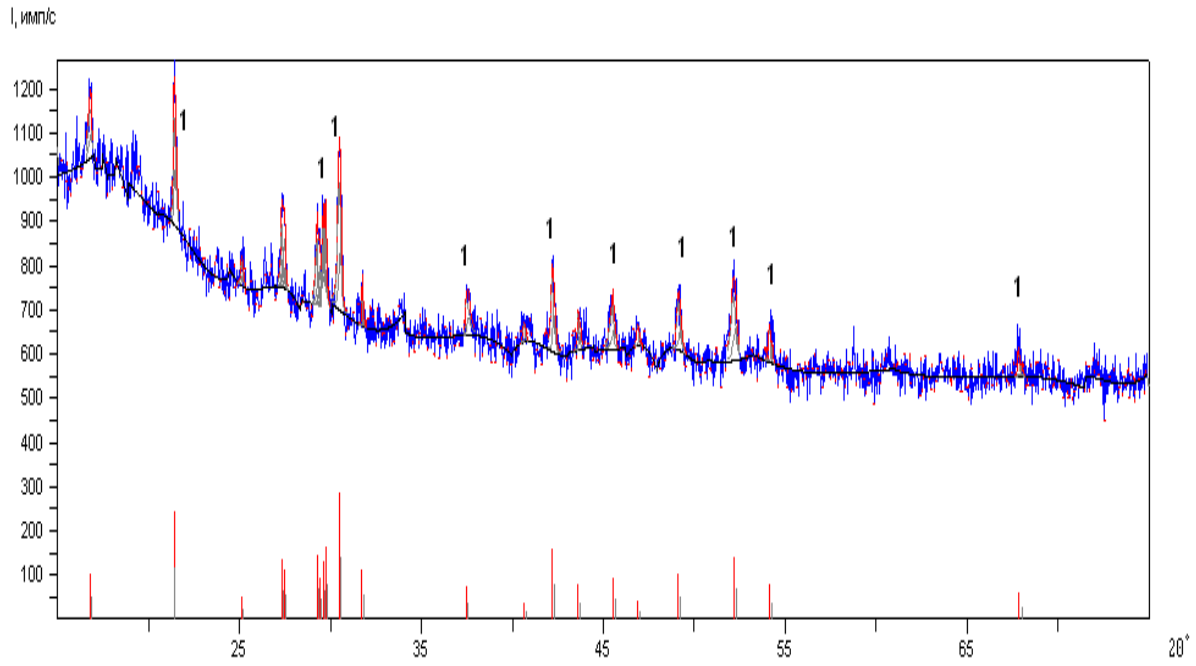


а)

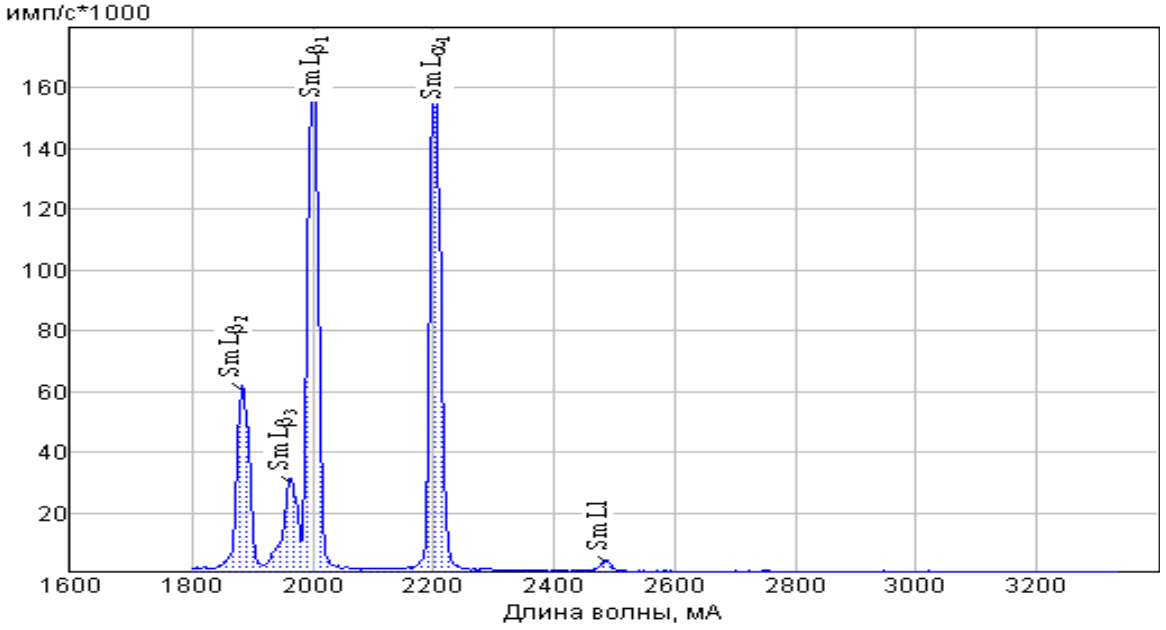


б)

Рис. 36. Рентгенограммы (а-фазовый, б-элементный анализ) образца, полученного потенциостатическим электролизом расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$-KBF_4 при напряжении на электролизной ванне E=-3,0В (T=973К) на вольфрамовом электроде. t=1,5ч. Линия 1- фазаSmB_6 (а).

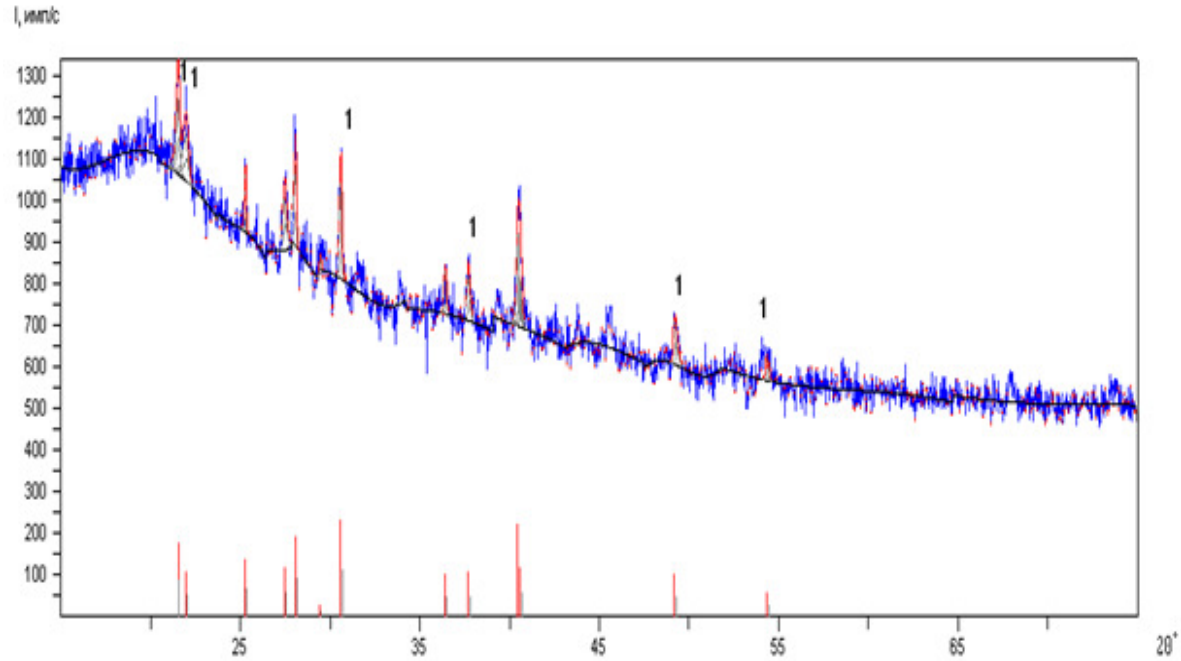


а)

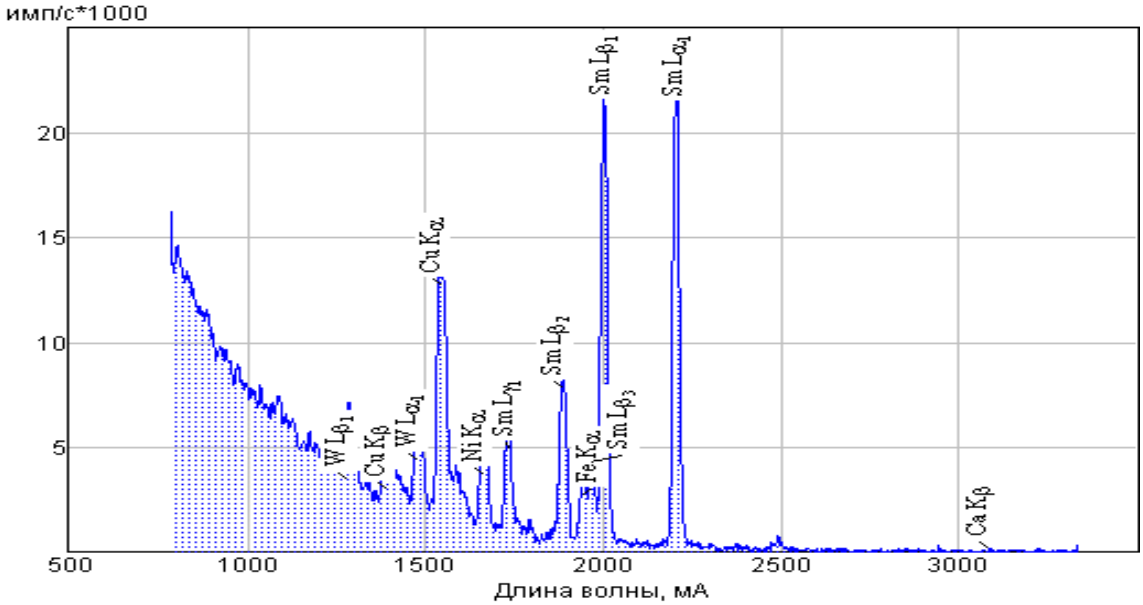


б)

Рис. 37. Рентгенограммы (а-фазовый, б-элементный анализ) образца, полученного потенциостатическим электролизом расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$-KBF_4 при напряжениина электролизной ваннеE=-2,7В (T=973К) на вольфрамовом электроде. t=1,5ч. Линия 1- фазаSmB_6 (а).

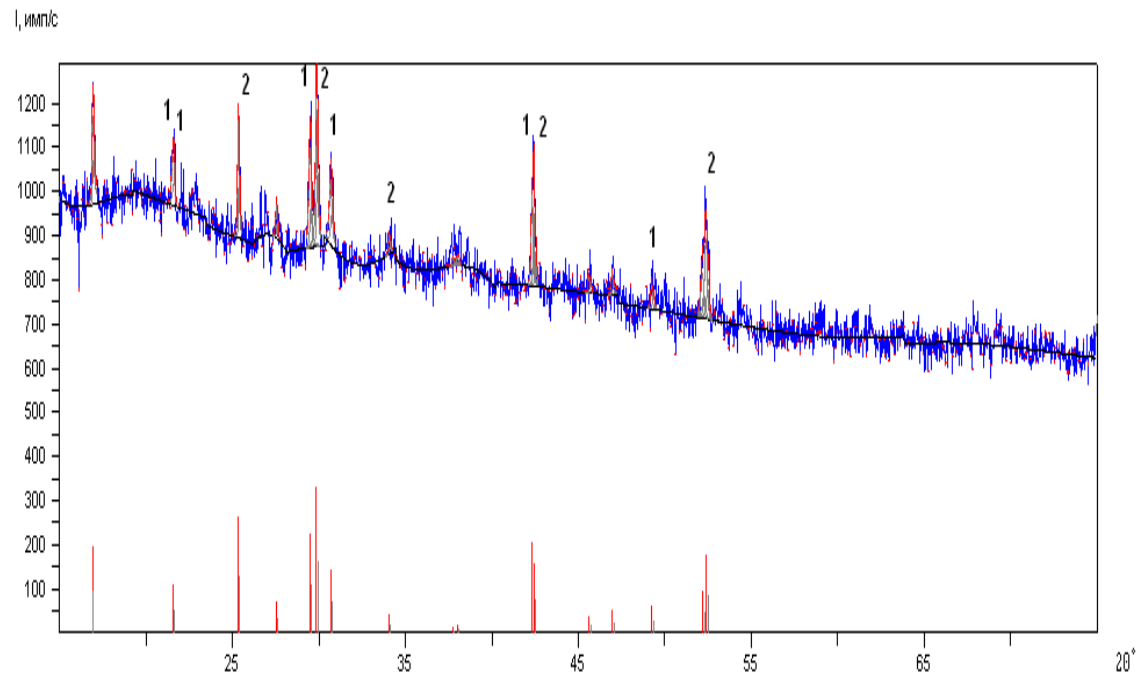


а)

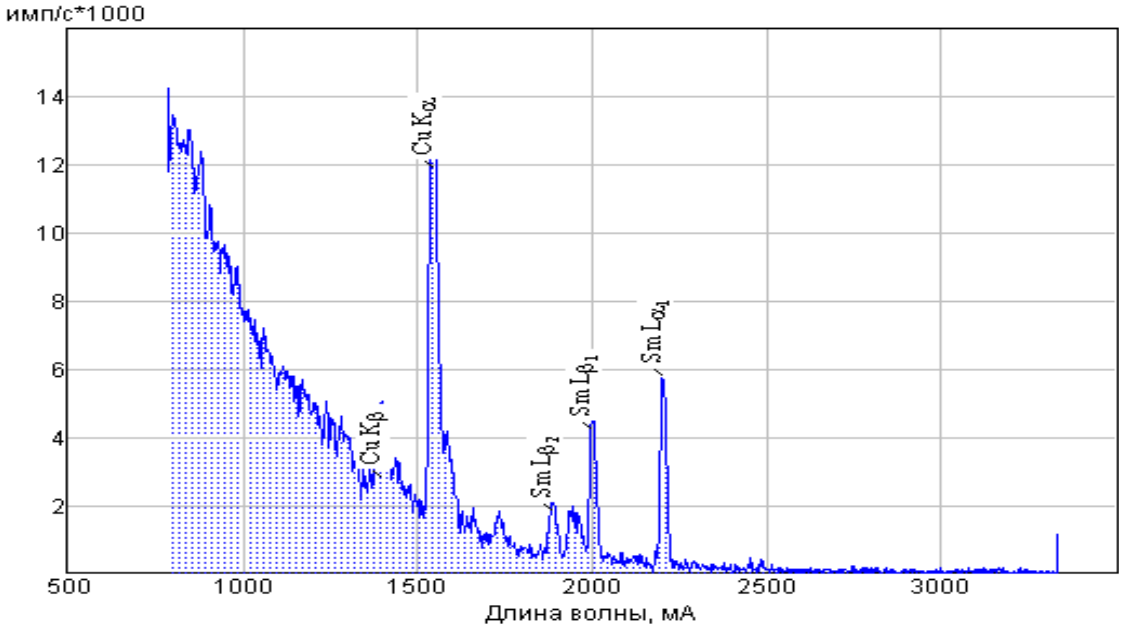


б)

Рис. 38. Рентгенограммы (а-фазовый, б-элементный анализ) образца, полученного потенциостатическим электролизом расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$-KBF_4 при напряжениина электролизной ваннеE=-2,7В (T=973К) на вольфрамовом электроде. t=1,5ч. Линия 1- фаза SmB_6 (а).



а)



б)

Рис. 39. Рентгенограммы (а-фазовый, б-элементный анализ) образца, полученного потенциостатическим электролизом расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$-KBF_4 при напряжениина электролизной ваннеE=-2,8В (T=973К) на вольфрамовом электроде. t=1,0ч. Линия 1- фазаSmB_6 (а). Линия 2 – фаза SmB_4 (а).

Рентгенограммы образцов, полученных электролизом расплавов, содержащих ионы самария и кобальта, свидетельствуют о наличии в продукте электроосаждения фаз Sm_5Co_2, $SmCo_3$, $SmCo_5$, $SmCo_{9.8}$, Sm_2Co_{17} (рис. 40-42). Электросинтез проводился из расплавов NaCl-KCl-$SmCl_3$(0,4-2,3%)-$CoCl_2$(0,1-1,8%) при напряжениина электролизной ваннеE=-(2,2÷2,8)В. При напряжении E = -(2,2÷2,5)В из расплавов NaCl-KCl-$SmCl_3$(0,4-2,3%)-$CoCl_2$(0,1-1,8%)синтезированы интерметаллиды состава Sm_5Co_2, $SmCo_3$, $SmCo_5$. Интерметаллиды с более высоким массовым содержанием кобальта ($SmCo_{9.8}$, Sm_2Co_{17}) удалось синтезировать из расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$(2,3%)-$CoCl_2$(1,8%)-KBF_4(11,6%) при напряжении E=-(2,5÷2,8)В. При избыточной концентрации кобальта (по отношению к самарию) в расплаве NaCl-KCl-$SmCl_3$(1,7%)-$CoCl_2$(3,4%), или C($SmCl_3$):C($CoCl_2$)=1:2, в катодном осадке содержание самарий-кобальтовых интерметаллидов уменьшается, и увеличивается содержание металлического кобальта. Об этом наглядно свидетельствуют рентгенограммы соответствующих образцов, на которых при увеличении концентрации хлорида кобальта в расплаве интенсивность линий кобальта возрастает.

Нами проведён электролиз расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$-$CoCl_2$-KBF_4 в потенциостатическом и гальваностатическом режимах. Совместным электровосстановлением ионов самария, кобальта и бора (потенциостатический режим) при напряжении на электролизной ваннеE=-(2,2÷2,5)В и соотношении C($SmCl_3$):C($CoCl_2$):C(KBF_4)=1:0,5:5 из расплавовNaCl-KCl-$SmCl_3$(1,3-2,0%)-$CoCl_2$(0,4-1,0%)-KBF_4(6,3-9,9%) осуществлён электрохимический синтез соединений состава $SmCo_3B_2$, $Sm_3Co_{20}B$. Наряду с этими фазами на рентгенограммах отмечаются интерметаллические фазы $SmCo_5$, $SmCo_3$ (рис. 42). Продуктами гальваностатического электролиза расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$(2,3%)-$CoCl_2$(1,8%)-KBF_4(11,6%) при напряжениИE=-(2,5÷2,8)В были двухкомпонентные соединения состава SmB_6, $SmCo_{9.8}$, Sm_2Co_{17}(рис. 41).

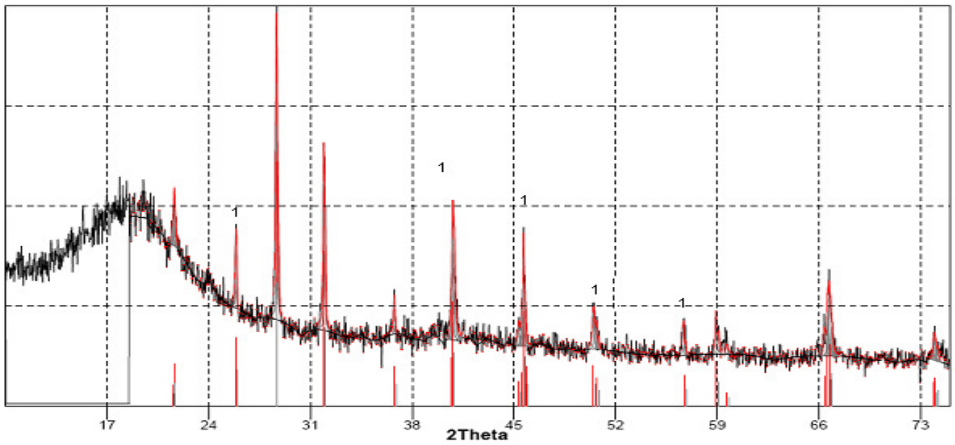
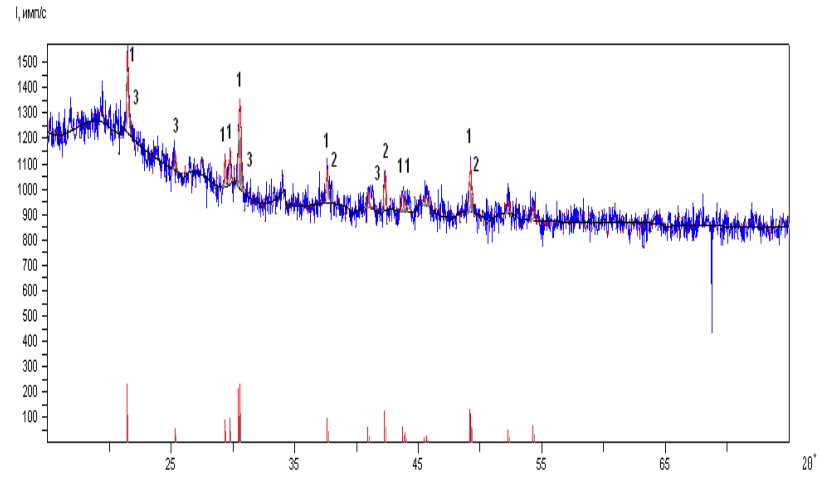
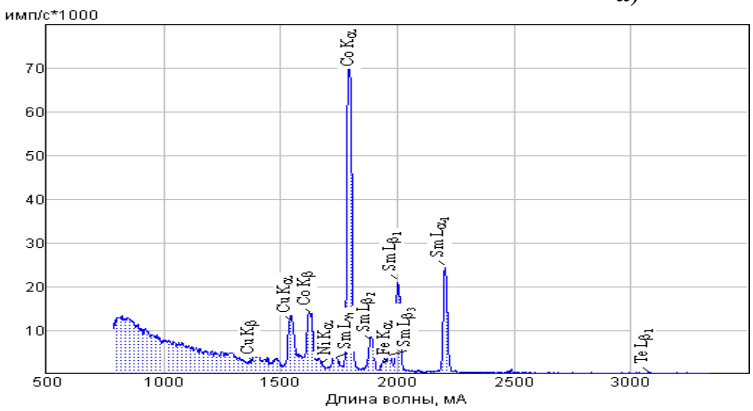


Рис. 40.Рентгенограмма образца, полученного потенциостатическим электролизом расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$-$CoCl_2$ при потенциале E=-2,2В (T=973К) на вольфрамовом электроде. t=1,5ч. Линия 1- фаза Sm_5Co_2.



а)



б)

Рис. 41. Рентгенограммы (а-фазовый, б-элементный анализ) образца, полученного гальваностатическим электролизом расплава NaCl-KCl-$SmCl_3$-$CoCl_2$-KBF_4 (напряжение на электролизной ваннеE=-(2,5÷2,9)В) при T=973К на вольфрамовом электроде. t=1,5ч. Линия 1- фаза SmB_6 (а). Линия 2 – фаза $SmCo_{9.8}$ (а). Линия 3 – фаза Sm_2Co_{17} (а).

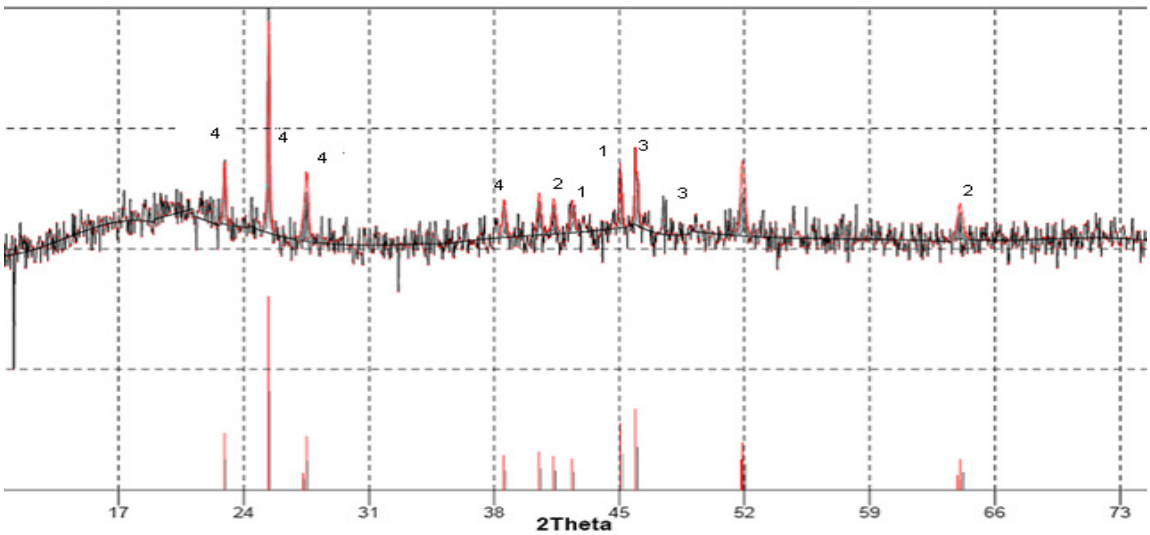


Рис. 42. Рентгенограмма образца, полученного потенциостатическим электролизом расплава $NaCl$-KCl-$SmCl_3$-$CoCl_2$-KBF_4 при потенциале E=-2,2В (T=973К). t=1,5ч. Линия 1- фаза $SmCo_5$. Линия 2 – фаза $SmCo_3B_2$. Линия 3 - фаза$SmCo_3$. Линия 4 - фаза $Sm_3Co_{20}B$.

Зависимость фазового состава катодных продуктов от состава расплава представлена в табл. 3.

Таблица 3.

Фазовый состав продуктов электролиза из различных расплавов при постоянной плотности (i~0,5А/см^2) и температуре (973К).

Расплав (мол.%)	**Напряжение на электролизной ванне –E, В**	**Продукты электролиза**
$NaCl$-KCl-$SmCl_3$(1,2-1,7%)-KBF_4(2,6-6,1%)	2,7÷3,0	SmB_6 (SmB_4)
$NaCl$-KCl-$SmCl_3$(0,4-2,3%)-$CoCl_2$(0,1-1,8%)	2,2÷2,5	Sm_5Co_2, $SmCo_3$,$SmCo_5$
$NaCl$-KCl-$SmCl_3$(2,3%)-$CoCl_2$(1,8%)-KBF_4(11,6%)	2,5÷2,8	$SmCo_{9.8}$, Sm_2Co_{17}
$NaCl$-KCl-$SmCl_3$(1,3-2,0%)-$CoCl_2$(0,4-1,0%)-KBF_4(6,3-9,9%)	2,2÷2,5	$SmCo_3B_2$, $Sm_3Co_{20}B$

Отмывка катодного продукта осуществлялась в дистиллированной воде при нагревании с последующей многократной декантацией.

Фазовый состав образцов, полученных при электролизе расплавов, содержащих ионы самария, кобальта и бора, идентифицирован на

рентгеновском дифрактометре ДРОН-6. Элементный анализ этих же образцов проводили на рентгенофлюоресцентном элементном анализаторе Спектроскан МАКС-GV.

Процессы совместного электроосаждения ионов самария и бора (а также самария, кобальта и бора) на вольфрамовом электроде в расплавах $NaCl$-KCl-$SmCl_3$-KBF_4 и $NaCl$-KCl-$SmCl_3$-$CoCl_2$-KBF_4 сопровождались формированием на катоде металло-солевых «груш» (рис. 43, 44). Что касается продукта электролиза расплава $NaCl$-KCl-$SmCl_3$-$CoCl_2$ (интерметаллиды самария и кобальта), то образующаяся «груша» на поверхности электрода (вольфрам) не удерживалась.

Рис. 43. Фотографический снимок (увеличение в 3,5 раза) металло-солевой «груши», полученной на вольфрамовом электроде электролизом расплава $NaCl$-KCl-$SmCl_3$-KBF_4 при напряжении E=-2,8В (973К).

Рис. 44. Фотографический снимок (увеличение в 4 раза) металло-солевой «груши», полученной на вольфрамовом электроде гальваностатическим электролизом расплава $NaCl$-KCl-$SmCl_3$-$CoCl_2$-KBF_4 при температуре 973К.

Таким образом, установлен механизм совместного электровосстановления ионов самария, кобальта и бора и показана

принципиальная возможность электрохимического синтеза интерметаллидов самария и кобальта, боридов самария; получены соединения на основе самария, кобальта и бора разного состава из хлоридных расплавов.

Электрохимический синтез боридов лантана из галогенидных расплавов

Анализ литературных данных, свидетельствует о том, что механизм процесса выделения лантана и бора в чистом виде исследовался довольно подробно. Относительно совместного электровыделения лантана и бора, а также механизма этого процесса в литературе практически нет информации.

Для выяснения механизма процесса совместного электровосстановления ионов лантана с ионами бора нами были поставлены эксперименты, результаты которых свидетельствуют о том, что процесс электровосстановления ионов La^{3+} в La^{0} на вольфрамовом электроде протекает в области потенциалов, близких к потенциалам разложения фонового электролита, и поэтому трудно выделить волну восстановления ионов лантана до металлического лантана. При наличии в фоновом электролите фторборат-иона удается выявить процесс электровосстановления ионов лантана, так как имеет место деполяризация выделения лантана на предварительно выделившемся боре при восстановлении аниона BF_4^-

Результаты по совместному электровосстановлению ионов лантана и бора были взяты за основу при высокотемпературном электрохимическом синтезе боридов лантана LaB_4 и LaB_6.

Синтез порошка гексаборида лантана проводили посредством потенциостатического электролиза из расплавленной смеси: состав расплава, масс. %: *NaCl(37.7) - KCl(48.1) - $LaCl_3$(3.4) - KBF_4(10.8).*

Нами изучено влияние потенциала (при потенциостатическом электролизе) и концентрации компонентов синтеза на состав боридных фаз лантана. В таблице приведены результаты по электрохимическому синтезу порошков боридов лантана.

Таблица 4

Зависимость фазового состава катодного продукта от параметров электролиза

Катод	Потенциал электролиза, В	Продолжительность электролиза, ч	i, А/см^2	С($LaCl_3$)·10^4 моль/см^3	С(KBF_4)·10^3 моль/см^3	Продукт электролиза	Масса осадка, г
W	-2.0	2.5	0.6	2.0	0.80	LaB_6	0.66
	-2.6	2.5	0.7	2.4	1.50	LaB_6	0.68
	-2.6	2.0	0.5	2.1	1.27	LaB_6	0.45
	-2.4	2.0	0.4	2.2	0.88	LaB_4	0.55
	-2.4	2.5	0.5	2.1	1.32	LaB_4,	0.91

Оптимальная продолжительность ведения процесса электролиза для получения порошка LaB_6 составляет 60÷150 мин.

Влияние концентрации. При выборе концентрационных соотношений $LaCl_3$ и KBF_4 необходимо принимать во внимание первую стадию электросинтеза, в течение которой идет выделение более электроположительного компонента бора. Выделение же более электроотрицательного компонента (лантана) начинается по мере выработки фторбората калия. Оптимальная концентрация KBF_4 составляет порядка $(1.0 \div 1.2) \times 10^{-3}$ моль/см^3. При более высоких концентрациях KBF_4 получение боридов лантана не удается из-за неустойчивости катодного осадка. Нами исследовано влияние концентрации фторбората калия на состав катодных осадков. Появление фазы борида в катодном осадке начинается при молярном соотношении $LaCl_3 : KBF_4 = 1 : 1$. При дальнейшем увеличении концентрации фторбората калия в расплаве увеличивается содержание боридных фаз в катодном осадке.

При выборе концентрационных соотношений компонентов мы руководствовались следующими соображениями. Величина предельного тока более электроположительного компонента бора не должна быть слишком большой, так как в таком случае не достигается тока выделения лантана.

Влияние температуры. Существенное значение при электросинтезе боридов имеет температура. Выше 1073К фторборат-ион BF_4^- термически неустойчив и разлагается. При снижении температуры ниже 973К не обеспечивается полнота взаимодействия *La* и *B*.

Влияние потенциала. Электросинтез боридов лантана нами проводился в потенциостатическом режиме, поскольку именно напряжение (потенциал) определяет ход реакций и контролирует природу реакции осаждения.

Мы считаем, что процесс электросинтеза можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- выделение более электроположительного компонента (бор);
- выделение более электроотрицательного компонента (лантан) на предварительно выделенном боре;
- взаимная диффузия лантана и бора с образованием различных по составу боридных фаз La_xB_y.

Полученные результаты по совместному электровосстановлению могут быть взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза боридов лантана.

В целом процесс электросинтеза боридов лантана определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой.

Обработка катодного осадка.

Процесс отмывки продукта электролиза производили многократным кипячением в дистиллированной воде с последующей декантацией, только при таких условиях растворяются остатки фонового электролита. После декантации осадок центрифугировали и высушивали. Для расчета массовой доли боридно-солевой груши в полученном образце взвешивали массу катодного осадка до и после отмывки (массовая доля борида лантана в осадке составляет 16-20%). Внешний вид боридно – солевой «груши», полученной в

результате электролиза изображён на рис. 45. Полученный порошок представлен на рис. 46.

а) б)

Рис. 45. Фотографический снимок (увеличение в 2 раза) электролизной «груши», полученной на вольфрамовом электроде электролизом расплава NaCl-KCl-$LaCl_3$-KBF_4 при потенциале E=-2.4В(а) ; E=-2.6 (б). T=973К.

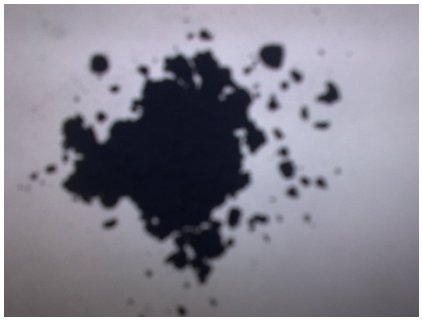


Рис. 46. Фотографический снимок порошка гексаборида лантана, полученного на вольфрамовом электроде электролизом расплава NaCl-KCl-$LaCl_3$-KBF_4 при потенциале E= -2.6 В. T=973К

Рентгенофазовый анализ продуктов электролиза показал наличие боридных фаз разного состава в зависимости от условий ведения электролиза (рис. 47 и 48).

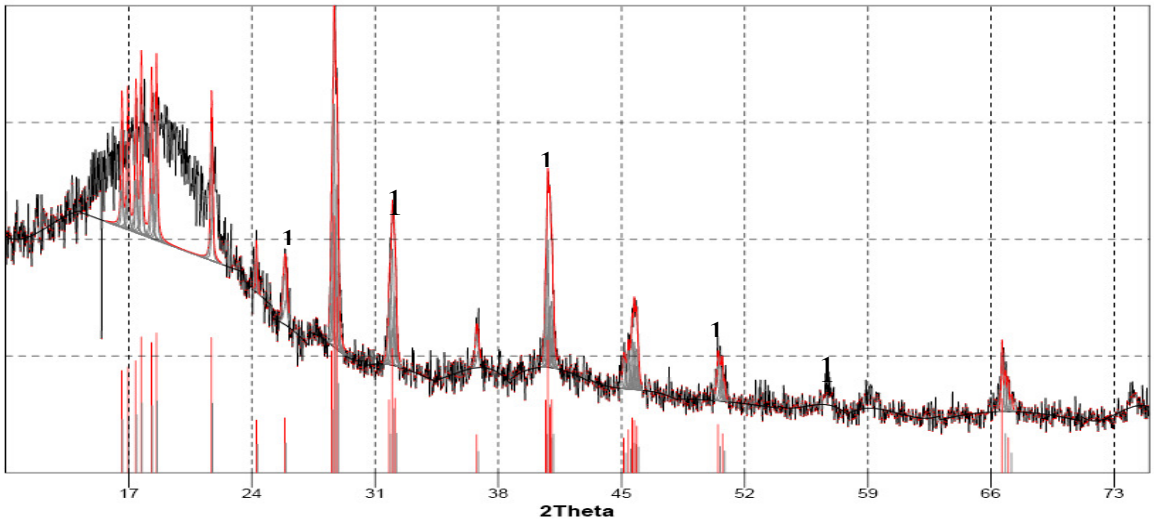


Рис. 47. Рентгенограмма порошка LaB_4, полученного из расплава NaCl-KCl на вольфрамовом электроде при потенциале E=-2,4В. $C(LaCl_3)=2,1\times10^{-4}$моль/см^3. $C(KBF_4)=1,32\times10^{-3}$ моль/см^3. Линия 1 - фаза LaB_4.

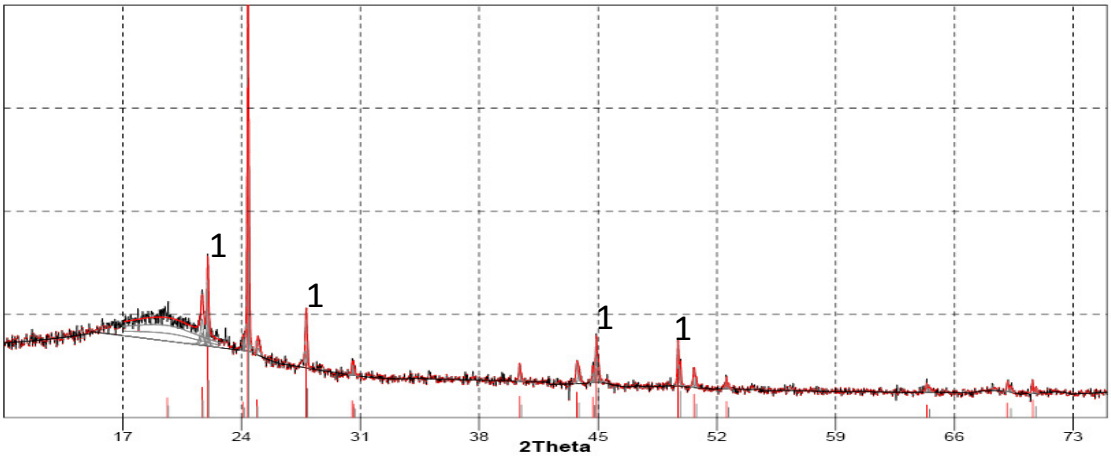


Рис. 48. Рентгенограмма порошка LaB_6, полученного из расплава NaCl-KCl на вольфрамовом электроде при потенциале E=-2,6В. $C(LaCl_3)=2,1\times10^{-4}$ моль/см^3. C $(KBF_4)=1,27\times10^{-3}$ моль/см^3. Линия 1- фаза LaB_6.

В зависимости от состава и параметров электролиза получались как индивидуальная фаза высшего борида LaB_6, так и смеси фаз, включая LaB_4. Оптимизация процесса электросинтеза боридов лантана сводилась к

определению режимов получения высшего борида LaB_6, обладающего наиболее ценными свойствами.

Электрохимический синтез наноразмерных порошков гексаборидов неодима и празеодима из хлоридно-фторидных расплавов

Исследование вольтамперных зависимостей процесса электровосстановления ионов неодима (празеодима) и бора позволило сделать вывод о возможности их совместного осаждения. С целью определения оптимальных условий процесса был проведен ряд электролизов. Изучено влияние потенциала (при потенциостатическом электролизе), плотности тока (при гальваностатическом электролизе), температуры и концентрации исходных компонентов синтеза в расплаве на ход процесса электролиза и состав его продукта.

Высокотемпературный электрохимический синтез боридов неодима и празеодима проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона, накопительным электродом служил вольфрамовый пруток, молибденовая и железная пластины, анодом – стеклоуглеродный тигель. Процесс осуществляли из расплавленной смеси $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 ($NaCl$-KCl-$PrCl_3$-KBF_4). Переплавленную эквимольную смесь KCl-$NaCl$ использовали в качестве фонового электролита. Хлориды неодима и празеодима и фторборат калия добавляли в виде обезвоженных, осушенных солей.

Электросинтез боридов нами проводился в потенциостатическом (поскольку именно напряжение определяет ход реакций и контролирует природу реакции осаждения) и гальваностатическом (для установления предельных плотностей тока) режимах.

Процессы с общим током электролиза до 10 А проводились непосредственно в трехэлектродной ячейке, описанной в главе 2. При этом до одного ампера вольтамперная кривая электролиза фиксировалась на электрохимическом комплексе AUTOLAB PGSTAT 30, а до 10-ти ампер –

электрохимическим комплексом PAR2273, сопряженным с бустером. Эксперименты с токами до 30 ампер проводились на источнике постоянного стабилизированного тока кустарного типа в двух-электродной ячейке. Электрод сравнения подключался в начале процесса для контроля потенциала при потенциостатическом электролизе.

Исследовано влияние концентрации фторбората калия на состав катодных осадков. В этих системах в зависимости от состава и параметров электролиза получались как индивидуальная фаза бора, высшего борида NdB_6, так и смеси этих фаз, включая NdB_4. Оптимизация процесса электросинтеза боридов сводилась к определению режимов получения высшего борида NdB_6, обладающего наиболее ценными свойствами. Появление фазы борида в катодном осадке начинается при молярном соотношении $NdCl_3 : KBF_4 = 1 : 1$. При дальнейшем повышении содержания фторбората калия в расплаве увеличивается содержание боридных фаз в катодном осадке, при молярном соотношении $NdCl_3 : KBF_4 = 1 : 2$ образуются как тетраборид так и гексаборид неодима. Рентгенофазовый анализ продуктов потенциостатического электролиза расплава $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 при четырех-, шестикратном избытке фторбората калия по отношению к трихлориду неодима показал наличие гексаборида неодима.

Была проведена также серия электролизов в потенциостатическом режиме при различных потенциалах относительно электрода сравнения. Продуктом потенциостатического электролиза расплава $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 при потенциалах восстановления ионов неодима и при более отрицательных, вплоть до потенциалов выделения щелочных металлов является гексаборид неодима (табл.5). Аналогичная картина наблюдается и при потенциостатическом электролизе расплава $NaCl$-KCl-$PrCl_3$-KBF_4. Данные этих исследований приведены в таблице 6.

Таблица 5

Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза расплава $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 от потенциала электролиза относительно электрода сравнения

Состав расплава, масс.%	Потенциал электролиза относительно электрода сравнения					
	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8
$NdCl_3$ - 3,09; KBF_4 - 6,9; KCl - 41,1; $NaCl$ - 48,9.	B	B, NdB_4	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6
$NdCl_3$ - 5,0; KBF_4 - 11,1; KCl - 38,2; $NaCl$ - 45,5.	B	B, NdB_4	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6
$NdCl_3$ - 4,2; KBF_4 - 9,7; KCl - 39,2; $NaCl$ - 46,7.	B	B, NdB_4	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6
$NdCl_3$ - 3,5; KBF_4 - 7,96; KCl - 40,4; $NaCl$ - 48,0.	B	B, NdB_4	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6

По появлению на рентгенограммах пиков примесей при потенциалах, отличных от 2,5 В, можно сделать вывод о оптимальном его значении для процесса синтеза гексаборида неодима.

Обобщенные результаты исследования состава продукта потенциостатического электролиза расплава KCl-$NaCl$-$NdCl_3$-KBF_4 от потенциала относительно электрода сравнения приведены в табл. 5. Зависимость состава продукта гальваностатического электролиза расплава KCl-$NaCl$-$NdCl_3$- KBF_4 от плотности тока представлены в табл. 6.

Таблица 6

Зависимость состава продукта гальваностатического электролиза расплава $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 от плотности тока

Состав расплава, масс.%	Плотность тока, А/см^2					
	0,1	1,0	2,0	2,6	3,4	4,0
$NdCl_3$ - 3,09; KBF_4 - 6,9; KCl - 41,1; $NaCl$ - 48,9.	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6
$NdCl_3$ - 5,0; KBF_4 - 11,1; KCl - 38,2; $NaCl$ - 45,5.	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6
$NdCl_3$ - 4,2; KBF_4 - 9,7; KCl - 39,2; $NaCl$ - 46,7.	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6
$NdCl_3$ - 3,5; KBF_4 - 7,96; KCl - 40,4; $NaCl$ - 48,0.	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6	NdB_6

Результаты гальваностатического электролиза показали, что синтез гексаборидов осуществляется в интервале плотностей тока от 0,1 до 4,0 А/см^2. Максимальный выход продукта гальваностатического электролиза расплава $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 составил 95%; выход по току 53%.

Заниженные выходы при низких плотностях, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Выделившийся на электроде неодим (празеодим) частично переходит из соединений обратно в расплав за счет растворения вследствие собственной высокой активности. При большей продолжительности электролиза, обусловленной низкой скоростью

основного процесса при таких токах, негативное влияние этого процесса становится достаточно значительным.

При высоких плотностях тока возможно усиление конкурирующих реакций выделения щелочных металлов фона. Токи вплоть до 4 А/см^2 не показывают щелочную реакцию промывных вод. Однако есть основания полагать, что выделившиеся калий и натрий вступают в ряд химических реакций. Например, вытесняют неодим и бор с поверхности электрода или, диффундируя в объем расплава, вытесняют бор из фторборат-иона и РЗМ из их комплексных ионов. О последнем процессе косвенно можно судить по образованию тонкой пленки на поверхности расплава.

Добавление фторид-иона к хлоридному расплаву должно способствовать стабилизации хлоридных комплексов РЗМ и фторборат-иона. Нами были исследованы системы с добавлением фторида натрия в качестве стабилизатора – система $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 с добавкой 10 масс.% NaF. Однако вследствие резкого усиления коррозии материалов тигля и электрохимической ячейки предпочтение было отдано хлоридному составу фона (без добавления фторида натрия).

Важным, по нашему мнению, является также способность продукта электролиза удерживаться на электроде. Это объясняется не только тем, что общий выход по току снижается за счет частичного растворения в расплаве упавшего с электрода продукта, но и общими трудностями очистки полученного осадка. В случае образования катодно-солевой груши сильно упрощаются процессы извлечения осадка из тигля и последующей отмывки фонового электролита. Груша после окончания электролиза поднимается из расплава на электроде и остывает вместе с ячейкой над поверхностью расплава в инертной атмосфере.

Нами были испытаны различные материалы и формы электродов. Установлено, что адгезия к поверхности железного электрода больше, чем у вольфрама, молибдена и стеклоуглерода. Однако, такой электрод сильно корродирует и велика опасность загрязнения расплава соединениями железа.

Добиться того, чтобы груша держалась на электроде, удалось предварительной модификацией его поверхности. Процесс проходил следующим образом. Перед началом электролиза в фоновый электролит добавлялось небольшое (порядка $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) количество фторбората калия. После выдержки, необходимой для растворения соли и установления равновесия в расплаве, на электроды подавался кратковременный импульс тока (плотностью 20-30 А/см^2 и длительностью 1-2 сек). В результате на электроде образуется слой элементного бора, достаточно хорошо сцепленного с ней, и дальнейший процесс идет уже на его поверхности.

Далее нами был проведен ряд исследований, позволивших выявить, какие условия позволяют получать наноразмерные частицы. Необходимым условием явилась подача на рабочий электрод кратковременного импульса повышенного напряжения, после чего электролиз идет в обычном режиме. Величина полученных частиц, помимо плотности тока, зависит и от порядка загрузки солей в тигель. Первоначально вводится ½ от общей массы загружаемого в тигель фторбората калия. От внешнего источника тока на рабочий электрод подается кратковременный импульс. После прекращения импульса добавляется хлорид неодима и оставшаяся часть фторбората калия.

Найдены оптимальные соотношения концентраций $Nd(Pr)Cl_3$: KBF_4, интервалов плотностей тока и напряжения для получения наноразмерного порошка гексаборида неодима. Размер частиц порошка определяли с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO P47 (Рис. 49).

Применение описанной методики также дает возможность существенно упростить процесс отмывки порошка. Соединение остается на электроде в виде компактной солевой груши. Подъем электрода из расплава в этих условиях позволяет избежать процедуры очистки от примесей и в разы снижает объемы промывной жидкости (фактически отмывается легкорастворимый в воде фоновый электролит). Как следствие – снижается вероятность окисления высокодисперсных частиц кислородом.

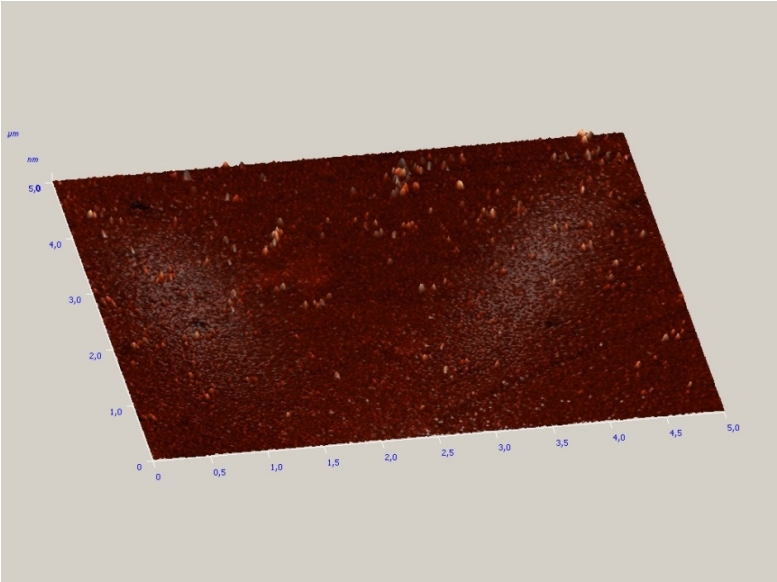


Рис. 49. Сканограма порошка NdB_6 на кремниевой подложке.

Таблица 7

Зависимость размера частиц продукта гальваностатического электролиза расплава $NaCl$-KCl-$NdCl_3$-KBF_4 от состава и плотности тока

Состав расплава, масс.%	Плотность тока, А/см^2	Размер частиц
$NdCl_3$ - 3,5; KBF_4 - 7,96; KCl - 41,1; NaCl - 48,9	-0,1 А/см^2	180 nm
$NdCl_3$ - 5,0; KBF_4 - 11; KCl - 38,2; NaCl - 45,5	-0,3 А/см^2	160 nm
$NdCl_3$ - 3,4; KBF_4 - 6,87; KCl - 40,9; NaCl - 48,7	-0,6 А/см^2	120 nm.
$NdCl_3$ - 3,5; KBF_4 - 8,15; KCl - 40,2; NaCl - 47,9	-1,0 А/см^2	40 nm

Электрохимический синтез соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа из хлоридно-фторидных расплавов

Данные вольтамперных зависимостей свидетельствуют о принципиальной возможности прямого электрохимического синтеза соединений $(Nd/Pr)_x$-Fe_y-B_z в хлоридных расплавах. На основании анализа влияния анионного состава на процесс электровыделения неодима (празеодима) с бором и металлами триады железа были проведены исследования, направленные на определение условий и параметров электрохимического синтеза тройных соединений.

Исследовано влияние соотношения компонентов расплава на состав катодных осадков. В этих системах были получены двойные бориды различного состава, а также индивидуальная фаза бора, смеси боридов железа и РЗЭ. Оптимизация процесса электросинтеза боридов сводилась к определению режимов электролиза с наименьшим содержанием примесей.

Рентгенофазовый анализ продуктов электролиза при потенциалах завершения волны показал наличие соединений типа Nd(Pr)-Fe-B различного состава в зависимости от соотношения компонентов. Зависимость выхода по току тройных соединений от катодной плотности тока носит характер, схожий с процессом электрохимического синтеза гексаборидов неодима и празеодима. При низких плотностях выходы ещё меньше – возможно из-за процесса рекристаллизации соединений $(Nd/Pr)_x$-Fe_y-B_z с образованием фаз, обогащенных железом, и боридов РЗМ. Не стоит пренебрегать и процессом растворения РЗМ в расплаве. При большей продолжительности электролиза, обусловленной низкой скоростью основного процесса при таких токах, негативное влияние этого процесса становится достаточно значительным.

При высоких плотностях тока в катодно-солевой груше по результатам рентгенофазового анализа присутствуют в основном металлическое железо и различные его бориды, что может быть связано с преобладающей скоростью разряда ионов Fe^{2+}.

2.3.Разработка основ технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной керамики, а также комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих их использование в топливных элементах и электролизах для получения водорода

Использование вольфраматно-карбонатного электролита для высокотемпературного электрохимического синтеза карбидов вольфрама позволяет значительно повысить скорость процесса синтеза, по сравнению с галогенидно-оксидными системами. Это приводит к росту дисперсности целевого продукта, что является одним из требований к материалам, используемым порошковой металлургией.

Как показали наши исследования, основными параметрами электросинтеза карбидов вольфрама, определяющими стехиометрию катодного осадка, являются: состав электролита, катодная плотность тока, температура и время электролиза. Значителен вклад и анодной плотности тока в продолжительность ведения электролиза без корректировки электролита.

Электролиз расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3 проводился в стаканах, изготовленных из графита марки МПГ-7. Он также служил анодом, что позволяло стабилизировать содержание Li_2CO_3 в расплаве за счет анодных процессов. В качестве катодного материала были опробованы вольфрам, молибден, никель и ряд нержавеющих сталей. Существенной зависимости качества и состава катодного осадка от материала электрода не наблюдалось. Наиболее приемлемым является никелевый катод в виде стержня или пластины. Он сохраняет свои механические свойства после неоднократных нагревов до высоких температур и обладает достаточной коррозионной стойкостью в исследуемом расплаве, чтобы не загрязнять катодный осадок.

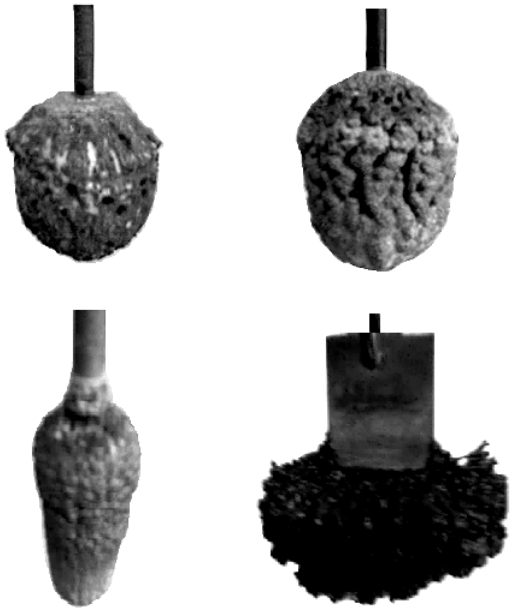


Рис. 50. Вид карбидно-солевой

С целью увеличения катодной плотности тока исследования проводились в более концентрированном по карбонату и вольфрамату лития расплаве. Условия получения монокарбида вольфрама из такой ванны следующие: состав, моль.%: Li_2CO_3 – 20,0; Li_2WO_4 – 45,0; Na_2WO_4 - остальное; температура – 1173 К; катодная плотность тока 1,0÷12,0 А/см^2; напряжение на ванне 3,0÷4,5 В; время электролиза 1 час. В катодном осадке, независимо от условий электролиза, присутствует 4-7 мас.% свободного углерода. Состав катодного осадка не зависит от времени электролиза. Монокарбид вольфрама осаждается на катоде в виде карбидо-солевой «груши» (рис.50), форма которой определяется только геометрией электрода. Состав солевой части «груши» практически не зависит от режима электролиза. Она представляет собой смесь Li_2WO_4, Li_2O, Li_2CO_3, имеющую более высокую температуру плавления, чем температура расплава, что позволяет ей прочно удерживаться на катоде. После остывания, "грушу" скалывали с электрода и растворяли в горячей воде, отделяя карбиды от электролита декантацией или фильтрованием. Скорость осаждения WC ~ 0,664÷0,71 г/А.ч при 93÷97% выходе по току.

Увеличение концентрации карбоната лития более 20 моль.% приводило к значительному росту содержания свободного углерода в осадке. При концентрации Li_2CO_3, менее 15 моль.% катодный осадок состоял из смеси порошков WC, W_2C и W. Соотношение данных фаз в катодном осадке определяется концентрацией карбоната. Концентрационный интервал вольфрамата лития 5,0÷45,0 моль.%, так как при более низких концентрациях значительно снижается скорость выделения вольфрама а так же в катодном осадке появляются оксиды вольфрама. При уменьшении содержания Li_2WO_4 должно соблюдаться соотношение $[Li_2WO_4]/[Li_2CO_3]$ равное 2:1.

Токовые режимы электролиза оказались не равноценными. Нами был выбран гальваностатический. Величина катодной плотности тока определяется концентрацией деполяризаторов в расплаве. Мы стремились проводить электросинтез при более высоких плотностях тока, которые позволяют получать наноразмерные порошки и снижают содержание свободного углерода в катодном осадке. В расплаве оптимального состава плотность тока изменялась в пределах 1,0÷12,0 А/см^2 что позволяло получать WC с удельной поверхностью 10÷30 м^2/г.

Как показали наши исследования, преимущество гальваностатического электролиза над потенциостатическим обусловлено анодными процессами.

Верхняя граница температурного интервала получения WC – 1173 К определяется термической устойчивостью Li_2CO_3 в концентрации необходимой для синтеза в вольфраматных расплавах. Снижение температуры расплава ниже 1123 К приводит к увеличению содержания свободного углерода и оксидов вольфрама в целевом продукте, что снижает выход по току.

При снижении температуры электролита до 1023 К появляется возможность реализовать синтез карбида вольфрама стехиометрии – W_2C из расплава того же состава. Электровыделение W_2C при температуре 1123 К протекает при потенциалах близких к потенциалу выделения лития.

Таблица 8

Зависимость состава катодного осадка от анодной плотности тока. Электролит Li_2WO_4 - 43 моль%, Li_2CO_3 - 20 моль%, Na_2WO_4, без корректировки. T = 1123 К. Катодная плотность тока 1,5 А/см^2. Анод - МПГ-7. Время электролиза 1 час.

№№ ЭЛЕКТРОЛИЗА	**АНОДНАЯ ПЛОТНОСТЬ ТОКА, А/СМ^2.10^2**	**КОЛИЧЕСТВО ПРОПУЩЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА, А·Ч/Л**	**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ**
1	2,51	15,0	WC
2		13,9	WC
3		12,8	WC, W_2C
4		12,0	WC, W_2C
1	4,8	28,0	WC
2		24,0	WC
3		20,0	WC
4		20,0	WC
5		18,8	WC, W_2C
1	10,0	60,0	WC
2		45,0	WC

Электролиз расплава Li_2WO_4 - 43 моль%, Li_2CO_3 - 20 моль%, Na_2WO_4 – остальное, при температуре 973÷1023 К и плотности катодного тока 0,8÷1,5 А/см^2 позволяет получать катодный осадок состоящий только из W_2C и 2,0÷5,0 мас.% свободного углерода. Как показали наши исследования, условия синтеза карбида дивольфрама отличаются от WC только температурой электролиза. Унос электролита, содержание целевого продукта в карбидо-солевой «груше» и состав ее солевой фазы, влияние анодной и катодной плотности тока практически одинаково для обоих карбидов. По нашему мнению, это указывает на определяющую роль термодинамических факторов на стехиометрию карбидов вольфрама, изобарно-изотермические потенциалы образования монокарбида в два раза меньше карбида дивольфрама. Поэтому с уменьшением температуры, фактически до предельно возможной для реализации ВЭС данных соединений, реализуется синтез только наиболее энергетически выгодного карбида - W_2C.

Электрохимический синтез твердосплавных композиций на основе карбидов вольфрама и металлов триады железа

Для получения твердосплавных композиций на основе карбидов вольфрама и металлов триады железа необходимым условием является совмещение потенциалов электровыделения вольфрама, углерода и металлов триады железа.

Для решения поставленной задачи в первую очередь необходимо было исследовать электрохимическое поведения расплавов Na_2WO_4-Li_2WO_4-$MeWO_4$, Na_2WO_4-Li_2WO_4-$MeCl_2$ (Me-Ni, Co, Fe) и установить возможность совместного электровыделения металлов триады железа с вольфрамом из оксидных расплавов и оксидно-хлоридных.

В связи с тем, что вольфраматы триады железы являются относительно дорогостоящими веществами, а их синтез сопряжен с определенными трудностями, представлялось интересным провести аналогичные исследования электрохимического поведения для более доступных и дешевых, по сравнению с вольфраматами, хлоридов Fe, Co, Ni в вольфраматном расплаве.

Результаты проведенных экспериментов показали сходство вольтамперных зависимостей хлоридов и вольфраматов Fe, Co, Ni в вольфрматном расплаве, что подтверждают вольтамперограммы представленные в третьей главе настоящей работы.

Взяв за основу полученные данные, мы сочли целесообразным применение хлоридов Fe, Co, Ni для электрохимического синтеза твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и металлов триады железа.

Исходя из приведенных выше исследований по совместному электровосстановлению вольфрама и углерода, ионов железа (кобальта, никеля) мы предприняли попытку реализовать электрохимический синтез двойных карбидов W-Fe(Co,Ni)-C в расплавленных системах Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%)-$MeCI_2$ ($1{,}5\cdot10^{-4}$моль/см^3)

(Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4 (32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$MeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(46,8 моль.%)-Li_2WO_4(31,2 моль.%)-Li_2CO_3(22,0 моль.%)-$MeCI_2$ (1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni).

Электролиз проводили в потенциостатическом режиме, которым соответствовали низкие (1,0÷2,0 А/см^2,), растущие (1,0÷8,0 А/см^2,) и высокие (8,0÷12,0 А/см^2,) плотности тока. Рентгенофазовый ананализ продуктов электролиза этих систем приведены на рис. 51-59. По данным рентгенофазового анализа продуктами потенциостатического электролиза расплавленных систем Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%)-$MeCI_2$ (1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4 (32,6 моль.%)-Li_2CO_3 (18,5 моль.%)-$MeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4 (46,8 моль.%)-Li_2WO_4(31,2 моль.%)-Li_2CO_3(22,0 моль.%)-$MeCI_2$ (1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) является смесь двойных карбидов вольфрама и железа (никеля, кобальта) WC, Fe_6W_6C, Co_6W_6C, Co_4W_2C, NiC_x и сплав NiW.

Нами проведен анализ на содержания общего углерода в образцах двойных карбидов вольфрама с металлами триады железа, полученных в режиме потенциостатического электролиза в расплавленных системах Na_2WO_4(57,0 моль.%)-Li_2WO_4(38,0 моль.%)-Li_2CO_3(5,0 моль.%)-$MeCI_2$ (1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(54,0 моль.%)-Li_2WO_4 (36,0 моль.%)-Li_2CO_3(10,0 моль.%)-$MeCI_2$ (1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%)-$MeCI_2$ (1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(49,5 моль.%)-Li_2WO_4 (33,0 моль.%)-Li_2CO_3(17,5 моль.%)-$MeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$MeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(48,0 моль.%)-Li_2WO_4 (32,0 моль.%)-Li_2CO_3(20,0 моль.%)-$MeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni),

Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(22 моль.%)-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni).

Из приведенного анализа полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод: при плотности тока 1,0÷2,0 А/см^2 в системе Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) достаточной концентрацией Li_2CO_3 является 15,0 моль.%; при плотности тока 1,0÷8,0 А/см^2 в системе Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) достаточной концентрацией Li_2CO_3 является 18,5 моль.%; при плотности тока 8,0÷12,0 А/см^2 в системе Na_2WO_4(46,8 моль.%)-Li_2WO_4(31,2 моль.%)-Li_2CO_3-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) достаточной концентрацией Li_2CO_3 является 22,0 моль.%. Данные результаты подтверждены рентгенофазовым анализом (ДРОН-6) и анализом на общий углерод (multi EA 2000 CS).

Нами проведен анализ двойных карбидов вольфрама содержание W, Me (Me - Fe, Co, Ni) в образцах полученных в результате потенциостатического электролиза в расплавленных системах Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%)-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4 (32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$MeCI_2$($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni), Na_2WO_4(46,8 моль.%)-Li_2WO_4(31,2 моль.%)-Li_2CO_3(22 моль.%)-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) на элементном флуоресцентном анализаторе Спектроскан МАКС-GV.

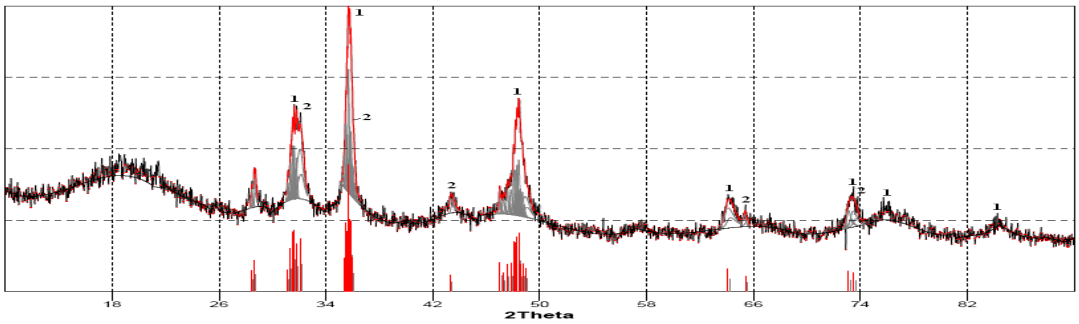


Рис. 51. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$FeCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,4 см^2. T=1173 К. Плотность тока 1,0÷2,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии Fe_6W_6C.

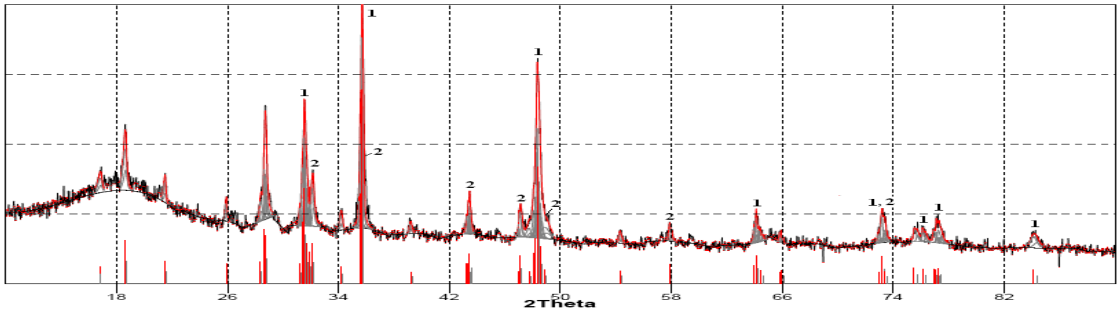


Рис. 52. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$FeCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,4 см^2. T=1173 К. Плотность тока 1,0÷8,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC;2- стандартные линии Fe_6W_6C.

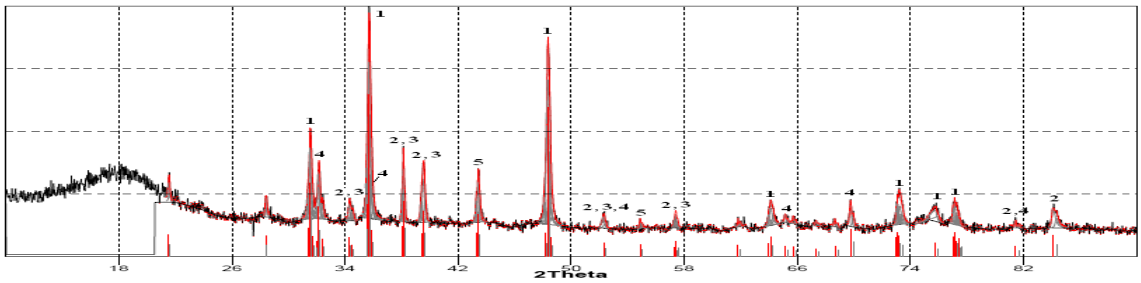


Рис. 53. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$FeCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,5 см^2. T=1173 К. Плотность тока 8,0÷12,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии W_2C; 3- стандартные линии $W_6C_{2.54}$; 4- стандартные линии Fe_3W_3C-Fe_4W_2C; 5- стандартные линии Fe_3C.

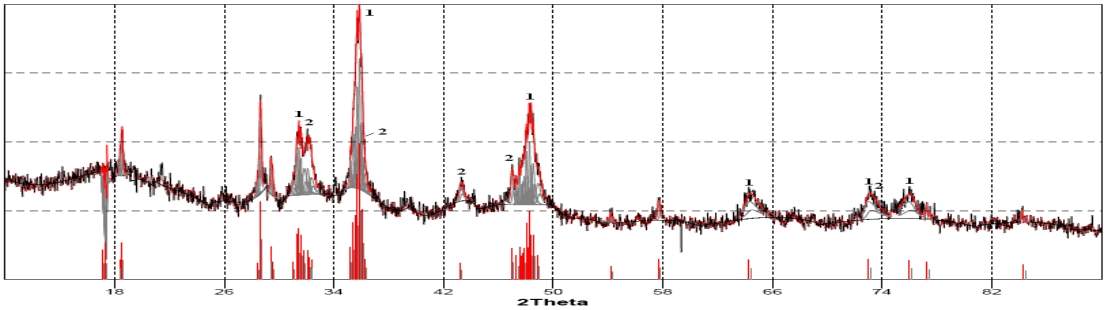


Рис. 54. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$CoCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,3 см^2. T=1173 К. Плотность тока 1,0÷2,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии Co_6W_6C.

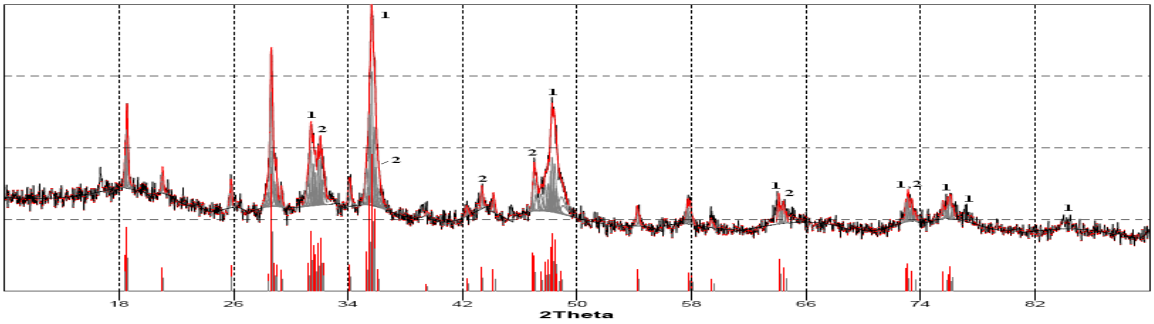


Рис. 55. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$CoCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,5 см^2. T=1173 К. Плотность тока 1,0÷8,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии Co_6W_6C.

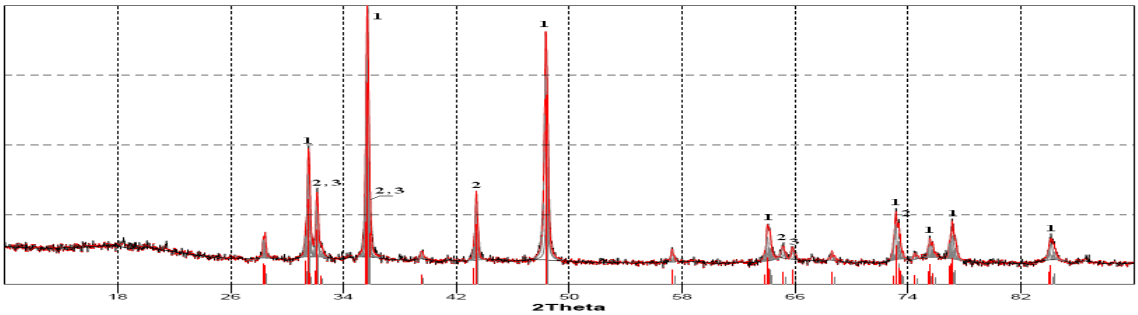


Рис. 56. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$CoCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,0 см^2. T=1173 К. Плотность тока 8,0÷12,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии Co_6W_6C; 3- стандартные линии Co_4W_2C.

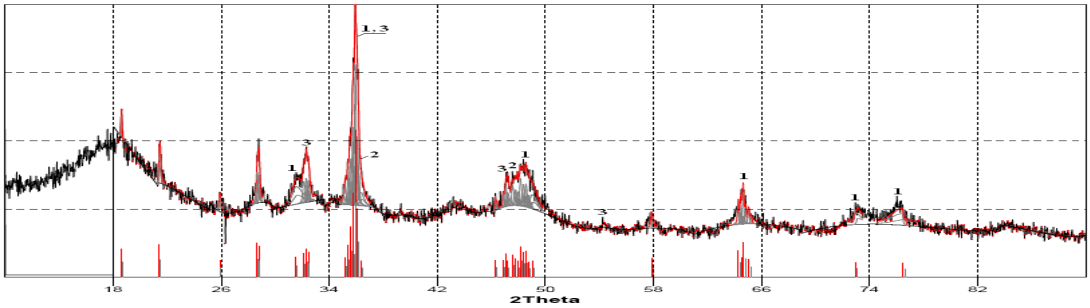


Рис. 57. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$NiCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,4 см^2. T=1173 К. Плотность тока 1,0÷2,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии NiC_x; 3- стандартные линии NiW.

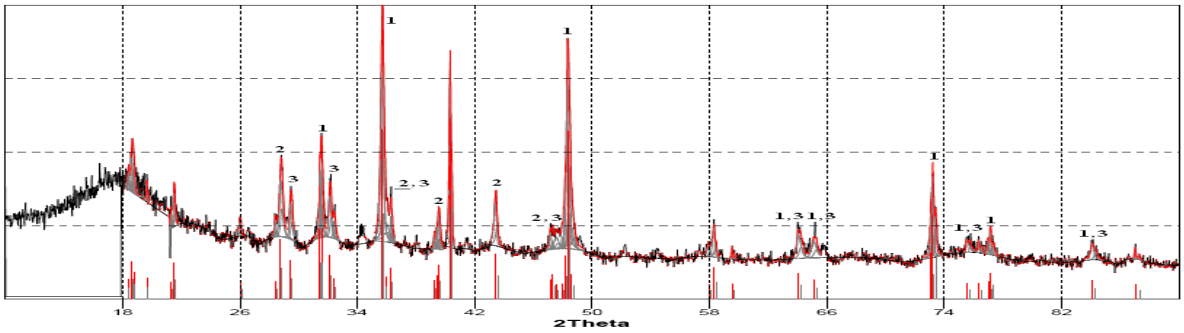


Рис. 58. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$NiCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,2 см^2. T=1173 К. Плотность тока 1,0÷8,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии NiC_x; 3- стандартные линии NiW.

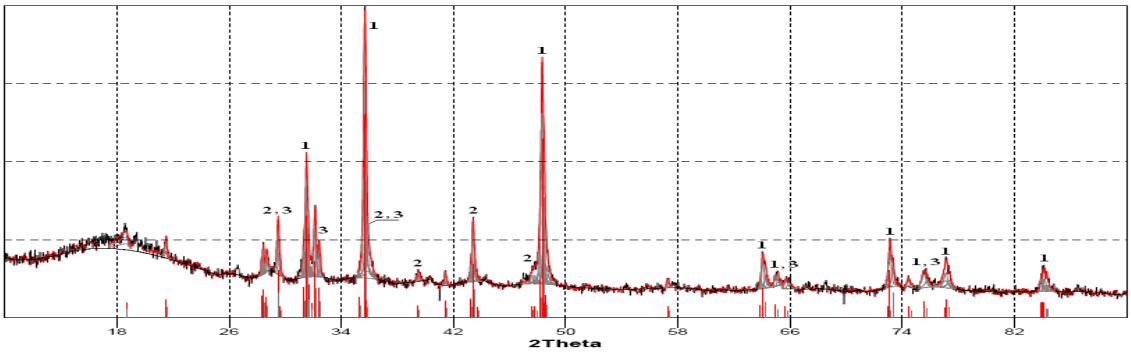


Рис. 59. Рентгенограмма катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3-$NiCl_2$($1{,}5\cdot10^{-5}$ моль/см^3), катод – никелевый стержень. S=3,5 см^2. T=1173 К. Плотность тока 8,0÷12,0 А/см^2. 1- стандартные линии WC; 2- стандартные линии NiC_x; 3- стандартные линии NiW.

Таблица 9.

Содержание общего углерода в образцах двойных карбидов вольфрама и металлов триады железа

Состав электролита	**Плотность тока, А/см^2**	**Напряжение на ванне, В**	**Содержание общего углерода, %**	**Фазовый состав**
Na_2WO_4(54,0 моль.%)-Li_2WO_4(36,0 моль.%)-Li_2CO_3(10,0 моль.%)-$CoCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	4,42	W, WC, W_2C, Co_6W_6C
Na_2WO_4(54,0 моль.%)-Li_2WO_4(36,0 моль.%)-Li_2CO_3(10,0 моль.%)-$FeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	4,34	W, WC, W_2C, Fe_6W_6C
Na_2WO_4(54,0 моль.%)-Li_2WO_4(36,0 моль.%)-Li_2CO_3(10,0 моль.%)-$NiCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	5,96	WC, W_2C, NiC, NiW
Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%)-$FeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷2,0	2,0÷4,5	9,283	WC, Fe_6W_6C
Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%)-$CoCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷2,0	2,0÷4,5	7,136	WC, Co_6W_6C
Na_2WO_4(51,0 моль.%)-Li_2WO_4(34,0 моль.%)-Li_2CO_3(15,0 моль.%)-$NiCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷2,0	2,0÷4,5	6,025	WC, NiC_x, NiW
Na_2WO_4(49,5 моль.%)-Li_2WO_4(33,0 моль.%)-Li_2CO_3(17,5 моль.%)-$FeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	4,308	WC, W_2C, $W_6C_{2,54}$, Fe_6W_6C
Na_2WO_4(49,5 моль.%)-Li_2WO_4(33,0 моль.%)-Li_2CO_3(17,5 моль.%)-$CoCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	4,109	W, WC, W_2C, Co_6W_6C
Na_2WO_4(49,5 моль.%)-Li_2WO_4(33,0 моль.%)-Li_2CO_3(17,5 моль.%)-$NiCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	4,504	WC, W_2C, NiC, NiW
Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-	1,0÷8,0	2,0÷4,5	10,16	WC, Fe_6W_6C

$FeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)				
Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$CoCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	6,834	WC, Co_6W_6C
Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$NiCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	8,874	WC, NiC_x, NiW
Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$CoCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	3,748	W, WC, W_2C, Co_6W_6C
Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$FeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	4,662	WC, W_2C, $W_6C_{2,54}$, Fe_6W_6C
Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3(18,5 моль.%)-$NiCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	3,645	WC, W_2C, NiC, NiW
Na_2WO_4(48,0 моль.%)-Li_2WO_4(32,0 моль.%)-Li_2CO_3(20,0 моль.%)-$CoCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	10,10	WC, Co_6W_6C
Na_2WO_4(48,0 моль.%)-Li_2WO_4(32,0 моль.%)-Li_2CO_3(20,0 моль.%)-$FeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	12,572	WC, Fe_6W_6C
Na_2WO_4(48,0 моль.%)-Li_2WO_4(32,0 моль.%)–Li_2CO_3 (20,0 моль %) –$NiCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	1,0÷8,0	2,0÷4,5	12,88	WC, NiC_x, NiW
Na_2WO_4(46,8 моль.%)-Li_2WO_4(31,2 моль.%)-Li_2CO_3(22,0 моль.%)-$FeCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	5,1	WC, Fe_6W_6C
Na_2WO_4(46,8 моль.%)-Li_2WO_4(31,2 моль.%)-Li_2CO_3(22,0 моль.%)-$CoCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	5,4	WC, Co_6W_6C, Co_4W_2C
Na_2WO_4(46,8 моль.%)-Li_2WO_4(31,2 моль.%)-Li_2CO_3(22,0 моль.%)-$NiCI_2$(1,5·10^{-4}моль/см^3)	8,0÷12,0	2,0÷4,5	8,255	WC, NiC_x, NiW

Из приведенных результатов в табл. 9. видно, что содержание общего углерода в полученных образцах зависит прежде всего от концентрации Li_2CO_3 и плотности тока. Из полученных результатов для оксидной системы Na_2WO_4(57,0 моль.%)-Li_2WO_4(38,0 моль.%)-Li_2CO_3(5,0 моль.%)-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) мы наблюдаем низкое содержание общего углерода, что в свою очередь приводит к получению продукта состава - W, WC, W_2C. Результаты анализа на общее содержание углерода показали концентрацию общего углерода в пределах 1,5÷2,0 %, что является недостаточным для образования двойных карбидов. Наличие двойных карбидов вольфрама с металлами триады железа в продукте электролиза не наблюдается. При увеличении карбоната лития до 10,0 моль.% в данной оксидной системе приводит к получению продукта электролиза состава - W, WC, W_2C, Co_6W_6C, Fe_6W_6C, NiC, NiW. Наличие в продукте электролиза W и W_2C показывает недостаточную концентрацию Li_2CO_3 и указывает на необходимость увеличения его концентрации. Анализ на содержание общего углерода показал его наличие в пределах 4,0÷6,0 %. Наличие 15,0 моль.% в исследуемой оксидной системе при плотности тока 1,0÷2,0 А/см^2 приводит к появлению в продукте электролиза WC и Co_6W_6C, Fe_6W_6C, NiC, NiW, что удовлетворяет нашим требованиям и данная концентрация карбоната лития является достаточной при исследуемой плотности тока. Анализ на содержание общего углерода показал наличие общего углерода в пределах 6,0÷9,0 %. Проведение электролиза системы содержащей 15,0 моль.% при более высоких плотностях тока (1,0÷8,0 и 8,0÷12,0 А/см^2) приводит к появлению в продукте электролиза W и W_2C, что, в свою очередь, свидетельствует о недостаточной концентрации карбоната лития при данных плотностях тока. Также наличие карбоната лития в системе Na_2WO_4(49,5 моль.%)-Li_2WO_4(33,0 моль.%)-Li_2CO_3-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) в количестве 17,5 моль.% является недостаточным, что приводит к появлению в продукте электролиза небольших примесей W и W_2C, что

подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Анализ на содержание общего углерода показал его наличие в пределах 4,0÷4,5 %. Концентрация Li_2CO_3 в количестве 18,5 моль.% в оксидной системе Na_2WO_4(48,9 моль.%)-Li_2WO_4(32,6 моль.%)-Li_2CO_3-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) является достаточным для проведения электролиза в интервале плотностей тока 1,0÷8,0 А/см^2. Результаты рентгенофазового анализа показывают наличие в продукте электролиза смеси карбидов WC, Co_6W_6C, Fe_6W_6C, NiC, NiW, что свидетельствует о достаточной концентрации карбоната лития. Анализ на содержание общего углерода показал наличие общего углерода в пределах 7,0÷10,0 %. При проведении электролиза при более высоких плотностях тока (8,0÷12,0 А/см^2) получается продукт с содержанием W и W_2C, что указывает на необходимость увеличения концентрации карбоната лития в исследуемой системе. Наличие карбоната лития в количестве 22,0 моль.% в системе Na_2WO_4 (46,8 моль.%)-Li_2WO_4 (31,2 моль.%)-Li_2CO_3-$MeCI_2$ ($1,5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me - Fe, Co, Ni) является достаточным для получения в качестве продуктов электролиза смесей карбидов WC, Co_6W_6C, Fe_6W_6C, NiC, NiW, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Анализ на содержание общего углерода показал наличие углерода в пределах 5,5÷8,5 %.

Таким образом, электролизом вольфраматно-хлоридно-карбонатного расплава содержащего ионы металлов триады железа реализован электрохимический синтез твердосплавных композиций на основе карбида вольфрам и металлов триады железа.

Таблица 10.

Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа двойных карбидов вольфрама полученных потенциостатическим электролизом расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3 (15,0; 18,5; 22,0 моль.%)-$MeCI_2$ ($1{,}5\cdot10^{-4}$моль/см^3) (Me = Fe, Co, Ni) в интервале плотностей тока 1,0÷12,0 А/см^2

№ пп	Объект анализа	Плотность тока, А/см^2	Содержание W, %	Содержание Me (Fe, Co, Ni), %	Содержание C, %
1	Твердосплавная композиция на основе карбида вольфрам и железа	1,0÷2,0	86,335	0,038	9,283
2		1,0÷8,0	89,798	0,042	10,16
3		8,0÷12,0	94,87	0,040	5,10
4	Твердосплавная композиция на основе карбида вольфрам и кобальта	1,0÷2,0	91,576	1,288	7,136
5		1,0÷8,0	90,834	2,332	6,834
6		8,0÷12,0	84,190	2,320	13,49
7	Твердосплавная композиция на основе карбида вольфрам и никеля	1,0÷2,0	90,787	3,188	6,025
8		1,0÷8,0	88,763	2,363	8,874
9		8,0÷12,0	86,006	5,739	8,255

Исследование физико-химических, структурных и морфологических свойств наноразмерного порошка карбида вольфрама и твердосплавных композиций на его основе

Наработанные опытные партии образцов монокарбида вольфрама анализировались нами на содержание вольфрама, связанного углерода и примесей: натрия, лития, железа, никеля, и т.д. Содержание примесей в WC находилось на уровне сотых долей процента. По-видимому, основная часть из них адсорбирована свободным углеродом, содержание которого составляло 2,0÷7,0 мас.% от целевого продукта.

Каталитическая активность порошков карбида вольфрама изучалась в Институте водородной энергетики и плазменных технологий РНЦ «Курчатовский институт» в реакциях электровыделения и электрорастворения водорода в 1Н растворе H_2SO_4 при 293 К. Результаты испытаний для монокарбида вольфрама показали, что на большинстве образцов достаточно хорошо устанавливается стационарный потенциал, величина которого в условиях эксперимента близка к нулю. Электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода (табл.4.4) во всем интервале потенциалов достигает 60-80 % от активности эталона (карбида вольфрама, полученного газофазовым методом).

Активность в реакции электроокисления водорода в интервале 0÷0,2 В достигает также 60-80 % активности эталона, а в интервале 0,25÷0,35 В превышает ее. Полученные данные показывают, что электрохимически синтезированный карбид вольфрама по своим электрокаталитическим свойствам находится на уровне продуктов, полученных газофазовым методом, и значительно превосходит существующие промышленные образцы.

Нами также изучались электрокаталитические свойства WC в контакте с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) МФ-4СК и оценивалась возможность использования WC в качестве катодного материала в системах ТПЭ.

В области потенциалов до - 250 мВ зависимости *lgi-E* линейны и характеризуются тафелевским наклоном b = 100 мВ. При потенциалах отрицательнее - 0,25 В с ростом плотности тока линейная зависимость *lgi-E* нарушается. При сравнении WC-электрода с электродом из платиновой черни (b = 50 мВ) становится очевидным, что при росте плотности тока увеличивается разница в перенапряжении катодного процесса на карбиде вольфрама и платине, что обусловлено различным наклоном тафелевских зависимостей. Вместе с тем, очевиден и другой факт: активность исследуемого карбида вольфрама наиболее близка к активности платины по

сравнению с другими электродными материалами на основе неблагородных металлов, в особенности при малых плотностях тока. Дополнительная очистка образца карбида вольфрама от оксидных фаз от свободного углерода позволила реализовать электрокаталитическую активность электрохимического карбида вольфрама на уровне платины.

Эти результаты создают заманчивую перспективу перехода на неплатиновые электрокатализаторы в системах с ТПЭ, но это требует тщательного исследования вопросов коррозионной стойкости WC как в различных режимах работы электролизера, так и при хранений.

На основании потенциостатических и потенциодинамических измерений установлено, что одной из основных причин снижения электрокаталитической активности WC как при хранении, так и при эксплуатации является окисление поверхности, которое начинается при потенциалах положительнее + 0,2 В и становится доминирующим при потенциалах + 0,5 ÷ 0,7 В, причем окисление WC в контакте мембранной МФ-4СК носит необратимый характер. Разработаны режимы эксплуатации и хранения WC, обеспечивающие сохранение его каталитической активности. Предотвратить окисление можно путем подачи в катодную камеру смеси газа-восстановителя, а в анодную газа-восстановителя или инертного газа (например, H_2 + N_2, N_2, Ar) и это обеспечивает требуемые значения потенциала карбида вольфрама. Данные ресурсных испытаний показали, что при реализации предлагаемого режима ресурс прерывной эксплуатации составляет более 500 часов при 50 циклах включение-выключение электролизера. В то время, как без применения специальных мер предосторожности, ресурс составил 200 часов.

Технологическая инструкция электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной керамики представлена в **Приложении 1** к отчету о научно-исследовательской работе

2.4.Разработка электрохимического синтеза керамических твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и молибдена и металлов триады железа

Возрастающая дефицитность вольфрама ставит вопрос о необходимости его строгой экономии и использования лишь в тех отраслях, где замена другими металлами практически невозможна. Более 50% потребляемого вольфрама в промышленности идет на производство твердых сплавов. Все это обуславливает целесообразность поиска равноценных заменителей, которые были бы способны сохранить высокие физико-механические и эксплуатационные свойства сплавов. Одним из таких заменителей может быть молибден, обладающий способностью образовывать химические соединения, аналогичные соединениям вольфрама.

Возможность образования непрерывного ряда твердых растворов между Mo_2C и W_2C и двойных карбидов (Mo, W)C и $(Mo, W)_2C$ впервые установлена Альбертом и Нортоном на основе изучения диаграммы состояния в трехкомпонентной системе W– Mo–C [52]. Позже эта тройная система изучалась другими авторами [53–56], которые также подтвердили возможность образования двойных карбидов вольфрама и молибдена.

Твердые растворы карбида вольфрама получали [57] путем спекания в угольно-трубчатой печи в среде водорода спрессованных образцов из смеси карбида вольфрама или вольфрама с молибденом и углеродом. Установлено, что при 1600 и 2000°С могут образовываться твердые растворы на основе карбида вольфрама (WC-MoC). Однако такие растворы нестабильны, так как высокотемпературная фаза MoC при охлаждении склонна к распаду на Mo_2C и графит.

Приведенные выше данные, а также увеличение электрокаталитической активности смешанного карбида (Mo,W)C, синтезированного по карбонильному методу [58], в реакциях электровосстановления H_2, HCOH, CH_3OH по сравнению с чистыми инди-

видуальными карбидами привели нас к идее разработки электрохимического синтеза двойных карбидов на основе вольфрама и молибдена.

Электрохимический синтез двойных карбидов молибдена и вольфрама возможен при условии осуществления многоэлектронных электрохимических процессов совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода из ионных расплавов.

Авторами [59, 60] впервые была показана принципиальная возможность совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода при электровосстановлении ионов $W_2O^2{}_7{}^-$ и $Mo_2O^2{}_7{}^-$ на фоне хлоридно-оксидного расплава, а также $WO_2F_4{}^{2-}$ и $MoO_2F_4{}^{2-}$ на фоне хлоридно-фторидного расплава под избыточным давлением CO_2. Малая растворимость CO_2 в хлоридно-оксидных и хлоридно-фторидных расплавах позволяет реализовать низкие плотности тока (0.03–0.06)А/см^2, следовательно и малые скорости процесса совместного электровыделения. Повышение избыточного давления CO_2 с целью интенсификации процесса совместного электровыделения оказалось неоправданным вследствие значительного усложнения конструкции электролизера.

В работе [61, 63] исследовано электрохимическое поведение вольфрамат- и молиб-дат-ионов в расплаве вольфрамата натрия в присутствии различных сильнополяризу-ющих катионов. Проведенные авторами потенцио- и вольтамперометрические измерения показали, что в расплаве вольфрамата натрия можно управлять потенциалом выделения вольфрама и молибдена в широком интервале и влиять на характер электровосстановления вольфрамат- и молибдат-ионов путем изменения катионного состава расплава.

Исследование электровосстановления CO_3^{2-} на фоне расплава вольфрамата натрия [64] позволило авторам выяснить возможность электровыделения углерода при электровосстановлении CO_2, образующегося в результате катион-анионного взаимодействия сильнополяризующего катиона металла с карбонат-ионом.

Исследование вольт-амперных зависимостей и процессов совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода проводили методом одиночной циклической вольтамперометрии на потенциостате-гальваностате PARSTAT 2273 с компьютерной системой управления.

В качестве фонового электролита использовали вольфрамат натрия.

Индивидуальные вольфраматы предварительно перекристаллизовывались и сплавлялись в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Используемые в качестве фонового электролита вольфраматы натрия и лития и молибдат лития имели марку «х.ч» и были предварительно высушены при температуре 573 К. Качество фонового электролита определяли измерением остаточных токов.

Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве индикаторного применяли полупогруженный игольчатый платиновый электрод, в качестве анода – платиновую пластину. Электродом сравнения служил квазиобратимый платиновый электрод.

Вначале нами были более тщательно воспроизведены исследования авторов [63] по изучению электровосстановления вольфрамат-иона в расплаве Na_2WO_4 при добавлении вольфрамата лития. Полученные данные совпадают с результатами работы [63].

На рис. 60 представлены вольт-амперные зависимости расплава Na_2WO_4 (кривая 1) на платиновом электроде относительно платино-кислородного электрода при последовательном добавлении Li_2WO_4 (кривые 2–4).

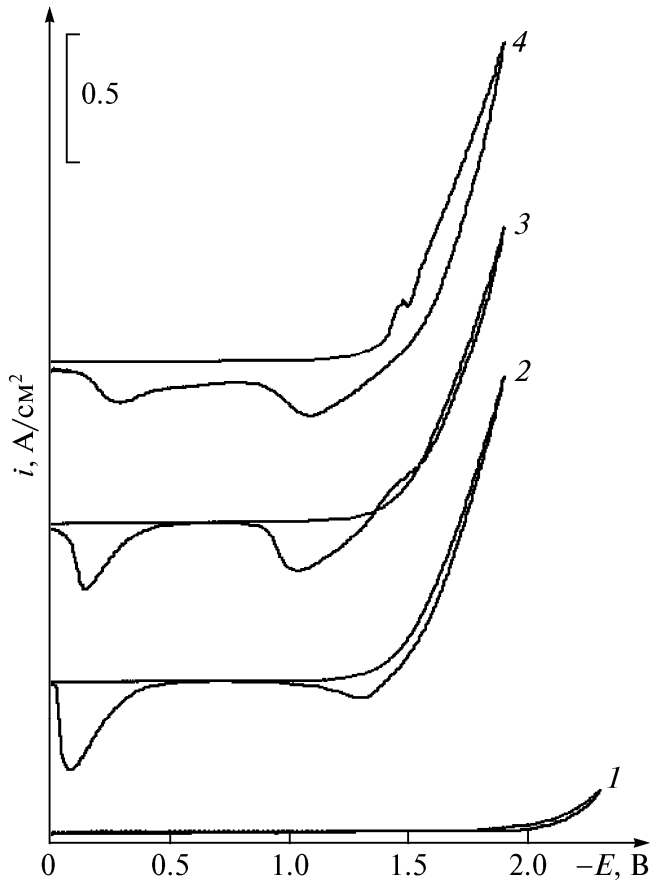


Рис. 60. Вольт-амперные зависимости расплава Na_2WO_4 при последовательном добавлении Li_2WO_4 (мол. %: 1 – фон Na_2WO_4; 2 – 5.0; 3 – 10.0; 4 – 20.0) при T = 1123 К. Катод – Pt. Электрод сравнения Pt, O_2. Анод – Pt.

Введение до 10.0 мол. % Li_2WO_4 в расплав вольфрамата натрия не позволяет обнаружить электрохимическую активность вольфрамат-иона. Однако вольт-амперные зависимости смещаются в положительную область потенциалов по сравнению с вольтамперограммой фона. В отличие от анодной части вольтамперограммы фона в анодной части вольтамперограммы расплава Na_2WO_4, содержащее 10.0 мол. % Li_2WO_4, наблюдается две волны растворения продуктов катодного цикла.

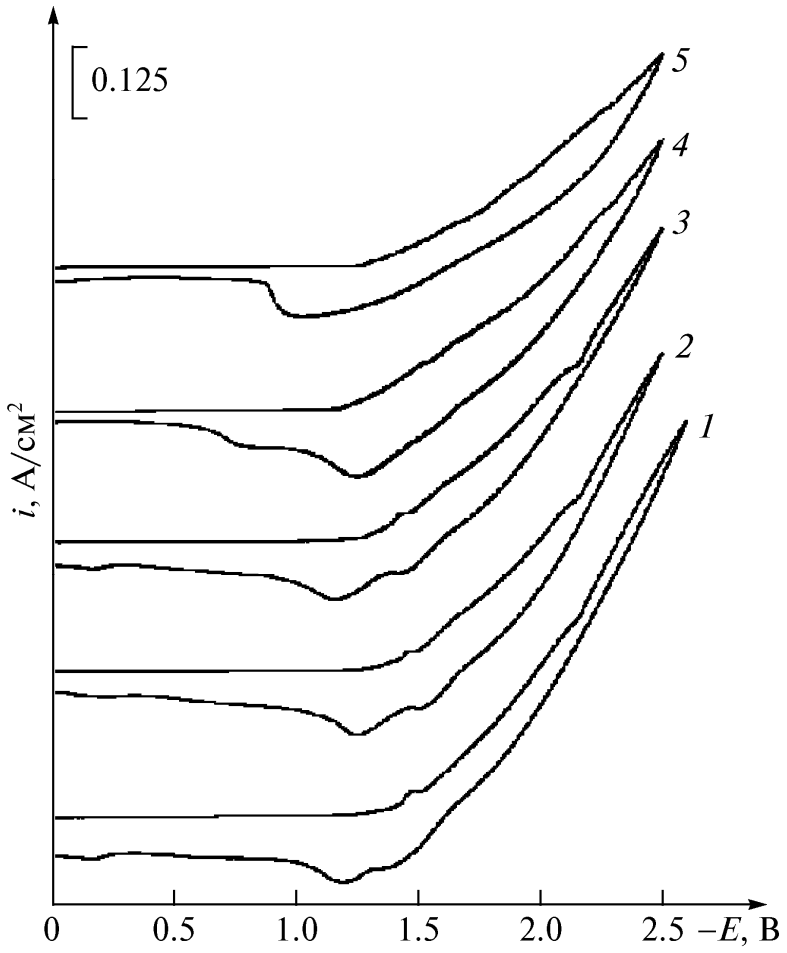


Рис. 61. Вольт-амперные зависимости расплава Na_2WO_4–Li_2WO_4 (20.0 мол. %) при последовательном добавлении Li_2MoO_4 (моль .%: 1 – 1.0; 2 – 2.5; 3 – 5.0; 4 – 10.0; 5 – 20.0) при T = 1123 К. Катод – Pt. Электрод сравнения Pt, O_2. Анод – Pt.

Первая волна при потенциалах –(1.5–1.4) В, вторая при потенциалах –(0.5–0.1) В. Первая волна вызвана растворением выделившегося вольфрама, а вторая – растворением интерметалидов платины с вольфрамом. С увеличением концентрации вольфрамата лития эта картина становится более ярко выраженной. При содержании вольфрамата лития 20.0 мол. % при потенциалах –(1.5–1.7) В относительно платино-кислородного электрода наблюдается волна восстановления вольфрамат-иона, координированного катионом лития. Рентгенофазовый анализ продуктов потенциостатического

электролиза при потенциалах завершения волны (–1.7 В) показал наличие в катодном осадке металлического вольфрама.

Электродную реакцию в расплаве вольфрамата натрия, содержащего вольфрамат лития, можно записать следующим образом:

$Li_xWO_4^{x-2)} + 6e \rightarrow W + -Li_2O + (4 - -) O^{2-}$.

После подтверждения механизма процесса электровосстановления вольфрамат-иона в расплаве Na_2WO_4–Li_2WO_4 нами предпринята попытка изучения совместного электровосстановления вольфрамат- и молибдат-иона в расплаве Na_2WO_4–Li_2WO_4–Li_2MoO_4.

На рис. 61 представлены вольт-амперные зависимости расплава Na_2WO_4–Li_2WO_4 при последовательном добавлении Li_2MoO_4. Кривая 1 соответствует вольт-амперной зави симости расплава Na_2WO_4–Li_2WO_4 (20.0 мол. %). При добавлении в расплав такого состава молибдата лития наблюдается смещение вольт-амперной кривой в положительную область потенциалов на 100–150 мВ.

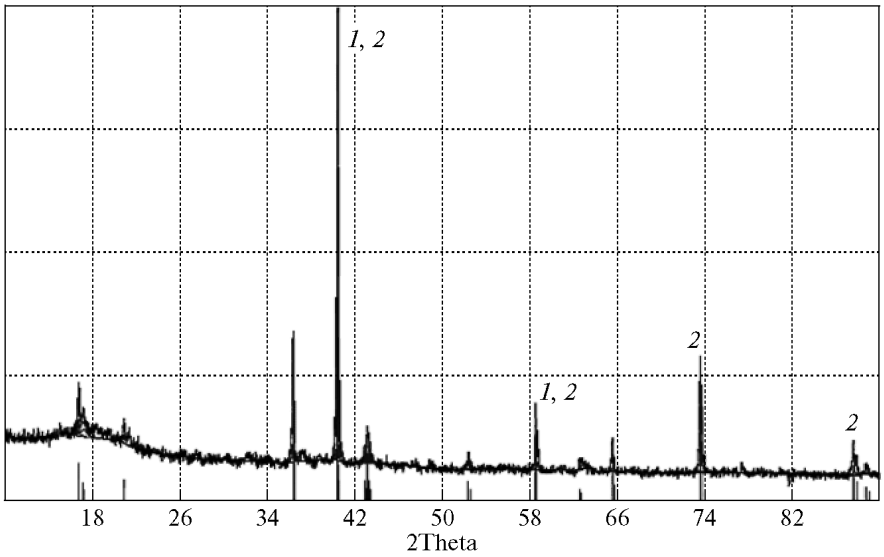


Рис. 62. Рентгенограмма порошка молибден-вольфрамового сплава, полученного из расплавленной системы Na_2WO_4 (75.0 мол. %)–Li_2WO_4 (20.0 мол. %)–Li_2MoO_4 (5.0 мол. %) при T = 900°C. Катод – Ni. Анод – Mo. Кривые: 1 – W, 2 – Mo.

При содержании в расплаве Li_2MoO_4 порядка 5.0 мол. % наблюдается тенденция раздвоения волны совместного выделения молибдена и вольфрама. Если концентрация молибдата лития составляет около 20.0 мол. % наблюдается практически одна растянутая по оси потенциалов волна совместного восстановления молибдат- и воль-фрамат-ионов, координированных катионами лития. В анодной ветви циклической вольтамперограммы также наблюдается одна растянутая волна растворения продукта катодной волны.

Рентгенофазовый и рентгенофлюоресцентный анализы продуктов потенциостати-ческого –(1.5–2.0) В и гальваностатического (0.15–1.0) А/см^2 электролизов расплава Na_2WO_4–Li_2WO_4(20.0 мол. %)–Li_2MoO_4(5.0 мол. %) при 900°С на никелевом электроде показали наличие в катодном осадке фазы металлического вольфрама и молибдена (рис. 62).

Карбонат лития в вольфраматном расплаве, как было показано в работе [64], восстанавливается при потенциале –(1.0–1.3) В. Следовательно, для совмещения потенциалов выделения углерода, молибдена и вольфрама, которое необходимо для реализации электрохимического синтеза двойного карбида молибдена и вольфрама, требуется управление факторами, влияющими на скорость выделения углерода. В исследуемой системе таким фактором является концентрация Li_2CO_3 при добавлении в вольфраматно-молибдатный расплав Na_2WO_4–Li_2WO_4(20.0 мол. %)–Li_2MoO_4(5.0 мол. %) карбоната лития (рис. 63, кривая 2, и рис. 64); перед волной совместного восстановления ионов $MoO^2{}_4{}^-$ и $WO^2{}_4{}^-$, координированных катионом лития (рис. 64), появляется в области более положительных потенциалов –(1.1–1.3)В волна восстановления карбонат-ионов, координированных катионами лития. С увеличением концентрации карбоната лития (рис. 63, кривая 3) эти волны сливаются в одну растянутую по оси потенциалов волну совместного выделения углерода, молибдена и вольфрама.

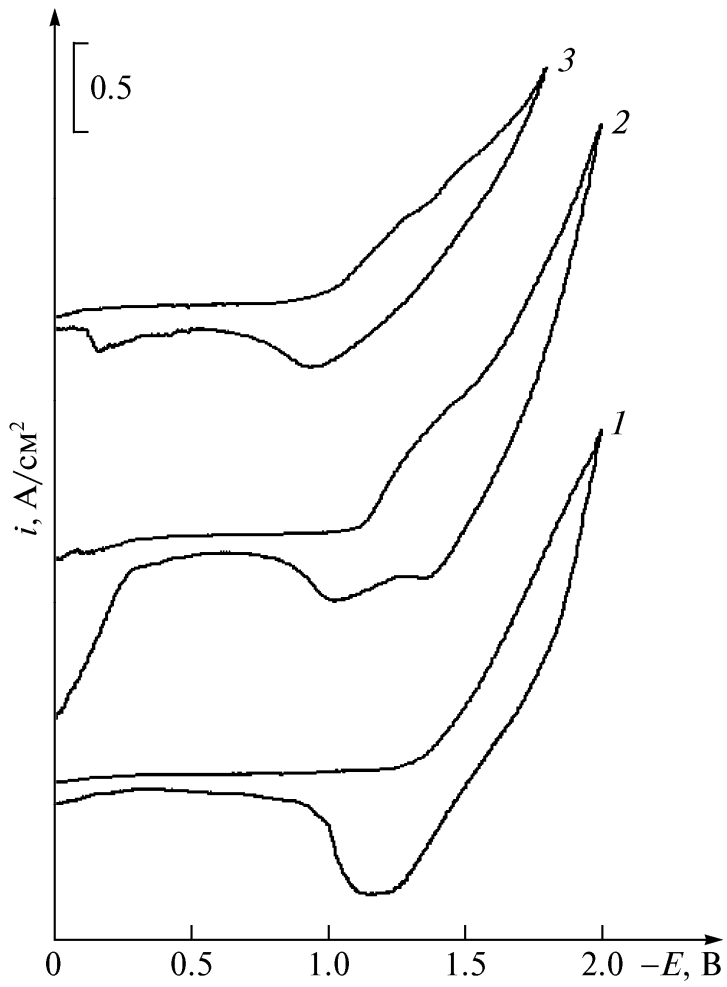


Рис. 63. Вольт-амперные зависимости расплава Na_2WO_4–Li_2WO_4 (20.0 мол. %)–Li_2MoO_4 (20.0 мол. %) при последовательном добавлении Li_2CO_3 (мол. %: 1 – 0; 2 – 5.0; 3 – 20.0) при T = 1173 K. Катод – Pt. Электрод сравнения Pt, O_2. Анод – Pt.

При добавлении карбоната лития в вольфраматно-молибдатный расплав изменяется также форма волны анодного растворения катодного продукта. На анодной части, кроме волны растворения металлической фазы, появляется при потенциалах –(0.250–0) В волна растворения углерода.

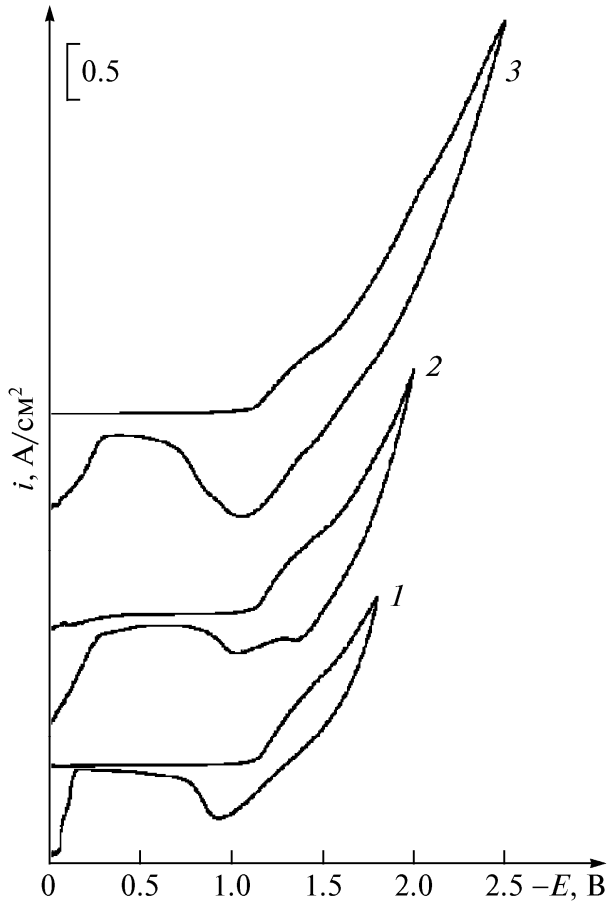


Рис. 64. Вольт-амперные зависимости расплава Na_2WO_4–Li_2WO_4 (20.0 мол. %)–Li_2MoO_4 (20.0 мол. %)– Li_2CO_3 (5.0 мол. %) при различных потенциалах (В: 1 – 1.8; 2 – 2.0; 3 – 2.3) при T = 1173 К. Катод – Pt. Электрод сравнения Pt, O_2. Анод – Pt.

Исходя из приведенных выше исследований по совместному электровосстановлению ионов вольфрама, молибдена и углерода мы предприняли попытку реализовать электрохимический синтез двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфра-матно-молибдатно-карбонатных расплавов (мол. %) (45.0–55.0)Na_2WO_4–(30.0– 37.0)Li_2WO_4–(1.0–5.0)Li_2MoO_4–(7.0–21.0)Li_2CO_3. Электролиз проводили в графитовом тигле марки МПГ-7 при температуре 1173 К и плотности катодного тока 1.0–2.5 А/см^2, материал катода – никель.

Результаты анализа продуктов электролиза представлены в таблице 11.

Таблица 11

Результаты рентгенофазового анализа продуктов электролиза расплавленных систем Na_2WO_4–Li_2WO_4–Li_2MoO_4–Li_2CO_3 при 1173 К

Состав электролита, мол. %	Начальная плотность тока, А/см^2	Продолжительность электролиза, мин	Фазовый состав
55.2 Na_2WO_4 36.8 Li_2WO_4 1.0 Li_2MoO_4 7.0 Li_2CO_3	2.4	10	W_2C, Mo_2C
	2.3	20	WC, MoC, W_2C, Mo_2C
	2.0	30	W_2C, Mo_2C, W, Mo
50.4 Na_2WO_4 33.6 Li_2WO_4 2.0 Li_2MoO_4 14.0 Li_2CO_3	1.9	30	W_2C, Mo_2C
	1.8	60	WC, MoC, W_2C, Mo_2C
	2.0	70	W_2C, Mo_2C, W, Mo
	2.0	80	W, Mo
45.6 Na_2WO_4 30.4 Li_2WO_4 3.0 Li_2MoO_4 21.0 Li_2CO_3	2.0	30	W_2C, Mo_2C
	2.0	50	W_2C, Mo_2C
	1.6	70	W_2C, Mo_2C

Из данных следует, что принципиально возможно получение двойных карбидов молибдена и вольфрама электролизом расплавленной системы Na_2WO_4–Li_2WO_4–Li_2MoO_4–Li_2CO_3. При этом существенное значение имеет не только концентрация молибдата и карбоната лития в расплаве, но и их соотношение. Кроме того, с увеличением количества пропущенного электричества меняется фазовый состав катодного осадка.

Электрохимический синтез двойных карбидов молибдена и вольфрама $(Mo,W)_2C$ из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов

В предыдущем разделе нами показана возможность совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах и показана принципиальная возможность электрохимического синтеза двойных карбидов $(Mo,W)_2C$.

Поэтому для разработки процесса электрохимического синтеза двойных карбидов вольфрама и молибдена необходим поиск оптимальных составов расплава, температуры, режимов ведения электролиза плотность тока, напряжение на ванне, продолжительности электролиза), а также наработка экспериментальных образцов двойных карбидов и их характеризация.

Исходя из результатов предыдущего раздела, электросинтез двойных карбидов молибдена и вольфрама осуществляли из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Рабочий электролит готовился из вольфрамата натрия и лития, молибдата и карбоната лития, которые имели квалификацию «х.ч.» Соли перед использованием сушили в вакууме при температуре 200-250ºС в течении 10-12 ч и затем прокаливали в течении 1-2 ч при 400-450ºС. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме с помощью источников постоянного тока ТЭК-14. В качестве катода использовали никелевый пруток диаметром 4,0 мм (S = 1,5-3,0 см^2). Анодом и контейнером для расплава служил тигель из графита марки МПГ-7. Температура электролиза 850-900ºС. Продолжительность электролиза 10-90 мин. Плотность катодного тока изменяли в пределах от 0,5 до 3,5 А/см^2.

Двойной карбид молибдена и вольфрама осаждался на катоде в виде карбидно-солевой «груши», который после остывания измельчали и затем растворяли в горячей дистиллированной воде до полного растворения солевой фаз. Полнота растворения солевой фаз контролировали анализом промывных растворов. Отделение целевого продукта от промывных растворов осуществлялось двумя способами: центрифугированием и

декантацией при длительном отстаивании растворов в течении 1,0-7,0 суток в зависимости от величины плотности катодного тока.

Затем порошки двойного карбида промывали в этиловом спирте и сушили в вакуумном шкафу при температурах 80-100ºС. Фазовый состав двойного карбида изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-6,0 на медном катоде $К_а$ - излучении с длиной волн 1,54051 А. Съемку вели в интервале углов 0 = 10÷90º с заданным шагом 2º в минуту при точности измерения углов дифракции 0,005 градуса. Элементный состав изучали на рентгенофлуоресцентном спектрометре MAKC-GV. Содержание общего углерода в порошках двойных карбидов изучали на анализаторе углерода multi EA 2000 с модулем CS. Размер частиц порошка определяли с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 - PRO.

В вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах как показано в работе [65] реализуется многоэлектронные процесс совместного электровыделения вольфрама, молибдена, углерода по реакциям:

$$\{Li_xWO_4\}^{2-x} + 6e \rightarrow W + \frac{x}{2}Li_2O + \left(4 - \frac{x}{2}\right)O^{2-} \quad (1)$$

$$\{Li_xMoO_4\}^{2-x} + 6e \rightarrow Mo + \frac{x}{2}Li_2O + \left(4 - \frac{x}{2}\right)O^{2-} \quad (2)$$

$$\{Li_xCO_3\}^{2-x} + 4e \rightarrow C + \frac{x}{2}Li_2O + \left(3 - \frac{x}{2}\right)O^{2-} \quad (3)$$

непосредственное взаимодействие вольфрама, молибдена и углерода происходит на катоде с образованием наноразмерных частиц двойного карбида:

Для разработки способа электрохимического синтеза нами были проведен исследования по установлению оптимального состава расплава, плотности катодного тока, продолжительности электролиза, подбор

материалов катода и анода, процесс отделения целевого продукта от солевой фазы и получения в чистом виде.

Для электрохимического синтеза двойных карбидов молибдена и вольфрама нами экспериментально были установлены концентрационные соотношения компонентов расплава, которые позволяют реализовать электрохимический синтез конечного продукта в широком интервале плотностей катодного тока и продолжительности электролиза (табл. 12).

Таблица 12.

Концентрационные соотношения компонентов в вольфраматно-молибдатно-карбонатном расплаве.

№ п/п	Состав электролита			
	Na_2WO_4 мол.%	Li_2WO_4 мол.%	Li_2MoO_4 мол.%	Li_2CO_3 мол.%
1	55,2	36,8	1,0	7,0
2	50,4	33,6	2,0	14,0
3	45,6	30,4	3,0	21,0

В результате электролиза на катоде выделяется двойной карбид молибдена и вольфрама в виде карбидно-солевой «груши» цилиндрической форм (рис. 65). Форма карбидно-солевой «груши» в исследуемой системе существенно не зависит от условий электровосстановления двойного карбида молибдена и вольфрама (температур, плотности катодного тока, продолжительности электролиза и т.д.). Однако, масса и содержание чистого двойного карбида молибдена и вольфрама в карбидно-солевой «груше» зависит от параметров проведения электролиза.

Рис. 65. Карбидно-солевая «груша»

После окончания электролиза от катода отбивали осажденный продукт в виде «груши» и перемалывали до получения однородного порошка. Полученный порошок тщательно отмывали от соли горячей дистиллированной водой декантацией. Для оценки полноты отмывки от электролита синтезированных порошков проводился анализ промывочных растворов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на наличие вольфрама и молибдена. Было установлено, что на полную отмывку полученного осадка массой 5,0-7,0 г уходит в среднем 3,0 л дистиллированной вод. После отмывки порошки сушили в сушильном шкафу при температуре не более 100°С.

При одинаковой продолжительности электролиза, плотности катодного тока и начальных концентрациях исходных солей в расплаве содержание чистого карбида в карбидно-солевой «груше» изменяется в интервале 6,0-14,0 % от общей масс «груши». Такие результаты характерны также и для остальных концентрационных соотношений в системе Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3. При плотностях тока выше 2,5 А/см^2 в продукте электролиза появляются фаз металлического вольфрама и молибдена, а процентное содержание катодного осадка составляет 15,0 % от массы

карбидно-солевой «груши». Выход по току целевого продукта - двойного карбида молибдена и вольфрама составляет 80-90%.

Вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы позволяют реализовать электролиз при высоких плотностях тока, что позволяет в свою очередь уменьшить размер частиц. Для установления верхнего предела плотности тока, позволяющая реализовать синтез двойных карбидов молибдена и вольфрама с наименьшим размером частиц, были проведен электролиз при различных плотностях катодного тока.

На рис. 66 представлен рентгенограмм фазового состава продуктов электролиза расплавленных систем Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3 от условий проведения электросинтеза, в табл. 13 при различных плотностях катодного тока.

Приведенные рентгенограммы на рис. 66 показывают, что верхний предел плотности катодного тока составляет 2,5÷2,6 А/см^2. Такие значения плотности тока позволяют реализовать высокотемпературный электрохимический синтез двойных карбидов молибдена и вольфрама с наименьшим размером частиц. При плотностях тока выше этих значений в получаемом продукте содержатся фаз металлического вольфрама и молибдена.

Характер приведенных рентгенограмм, а также их форма указывают на уменьшение размера частиц получаемого двойного карбида молибдена и вольфрама с увеличением концентрации молибдата лития и плотности катодного тока. Из этих данных следует, что наиболее оптимальным составом электролита с точки зрения высокотемпературного электрохимического синтеза наночастиц двойных карбидов является Na_2WO_4(45,6 мол.%)-Li_2WO_4(30,4 мол.%)-Li_2MoO_4(3,0 мол.%)-Li_2CO_3(21,0 мол.%).

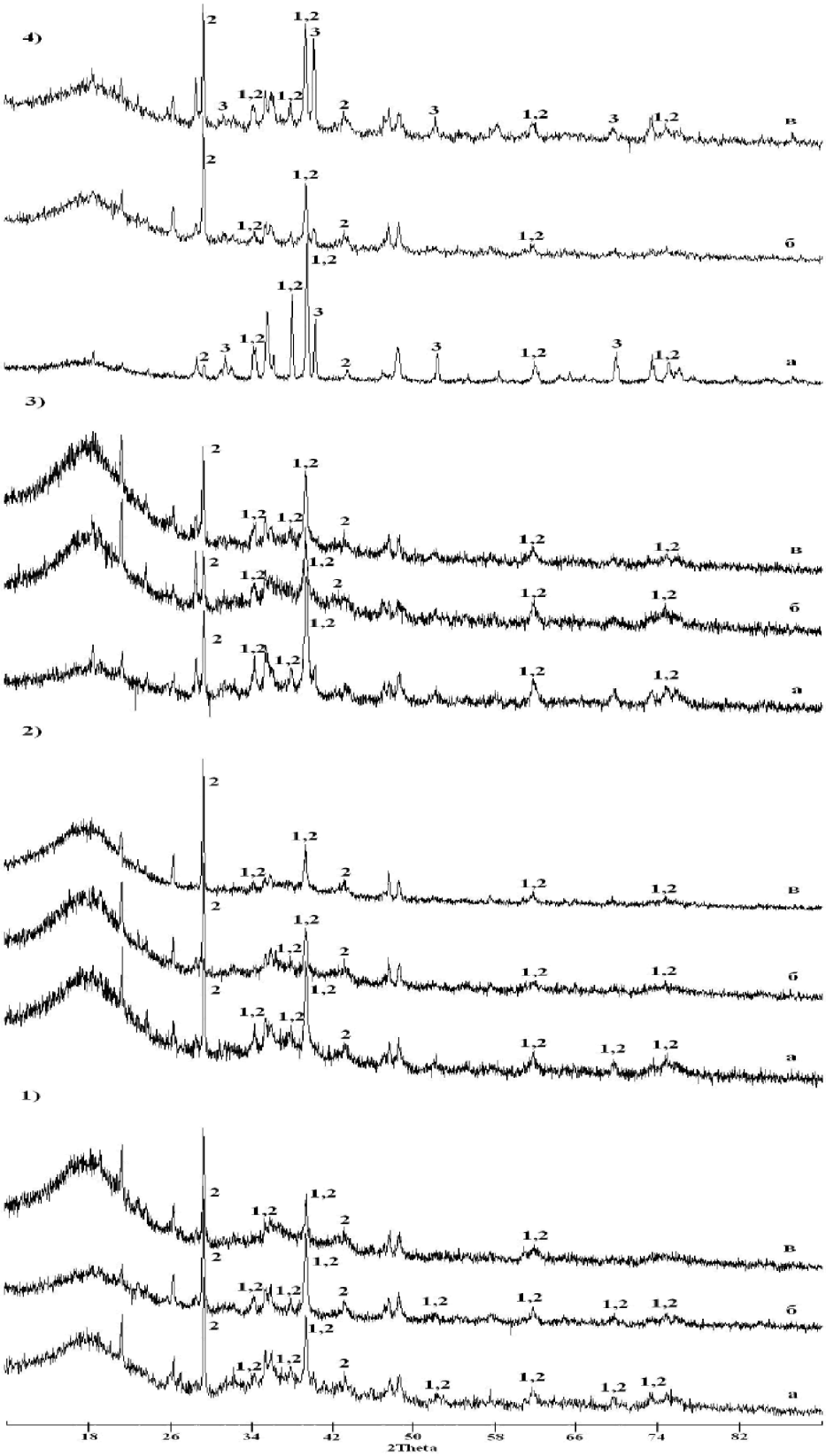


Рис. 66. Рентгенограммы продуктов электролиза расплавленных систем $(Na_2WO_4\text{-}Li_2WO_4\text{-}Li_2MoO_4)3_{ВТ}\text{-}Li_2CO_3$, T = 900ºC. Продолжительность электролиза 10 мин. Условия электролиза:

а) Состав электролита, мол.%: Li_2MoO_4(1,0)-Li_2CO_3(7,0). Плотность тока, А/см^2: 1-0,89; 2 - 1,77; 3 - 2,65; 4 - 3,54;

б) Состав электролита, мол.%: Li_2MoO_4(2,0)-Li_2CO_3(14,0). Плотность тока, А/см^2: 1-0,89; 2 - 1,77; 3 - 2,65; 4 - 3,54;

в) Состав электролита, мол.%: Li_2MoO_4(3,0)-Li_2CO_3(21,0). Плотность тока, А/см^2: 1-0,99; 2 - 1,67; 3 - 2,39; 4 - 3,54.

Стандартные линии: 1 - W_2C; 2 - Mo_2C; 3 - W.

На рис. 67 представлен рентгенограммы полученных нами порошков двойных карбидов методом ВЭС и рентгенограммы порошков двойных карбидов (Mo,W)C и $(Mo,W)_2C$ полученных механохимическим синтезом из оксидов вольфрама и молибдена [66]. Совпадение рентгенограмм порошков двойных карбидов молибдена и вольфрама с результатами механохимического синтеза показывает их идентичность на 26-55° и свидетельствуют о наличии двойных карбидов молибдена и вольфрама в порошках синтезированных методом ВЭС.

Однако, на рентгенограммах 1-3 рис. 67 порошков полученных нами наблюдается широкая линия (галло) с угловой шириной 20 = 10-20°. Наличие данного «пика» с максимумом ~18° авторы [67] связывают с наноразмерностью частиц в порошке. Данное представление согласуется и с результатами авторов [68] установивших, что с уменьшением размера частиц карбидов молибдена и вольфрама интенсивность пиков на рентгенограмме уменьшается, площадь под пиками увеличивается. Увеличивается также и величина «пика» с максимумом ~18°.

Сканограммы полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO согласуются с вше приведенными результатами по анализу рентгенограмм и показывают, что размер частиц двойных карбидов молибдена и вольфрама синтезированных при катодной плотности тока 2,4-2,6 А/см^2 соответствует 20-150 нм (рис. 68).

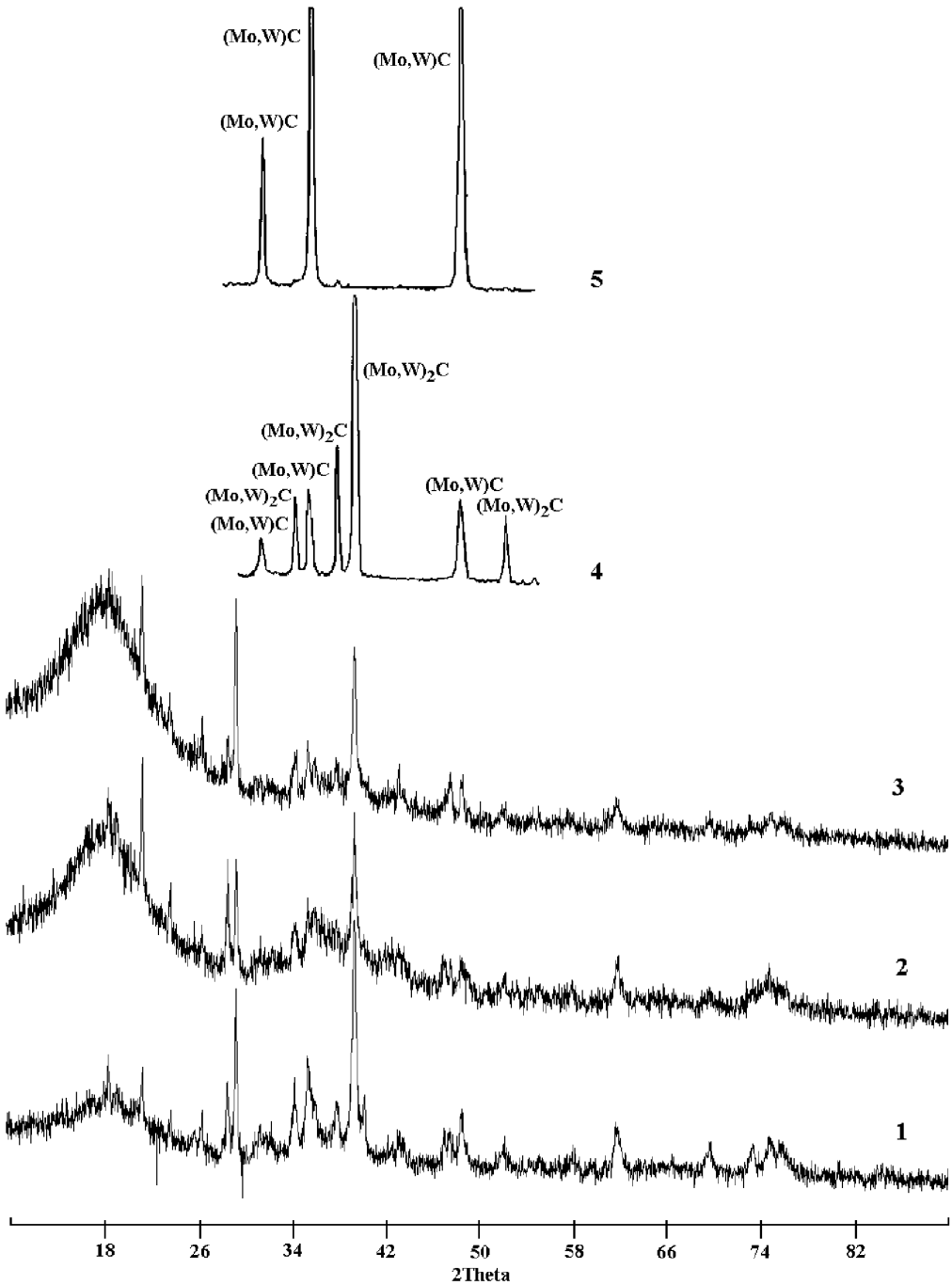


Рис. 67. Рентгенограмма порошков двойного карбида вольфрама и молибдена полученных электросинтезом (1-3) и механохимическим синтезом (4, 5) [66]: концентрация Li_2MoO_4, мол.%: 1 - 1,0; 2 - 2,0; 3 - 3,0; концентрация Li_2CO_3, мол.%: 1 - 7,0; 2 - 14,0; 3 - 21,0; плотность тока, А/см^2: (1-2) - 2,65; 3 - 2,39.

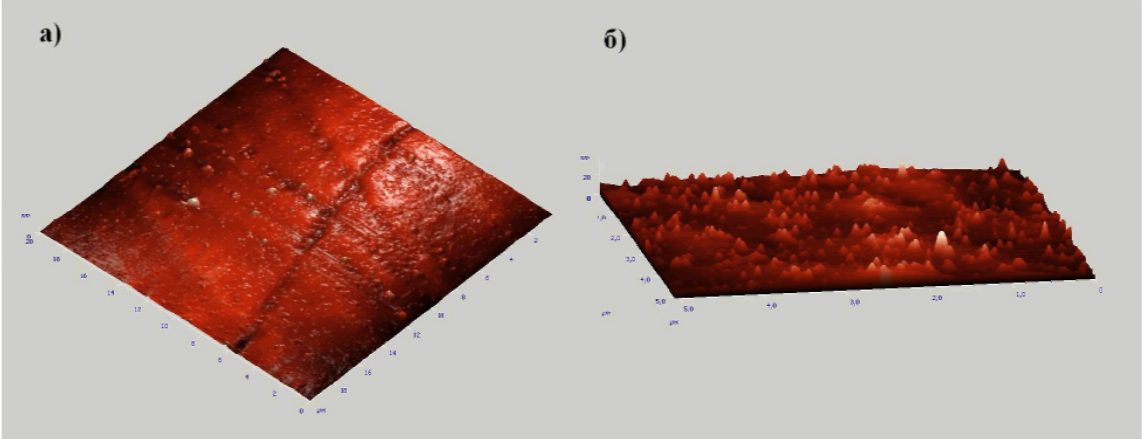


Рис. 68. Сканограммы кремневой подложки: а) - чистая подложка; б) - подложка с нанопорошком двойного карбида вольфрама и молибдена.

Нами была изучена зависимость состава катодного осадка от продолжительности электролиза. Результаты рентгено фазового и рентгенофлуоресцентного анализа продуктов электролиза от продолжительности электролиза представлен в табл. 13.

Таблица 13.

Зависимость фазового состава продуктов электролиза расплавленной системы Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3 от плотности катодного тока при 900ºС, продолжительность электролиза 10 мин.

Состав электролита, мол.%	Начальная плотность тока, А/см^2	Фазовый состав
55,2 Na_2WO_4 36,8 Li_2WO_4 1,0 Li_2MoO_4 7,0 Li_2CO_3	0,89	W_2C, Mo_2C
	1,77	W_2C, Mo_2C
	2,65	W_2C, Mo_2C
	3,54	W_2C, Mo_2C, W
50,4 Na_2WO_4 33,6 Li_2WO_4 2,0 Li_2MoO_4 14,0 Li_2CO_3	0,89	W_2C, Mo_2C
	1,77	W_2C, Mo_2C
	2,65	W_2C, Mo_2C
	3,54	W_2C, Mo_2C
45,6 Na_2WO_4 30,4 Li_2WO_4 3,0 Li_2MoO_4 21,0 Li_2CO_3	0,99	W_2C, Mo_2C
	1,67	W_2C, Mo_2C
	2,39	W_2C, Mo_2C
	3,54	W_2C, Mo_2C, W

Из данных табл. 13 можно сделать ввод, что оптимальным составом расплава для электрохимического синтеза двойных карбидов молибдена и вольфрама из исследованных концентрационных соотношений является система Na_2WO_4(45,6 мол.%)-Li_2WO_4(30,4 мол.%)-Li_2MoO_4(3,0 мол.%)-Li_2CO_3(21,0 мол.%) позволяющая проводить наиболее длительный электролиз по времени с получением продукта с постоянным составом и максимальным выходом, а также наименьшим размером частиц.

2.5.Исследование влияния окислительно-восстановительных свойств расплавленной среды на потенциалы алмазных электродов разной природы и определение способов их управления

Экспериментально установлено, что в расплавах определенного химического состава и только полностью погруженные алмазные материалы начинают проявлять электродную функцию. Под электродной функцией понимается способность алмаза участвовать в электрохимических процессах: (1) переносе заряда на межфазной границе алмаз- расплавленный электролит; (2) иметь собственный электрохимический потенциал, подчиняющиеся законам электрохимической термодинамики. На основания термодинамического анализа, проведенного на этапе №, взаимодействия алмаза с расплавом гидроксида натрия и с кислородсодержащими соединениями элементов IV- VI групп выбраны расплавы, в которых возможно появление электродной функции алмазов.

Термодинамический анализ химического проведения алмазов в гидроксидных и оксидных расплавах качественно приводит к одинаковому результату и показывает, что на поверхности алмаза при контакте с расплавом протекают окислительно-восстановительные процессы приводящие к пространственному разделению заряда и возникновению электрохимического потенциала и равновесия на границе поверхность алмаза- расплав.

Для подтверждения такой точки зрения нами измерены потенциал алмазного электрода в расплаве вольфрамата натрия и смесях на его основе относительно полуэлемента Pt, $O_2 |N_2WO_4$-0,2 $WO_3 |$. Алмазный электрод представлял собой контейнер из платиновой сетки, которой набивался алмазным порошком. Потенциал алмазного электрода относительно платино-кислородного электрода в расплаве N_2WO_4 и смеси N_2MoO_4 составляет – (1,35 ÷1,41)В и реагирует на изменение кислотно- основных свойств расплава (Рис. 69). Введение кислотных добавок Li_2MoO_4, MoO_3 смещает потенциал электрода в положительную область потенциалов, а основных Li_2CO_3 и Na_2CO_3 (донором ионов кислорода O^{2-}) добавок в отрицательную область потенциалов. Полученные значения потенциала алмазного электрода практически совпадают со значениями стационарного потенциала графитового электрода- (1,32÷1,38)В. Это обстоятельство позволяет предположить, что природа потенциалопределяющих процессов на этих электродах близка, и записать для алмаза следующую реакцию:

$$C_{алмаз} + O^{2+} - 2\bar{e} \Leftrightarrow CO_{(адс)} \qquad (9)$$

Для потенциала такого электрода можно следующее выражение:

$$E = E' + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[CO_{àäñ}]}{[O^{2-}]} = E'' + \frac{2.3RT}{2F}pO^{2-} \qquad (10)$$

где pO^{2-}=-lg $[O^{2-}]$- показатель концентрации ионов кислорода.

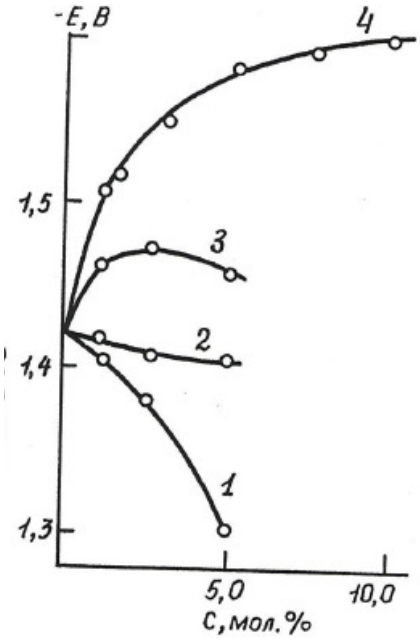


Рис. 69. Зависимость потенциала алмазного электрода в расплаве Na_2WO_4 от концентрации MoO_3 (1), Li_2MoO_4 (2), Li_2CO_3 (3), Na_2CO_3 (4). T = 1173 К. Электрод сравнения – Pt, O_2/Na_2WO_4-20 моль.% WO_3.

Управление (10) объясняет экспериментальные зависимости, представленные на рис. Приведенные на рис. позволяют предположить следующую схему окислительно-восстановительного процесса на поверхности раздела алмаз – оксидный ионный расплав. Первая стадия – хемосорбция окислителя на поверхности алмаза. Вторая – перераспределение электронной плотности с атома углерода поверхности алмаза на молекулу окислителя. Этот процесс завершается пространственным разделением заряда и образованием положительных центров C^{2+} на поверхности алмаза. Вероятнее всего эти центры делокализованы. Третья стадия- оттока положительных центров на поверхности алмаза ионаим кислорода или окислителя и образование конечных продуктов окислителя алмаза CO или CO_2.

В расплаве Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 (слабые окислители) процесс завершается хемособцией анионов на поверхности алмаза. В присутствии

более сильных окислителей (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, $W_2O_7^{2-}$, $Mo_2O_7^{2-}$)реализуются вторая и третья стадии, приводящее к возникновению положительных центров.

С целью подтверждения предлагаемой нами концепции возникновения поверхностной проводимости алмаза в результате окислительно-восстановительных процессов, протекающих на границе раздела алмаз-ионный расплав, и изучения окисляющего воздействия диоксида углерода на алмазы нами приведено электрохимическое изучение следующих систем:

$Pt|C_{(алмаз)}|NaCl\text{-}KCl\text{-}CO_2$ (борботаж) $|Pt, O_2$ (11)

$Pt|C_{(алмаз)}|NaCl\text{-}KCl\text{-}CO_2$ (борботаж) $||PbCl_2|Pb$ (12)

$Pt|C_{(графит)}|NaCl\text{-}KCl\text{-}CO_2$ (борботаж) $||PbCl_2|Pb$ (13)

Потенциометрические измерения цепей (11)-(13) осуществлялись при борботаже газа CO_2 над расплавом. Такой способ введения CO_2 позволил использовать в качестве электрода сравнения свинцовый электроды, потенциал которого в этом случае постоянен. Графитовый электрод представлял собой стержень диаметром 5мм из спектрально чистого графита.

Результаты потенциометрического изучения систем (11)-(13) приведены на рис. 70.

Из рисунка видно, что подача CO_2 в ячейку приводит к резкому смещению потенциалов платинового, алмазного и графитового электродов в отрицательную область потенциалов, причем наиболее сильно это происходит в первые 15 минут. Примерно через час борботажа газа потенциалы этих электродов выходим на постоянные значения. Потенциал алмазного электрода под действием диоксида углерода все более смещался от потенциала платины и приближался к потенциалу графитового электрода. Разница потенциалов между алмазным и платиновым электродами при борботаже CO_2 в потенциостатических измерениях равно 280 мВ, что несколько отличается от таковой в вольтамперных исследованиях (E_2= 450мВ), поскольку в последних давление CO_2 больше.

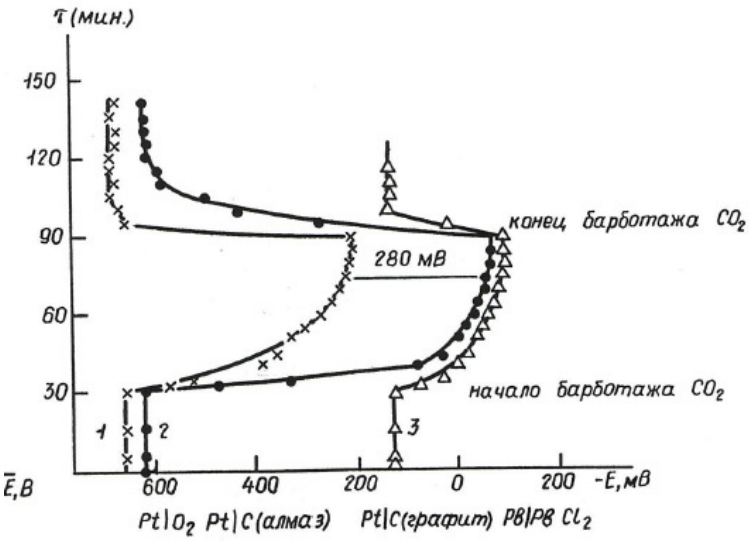


Рис. 70. Временная зависимость изменений стационарных потенциалов платинового (1), алмазного (2), графитового (3) электродов под избыточным давлением CO_2.

После прекращения подачи газа в систему происходило быстрое восстановление начальных стационарных потенциалов всех трех электродов. При этом коррозия и изменение внешнего вида алмазов не обнаружены. Из приведенных исследований нами сделаны следующие выводы:

Под воздействием диоксида углерода проявляется углеродная природа алмазного электрода. Это вытекает из изменений значений его стационарного потенциала: потенциал алмазного электрода смещается от потенциала платины и приближается к потенциалу графитового электрода. Таким образом, на поверхности алмаза при контакте с CO_2 протекает окислительно-восстановительный процесс, способствующий пространственному разделению заряда и возникновению электрохимического потенциала и равновесия на границе поверхности раздела диэлектрик-ионный расплав. При этом графитизация поверхности алмаза не происходит, поскольку: а) имеется отличие, хотя и небольшое, в значениях потенциалов алмазного и графитового электродов; б) после прекращения воздействия газа восстанавливаются исходные потенциалы

алмазного и графитового электродов; в) отсутствуют изменения во внешнем виде алмазов после эксперимента.

Таким образом, результаты исследования влияния диоксида углерода на электрохимическое поведение синтетических алмазов в расплаве хлорида натрия и калия подтверждают предложенную нами концепцию появления поверхностной проводимости за счет редокс процессов, протекающих на границе алмаз-ионный расплав и позволяют более целенаправленно использовать это явление в прикладных целях.

2.6. Изучение особенностей электродных реакции и установления механизма их протекания на межфазной границе алмаз-ионный расплав

Изучение особенностей электродных реакций и установление их протекания на межфазной границе алмаз-ионный расплав нами проведено на примере следующей электрохимической системы:

$Pt\,|C_{(алмаз)}\,|NaCl\text{-}KCl\text{-}CO_2\ (P_{CO2}=15*10^5 Па)\,|Pt,\ O_2$ (14)

Вольтамперные исследования системы (14) под избыточным давлением газа над расплавом $15{,}0*10^5$ Па на алмазном рабочем электроде осуществляли в ячейке (рис. 71.)

Для учета катодно работающей поверхности платиновой сетки сначала проводилась съемка вольтамперных кривых восстановления CO_2 под давлением $15*10^5$ Па на сетке без алмазов. Следующим этапом эксперимента была загрузка синтетических алмазов марки АС 15 дисперсности 315/250 в ту же платиновую сетку и проведение электрохимических измерений уже на алмазном электроде. Регистрация вольтамперных зависимостей в обоих случаях проводилась в течение 2,5 часов с интервалом 15 мин для деполяризации индикаторного электрода. До и после каждого эксперимента контролировалась масса и внешний вид исследуемых алмазов.

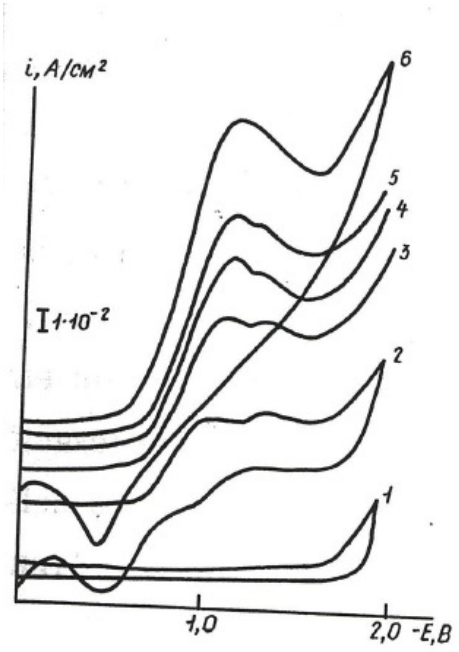


Рис. 71. Вольтамперограммы расплава NaCl-KCl (1) под избыточным давлением CO_2 $15{,}0 \cdot 10^5$ Па на платиновом электроде (3-6). Время воздействия CO_2 на алмазный электрод, час.: 3 -1,0; 4-1,5; 5-2,0; 6-2,5. Скорость поляризации 0,1 В/с.

На рис приведены вольтамперные кривые электровосстановления CO_2 в системе (14) на платиновом сетчатом и алмазном электродах. Картина восстановления CO_2 на сетчатом электроде (кривая 2) в целом аналогична его восстановлению на игольчатом платиновом электроде.

$CO_2 + 4\bar{e} \rightarrow C + 2O^{2-}$

$\underline{2CO_2 + 2O^{2-} \Leftrightarrow 2CO_3^{2-}}$

$3CO_2 + 4\bar{e} \rightarrow C + 2CO_3^{2-}$

Единственным отличием является более четкое проявление небольшой второй волны при потенциале – (1,2-1,35)В, которая обнаруживалась нами и ранее на игольчатом электроде, но не всегда воспроизводилась. Стационарный потенциал сетчатого платинового электрода равен -0,005 В относительно платинового электрода сравнения при всех давлениях CO_2. Ток восстановления CO_2 на этом электроде постоянен во времени. Кривые 3-6 сняты уже на алмазном электроде через фиксированные промежутки

времени. Бросается в глаза заметное увеличение тока восстановления CO_2 на алмазном электроде по сравнению с платиновым контейнером и его рост в начальный период времени. Особого внимание заслуживают изменения, происходившие со стационарным потенциалом алмазного электрода. Если сразу после помещения алмазного электрода в расплав его стационарный потенциал мало отличается от потенциала платиновой сетки (E_t=-0,030 В), то после создания избыточного давления CO_2 в системе происходит быстрое смещение его значений в отрицательную область, и через 2,5 часа они составляют -0,400 ÷ -0,450В относительно платинового электрода сравнения. в ходе проведения вольтамперных исследований нами оценена коррозия алмазов в этой системе. Токи коррозии при стационарном потенциале алмазного электрода равны $2{,}0*10^{-4}$мА/см^2, скорость коррозии – 0,24 Г/м^2*ч, а массовые потери за 9 часов проведения эксперимента составили 3%. Изменения во внешнем виде алмазов не замечены.

2.7. Разработка электрохимических способов нанесения нанокристаллических пленок и покрытий функциональных материалов на кристаллы алмазов и создания новых композиционных материалов на их основе

Обнаруженное нами явление возникновения электрохимического равновесия и поверхностной проводимости на границе раздела алмаз-ионный расплав определенного состава позволило осуществить процессы электросинтеза на поверхности алмаза и разработать принципиально новый способ нанесения нанокристаллических пленок и покрытий из карбидов молибдена и вольфрама на кристаллы природных и искусственных алмазов, поликристаллические алмазные спеки. Суть метода состоит в том, что алмазные зерна, находящиеся в платиновой или никелевой сетки, выдерживают в оксидном расплаве смесь вольфраматов и молибдатов щелочных металлов с добавками оксидов молибдена (вольфрама), карбонатов лития (натрия), а также хлоридно-оксидном расплаве (смесь

хлорида, молибдата, карбоната натрия) при 1073-1173 К и катодной плотностях тока 0,01-0,05 А/см^2. В приведенных расплавах на поверхности алмаза протекают окислмтельно-восстановительные процессы приводящие к возникновению электрохимического равновесия и поверхность алмаза становится проводящей, и выступает в качестве активной положки в гальванических процессах осаждения. Нами активизирован процесс электроосаждения нанокристаллических пленок и покрытий из карбида молибдена на природные, синтетические алмазные порошки, поликристаллические алмазные спеки. Состав оксидного расплава для нанесения покрытий из карбида молибдена Mo_2C следующий, моль%: Li_2MoO_4-2.5÷7.5, Li_2CO_3 – 2.5-10.0, остальное эквимолярная смесь Na_2WO_4-Na_2MoO_4. Для хлоридно-оксидного расплава наилучшие результаты получены для расплава состава NaCl-Na_2MoO_4 (5моль%)-Na_2CO_3(7,5 моль%). Температура оказывает существенное влияние на процесс электроосаждения пленок и покрытий карбида молибдена. Ниже 1073 К из оксидного расплава электроосаждение пленок и покрытий не происходит, так как образуются порошковые осадки. Хлоридно-оксидный расплав позволяет снизить температуру до 1023К, однако при этих условиях получаются очень тонкие слои (<1мкм) карбида молибдена.

Оптимальные значения плотности тока –(0,01-0,05А/см^2). Скорость нанесения покрытий существенно зависят как от плотности тока, так и от температуры электролиза. С ростом этих параметров при одинаковой продолжительности процесса скорость осаждения покрытий увеличивается. Однако, увеличение плотности тока свыше 0,05А/см^2 и продолжительности электролиза более 1 часа не приводит к существенному увеличению толщины покрытия. Достигалась толщина покрытия до 3,5 мкм, а привес покрытых алмазов изменялся от 2 до 10 мас. % в зависимости от дисперсности.

Покрытия карбида молибдена на алмазах (рис 72.) исследованы гравиметрическим (для определения степени металлизации),

рентгенографическим и микроскопическим методами. Покрытия представляют собой светло-серый мелкокристаллический сплошной осадок. Рентгенофазовый анализ поверхностного слоя покрытых образцов алмазов показал наличие интенсивных линий карбида молибдена.

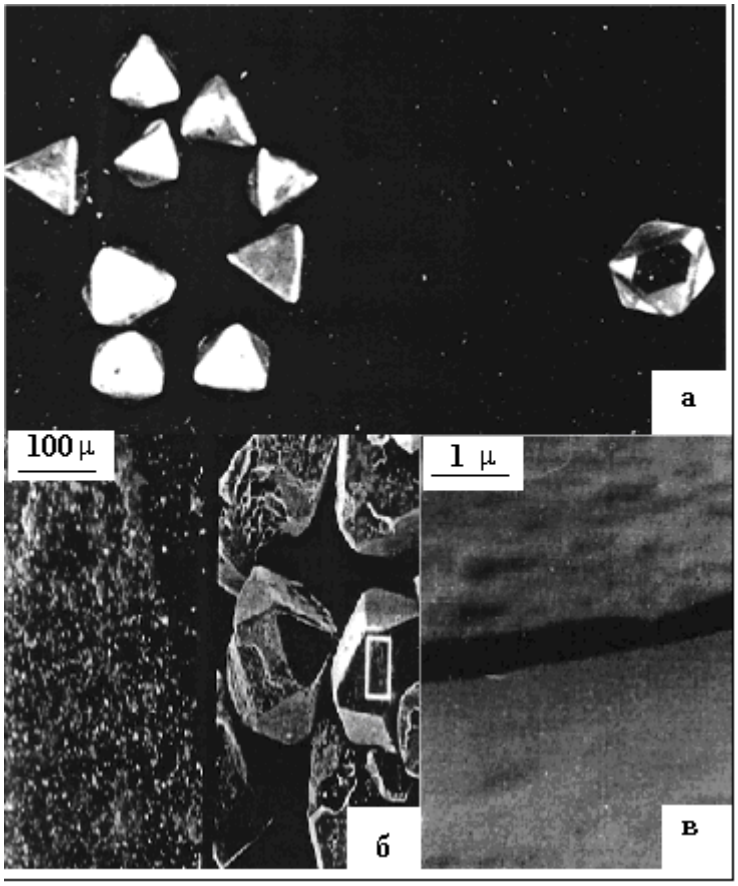


Рис.72. Зерна природных (а) и искусственных АСК 125/100 (б) алмазов, покрытые карбидом молибдена и их сколы.

Покрытия из карбида молибдена на монокристаллы природных алмазов, поликристаллические алмазные спеки, порошки исскуственных алмазов служат переходными слоями между алмазом и матрицей алмазного инструмента, улучшают смачиваемость плавкими компонентами матрицы, повышают прочностные и эксплуатационные характеристики. Так покрытия из карбида молибдена, осажденные в определенных условиях описанных выше, позволяют повысить разрушающую нагрузку алмазов по сравнению с исходными в 1,3-1,9 раза.

2.8. Разработка экологически чистых процессов анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве

Проведенный нами термодинамический анализ показал, что взаимодействие компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента с расплавами гидроксидов щелочных металлов возможен в атмосфере воздуха с образованием оксидов вольфрама, кобальта, никеля, меди, углерода и воды. Однако наиболее вероятным оказывается реакция:

$$WC + 5/2O_2 + 4MeOH \rightarrow Me_2WO_4 + Me_2CO_3 + 2H_2O \qquad (15)$$

С практической точки зрения, а именно доступности и дешевизны в качестве реакционной среды нами выбран расплав гидроксида натрия.

Приведенные исследования реакции химического взаимодействия расплава гидроксида натрия с твердосплавной матрицей алмазного инструмента показали, что окисление карбида вольфрама кислородом воздуха, хотя и малоинтенсивное, происходит при 450-500°С, а синтетические алмазы устойчивы, по крайней мере, до 550°С. Продукты окисления WO_3 и CO_2 взаимодействуют с расплавленным гидроксидом натрия, образуя вольфрамат и карбонат натрия, хорошо растворимые в щелочном расплаве.

Продукты окисления WC не экранируют реакционную поверхность, и скорость реакции лимитируется доставкой кислорода через расплав. В виду того, что растворимость молекулярного кислорода в расплаве гидроксида натрия мала, соответствующая скорость растворения карбида вольфрам мала. Переходя от чистого вольфрама к твердосплавным композициям, следует иметь в виду, что в их состав входит металлический кобальт, никель и материал пропитки – медь. Эти металлы также принимают участие в процессе термического окисления, образуя в зоне контакта с жидкой фазой защитный слой практически нерастворимых в расплаве оксидов кобальта, никеля, меди.

$$2M + 2MeOH + O_2 \rightarrow 2Mo + Me_2O + H_2O \qquad (16)$$

Анодная электрохимическая поляризация твердосплавного композита в щелочном расплаве позволяет достичь качественного изменения характера и интенсивности протекающего окислительного процесса. В этом случае устраняется его зависимость от скорости доставки кислорода, т.к. анодный процесс может протекать и без участия последнего:

$$WC + 14OH^- - 10\bar{e} = WO_4^{2-} + CO_3^{2-} + 7H_2O \qquad (17)$$

При этом интенсивность разложения твердосплавной матрицы анодного инструмента линейно связано с плотностью анодного тока. В связи с малой растворимостью кислорода в гирдоксидном расплаве и более положительными потенциалами растворения Co, Ni, Cu по сравнению с W и WC металлические компоненты твердосплавной композиции не подвергаются окислению и вместе с алмазами образуют анодный шлам. На катоде может образоваться металлический натрий по реакции:

$$Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na^\circ \qquad (18)$$

который хорошо растворяется в щелочном расплаве с получением гидрида и оксида. При наличии над расплавом кислородсодержащей атмосферы (воздух) в поверхностном слое происходит окисление растворенного натрия:

$$4Na + O_2 = 2Na_2O \qquad (19)$$

В случае неразделенных электродных пространств при участии реакционной воды регенерируется гидроксид:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH \qquad (20)$$

Если пренебречь протеканием побочных реакции (электролиз воды, образование гидридом пероксида натрия, взаимодействие Na и NaH с водой), то суммарный процесс описывается тем же уравнением (15).

Анодное электрохимическое растворение твердосплавной матрицы алмазного инструмента в расплаве гидроксида натрия позволяет осуществлять разрушение алмазного инструмента с высокой скоростью, однако повышение скорости анодного разложения твердосплавной композиции в известной мере приводит к образованию на катоде активного

металла – натрия. Если скорость катодной реакции (18) больше скорости химической реакции (19) в поверхностном слое расплава, то концентрация растворенного натрия со временем достигает величины растворимости. При этом на катоде наблюдается появление жидкой фазы металлического натрия, который всплывая на поверхность, окисляется кислородом воздуха со вспышками. Такой эффект является нежелательным, поэтому реальная интенсивность анодного процесса ограничена скоростью поглощения кислорода поверхностью расплавленного электролита и зависит от величины этой поверхности и температуры. Действительно при повышении температуры от 400 до 500°С существенно возрастает скорость окисления натрия растворенного в щелочном расплаве.

В процессе электролиза межэлектродное пространство заполняется металлосодержащим анодным шламом. Он представляет собой объемную грубую массу с включениями алмазов, причем металлическая фаза составляет до 20% (масс.). Периодически после разложения определенного количества твердосплавного композита, необходимо извлекать шлам и корректировать ванну свежим электролитом.

С учетом выше изложенного, оптимальными условиями процесса анодного разложения твердосплавной матрицы алмазного инструмента являются: реакционная среда – расплав гидроксида натрия; температура процесса – 520-540°С, анодная плотность тока – 0,9-1,1А/см^2; катодная плотность тока – 0,4-0,5А/см^2; отношение площади зеркала расплава к площади катода – 2:3.

2.9. Термодинамическая оценка взаимодействия алмазов с кислородсодержащими соединениями элементов IV-VI групп при высоких температурах

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.

В современной литературе прочно утвердилось мнение об инертности алмаза к воздействия ряда жидкостных и газофазных сред, особенно при температурах, не превышающих 400 К.

В последнее время с привлечением ряда прецизионных методов исследования взгляд на процессы, происходящие на поверхности алмаза и изменяющие ее (оцениваемые как взаимодействие системы углерод-окислитель), либо модифицирующие ее путем создания функционального покрова различными группами.

Процесс газофазного окисления алмаза, где в качестве окислителя выступает кислород, оксиды азота, водяной пар, диоксиды углерода, изучен достаточно подробно, как и катализаторы, и ингибиторы этих процессов.

Окисление алмаза, как и окисление углерода, является процессом диффузионно-кинетического характера [69], состоящий из многих единичных связанных между собой процессов, главный из которых – гетерогенная химическая реакция образования оксидов и диоксидов углерода [70].

Основные факторы, определяющие диффузионные процессы – трансляция продуктов окисления в окружающую среду, скорость подачи окислителя к поверхности восстановителя, значительный вклад в ход процесса – принадлежит также диффузии в самом материале.

Химизм процесса окисления углерода алмаза подробно освещен в работе [71], где показан, что в отсутствии диффузионных ограничений в начальный период имеет место реакция:

$$C_{алмаз} + O_2 = CO + CO_2,$$

а при наличии ограничений для кислорода и продуктов реакции:

$$C_{алмаз} + O_2 = CO + C$$

Подробному обзору процессов окисления алмазов газофазными окислителями посвящены работы [72-75]. Однако, несмотря на обилие экспериментального материала, единый механизм окисления не выработан, не дано объяснение физико-химических явлений, протекающих при взаимодействии алмаза и кислорода.

Работы, посвященные взаимодействию алмазов с жидкофазными реагентами многочисленны [73, 76-80]. Эксперименты по стойкости синтетических алмазов к минеральным кислотам позволили сделать вывод, что хлорная, серная, соляная, азотная кислоты и смесь двух последних не взаимодействуют с поверхностью алмаза или взаимодействуют со столь малой скоростью реакции, что эти реагенты могут применяться для качественного анализа системы графит–алмаз–металл (т.е. продукты синтеза) и тем более для технологических целей. Более поздние исследования с привлечением прецизионных методов показали прохождение окислительно-восстановительного процесса на поверхности алмаза [81, 82].

Процессами взаимодействия алмазов с расплавами посвящены работы [73, 77], свидетельствующие о существовании различных взглядов на прохождение процесса. Если в работе [74] исследовалась замкнутая система алмаз-расплав, то в работе [77] изучение взаимодействия алмазов с расплавами гидроксидов и азотнокислых солей проводилось в присутствии кислорода воздуха с целью определения применимости реагентов для технологических и аналитических целей, причем показана зависимость скорости реакции от крупности порошка и температуры расплава.

Вероятность протекания возможных реакций взаимодействия между алмазом и гидроксидным расплавом в широком температурном интервале можно оценить методом термодинамического расчета изменение стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия (ΔG_T). Для вычисления ΔG_T нами были использованы литературные данные по значениям термодинамических величин рассматриваемых соединений [83-85]. Наиболее достоверные термодинамические данные приведены в справочнике [83],

однако, они отнесены к стандартной температуре. Поэтому при других значениях температур удобнее пользоваться справочными данными [84, 85]. В случае отсутствий сведений о температурных зависимостях теплоемкости соединений в работе [84] использовали метод расчета [86] и справочные данные [85].

В литературе имеется мало сведений о химических взаимодействиях гидроксидных и других кислородсодержащих расплавов с порошками природных и искусственных алмазов. Нами был проведен термодинамический расчет возможных реакции взаимодействия гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов и различных кислородсодержащих соединений с алмазом, как при непосредственном контакте, так и в присутствии кислорода. Все возможные реакции взаимодействия алмаза с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов и другими кислородсодержащими соединениями приведены в таблицах 14 и 20.

Таблица 14.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) алмаза с гидроксидом натрия

№	**Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом натрия**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**			
		298 °K	**600 °K**	**700 °K**	**800 °K**
1	$4NaOH + C \rightarrow 2Na_2O + CO_2 + 2H_2$	88.39	65.42	56.88	51.50
2	$4NaOH + C \rightarrow Na_2CO_3 + Na_2O + 2H_2$	22.62	7.51	5.19	3.00
3	$2NaOH + C \rightarrow Na_2O + CO + H_2$	58.21	198.05	186.84	176.00
4	$6NaOH + 2C \rightarrow 3Na_2O + CO + CO_2 + 3H_2$	146.59	101.67	91.09	80.91
5	$8NaOH + 2C + 3/2O_2 \rightarrow 4Na_2O_2 + CO + CO_2 + 4H_2$	168.60	135.89	129.95	124.33
6	$\mathbf{2NaOH + C + O_2 \rightarrow Na_2O_2 + CO_2 + H_2}$	**-20.69**	**-27.01**	**-27.99**	**-28.88**
7	$\mathbf{2NaOH + C + O_2 \rightarrow Na_2O_2 + CO + H_2O}$	**-15.91**	**-23.02**	**-24.87**	**-26.60**
8	$\mathbf{2NaOH + C + O_2 \rightarrow Na_2O + CO_2 + H_2O}$	**-59.97**	**-67.07**	**-68.67**	**-70.11**
9	$\mathbf{2NaOH + C + O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O}$	**-125.74**	**-122.07**	**-120.36**	**-118.62**
10	$\mathbf{4NaOH + C + 3O_2 \rightarrow 2Na_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O}$	**-154.11**	**-156.26**	**-155.75**	**-155.02**
11	$\mathbf{4NaOH + 4C + 3O_2 \rightarrow 2Na_2O + 2CO + 2CO_2 + 2H_2O}$	**-186.86**	**-212.73**	**-220.25**	**-227.42**

Таблица 15.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) алмаза с гидроксидом калия

№	**Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом калия**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$4KOH + C \rightarrow 2K_2O + CO_2 + 2H_2$	89.81	84.44	79.21
2	$4KOH + C \rightarrow K_2CO_3 + K_2O + 2H_2$	20.32	18.26	16.29
3	$2KOH + C \rightarrow K_2O + CO + H_2$	52.81	47.99	43.26
4	$6KOH + 2C \rightarrow 3K_2O + CO + CO_2 + 3H_2$	142.62	132.44	122.48
5	$8KOH + 2C + 3/2O_2 \rightarrow 4K_2O_2 + CO + CO_2 + 4H_2$	155.79	150.70	145.75
6	$\mathbf{2KOH + C + O_2 \rightarrow K_2O_2 + CO_2 + H_2}$	**-22.03**	**-22.80**	**23.54**
7	$\mathbf{2KOH + C + O_2 \rightarrow K_2O_2 + CO + H_2O}$	**-18.04**	**-19.68**	**-21.25**
8	$\mathbf{2KOH + C + O_2 \rightarrow K_2O + CO_2 + H_2O}$	**-59.87**	**-54.89**	**-56.26**
9	$\mathbf{2KOH + C + O_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O}$	**-122.91**	**-121.07**	**-119.16**
10	$\mathbf{4KOH + C + 3O_2 \rightarrow 2K_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O}$	**-146.31**	**-145.38**	**-144.31**
11	$\mathbf{4KOH + 4C + 3O_2 \rightarrow 2K_2O + 2CO + 2CO_2 + 2H_2O}$	**-185.43**	**-192.68**	**-199.71**

Таблица 16.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) алмаза с гидроксидом лития

№	**Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом лития**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$4LiOH + C \rightarrow 2Li_2O + CO_2 + 2H_2$	43.27	36.30	29.53
2	$4LiOH + C \rightarrow Li_2CO_3 + Li_2O + 2H_2$	8.34	4.45	0.67
3	$2LiOH + C \rightarrow Li_2O + CO + H_2$	29.55	23.93	18.4
4	$6LiOH + 2C \rightarrow 3Li_2O + CO + CO_2 + 3H_2$	72.82	60.24	47.95
5	$8LiOH + 2C + 3/2O_2 \rightarrow 4Li_2O_2 + CO + CO_2 + 4H_2$	123.43	116.90	110.95
6	$\mathbf{2LiOH + C + O_2 \rightarrow Li_2O_2 + CO_2 + H_2}$	**-30.12**	**-31.25**	**-32.23**
7	$\mathbf{2LiOH + C + O_2 \rightarrow Li_2O_2 + CO + H_2O}$	**-26.13**	**-28.13**	**-29.94**
8	$\mathbf{2LiOH + C + O_2 \rightarrow Li_2O + CO_2 + H_2O}$	**-76.68**	**-78.95**	**-81.09**
9	$\mathbf{2LiOH + C + O_2 \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O}$	**-111.63**	**-110.81**	**-109.96**
10	$\mathbf{4LiOH + C + 3O_2 \rightarrow 2Li_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O}$	**-162.49**	**-162.27**	**161.71**
11	$\mathbf{4LiOH + 4C + 3O_2 \rightarrow 2Li_2O + 2CO + 2CO_2 + 2H_2O}$	**-231.95**	**-240.82**	**-249.38**

Таблица 17.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) алмаза с гидроксидом кальция

№	**Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом кальция**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$2Ca(OH)_2 + C \rightarrow 2CaO + CO_2 + 2H_2$	49.97	40.09	30.30
2	$Ca(OH)_2 + C \rightarrow CaO + CO + H_2$	32.89	25.82	18.80
3	$3Ca(OH)_2 + 2C \rightarrow 3\ CaO + CO + CO_2 + 3H_2$	82.87	65.98	49.11
4	$Ca(OH)_2$ **+ C + O_2 →** CaO **+ CO_2 + H_2O**	**-73.34**	**77.06**	**80.71**
5	$Ca(OH)_2$ **+ C + 3/2O_2 →** CaO **+ CO + CO_2 + H_2O**	**-112.63**	**-118.52**	**-124.31**

Таблица 18.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) алмаза с гидроксидом бария

№	**Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом бария**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$2Ba(OH)_2 + C \rightarrow 2BaO + CO_2 + 2H_2$	59.02	50.19	41.64
2	$Ba(OH)_2 + C \rightarrow BaO + CO + H_2$	37.42	30.87	24.47
3	$3Ba(OH)_2 + 2C \rightarrow 3\ BaO + CO + CO_2 + 3H_2$	96.45	81.07	66.12
4	$Ba(OH)_2$ **+ C + O_2 →** BaO **+ CO_2 + H_2O**	**-68.81**	**-72.02**	**-75.04**
5	$Ba(OH)_2$ **+ C + 3/2O_2 →** BaO **+ CO + CO_2 + H_2O**	**-108.11**	**-113.47**	**-118.64**

Таблица 19.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) алмаза с гидроксидом стронция

№	**Химические реакции взаимодействия алмаза с гидроксидом стронция**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$2Sr(OH)_2 + C \rightarrow 2SrO + CO_2 + 2H_2$	56.79	47.46	38.59
3	$Sr(OH)_2 + C \rightarrow SrO + CO + H_2$	36.30	29.50	22.92
4	$3Sr(OH)_2 + 2C \rightarrow 3\ SrO + CO + CO_2 + 3H_2$	93.09	76.96	61.46
8	$Sr(OH)_2$ **$+ C + O_2 \rightarrow SrO + CO_2 + H_2O$**	**-69.93**	**-73.38**	**-76.59**
11	**$Sr(OH)_2 + C + 3/2O_2 \rightarrow SrO + CO + CO_2 + H_2O$**	**-109.22**	**-114.83**	**-120.19**

Из таблицы 14 следует, что алмаз должен быть инертным к воздействию расплав гидроксида натрия без доступа кислорода (реакции 1-4). С термодинамической точки зрения возможна реакция (6), однако, ΔG_T этой реакции почти на порядок меньше чем для реакции (10) и (11). Приведенные термодинамические расчеты показывают однозначно, что при взаимодействии алмаза с расплавом гидроксида натрия не может выделяться газообразный водород, что особенно важно для технологического использования расплава гидроксида натрия.

Из таблицы 14 также следует, что с термодинамической точке зрения наиболее вероятно взаимодействие алмаза с расплавом гидроксида натрия по реакциям (9-11) с образованием в качестве продуктов реакции оксида и пероксида натрия, монооксида и диоксида углерода, карбоната натрия и воды.

Из таблицы 15 следует, что алмаз должен быть инертным к воздействию расплава гидроксида калия без доступа кислорода (реакции 1-4). При доступе кислорода алмаз будет реагировать с расплавом гидроксида калия с образованием оксида, пероксида, карбоната калия, монооксида и диоксида углерода. Однако, с термодинамической точки зрения наиболее предпочтительными являются реакции (9-11).

Аналогично расплавом гидроксидов натрия и калия расплав гидроксида лития не будет взаимодействовать с алмазом без доступа кислорода (Таблица 16). Однако, значение ΔG_T возможных реакций с выделением газообразного водорода в случае гидроксида лития почти в два раза меньше чем в случае расплавов гидроксида калия или натрия. При доступе кислорода алмаз будет реагировать с расплавом гидроксида лития. Наиболее предпочтительно взаимодействие по реакциям (9-11). Из рассчитанных значений ΔG_T следует, что в расплаве гидроксида лития коррозия алмаза будет предпочтительнее.

Расплавы гидроксидов щелочноземельных металлов также не будут реагировать с алмазом без доступа кислорода (Таблицы 17-19). При доступе кислорода расплавы гидроксидов щелочноземельных металлов (кальция, бария и стронция) будут реагировать с алмазом, как и гидроксиды щелочных металлов, но с наименьшей активностью.

Таблица 20.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии наиболее выгодных реакций взаимодействия (ΔG_T) алмаза с кислородсодержащими соединениями элементов IV и VI групп

№	Химические реакции взаимодействия алмаза с кислородсодержащими соединениями элементов IV и VI групп	Значение ΔG_T, ккал/моль			
		298 °K	900 °K	1000 °K	1200 °K
1	$Na_2WO_4+C=WO_2+CO+Na_2O$	91,9	68,6	66,5	59,3
2	$2Na_2WO_4+3C=2W+2Na_2CO_3+CO_2$	83,8	53,1	49,5	43,6
3	$Na_2MoO_4+C= MoO_2+CO+Na_2O$	72,4			
4	$2Na_2MoO_4+3C=2Mo+2Na_2CO_3+CO_2$	48,2			
5	$Na_2CO_3+2C=2Na+CO$	151,9	70,3	57,3	31,0
6	$Na_2CO_3+C=2Na_2O+CO$	94,8	48,5	39,7	25,0
7	$Na_2SO_4+C=SO_2+ CO+2Na_2O$	106,9	57,4	49,5	34,2
8	$2Na_2SO_4+3C=2S+2Na_2CO_3+CO_2$	5,4	-27,8	-37,2	-54,5
9	$2Na_2CrO_4+3C=Cr_2O_3+3CO + Na_2O$	53,1			
10	$2Na_2CrO_4+3C=2Cr+2Na_2CO_3+CO_2$	-11,5			
11	$Na_2O+C = 2Na+CO$	57,1	23,1	17,6	6,1
12	$Na_2W_2O_7+C=2 WO_2+2Na_2WO_4+CO$	26,4			
13	$Na_2Mo_2O_7+C=2 MoO_2+2Na_2MoO_4+CO$	11,0			
14	$WO_3 +C = WO_2 + CO$	21,5	10,1	-4,6	-12,5
15	$WO_3 +3C = WO_2 + 3CO$	82,0	4,4	-8,2	-33,1
16	$CO_2+C = 2CO$	28,0	1,7	-2,6	-11,0
17	$MoO_3+C = MoO_2+3CO$	-1,2	-25,2	-29,0	-36,7
18	$MoO_3+3C = Mo + 3CO$	59,2	-17,6	-29,7	-54,7
19	$SO_3 +C = SO_3 + CO$	-16,2			
20	$2CrO_3 + 3 C = Cr_2O_3 + 3CO$	-80,5			
21	$CrO_3 + 3C = Cr + 3CO$	20,2			
22	$2Na_2CO_3+C = Na_2O_2+3CO + Na_2O$	203,6	169,8	158,7	147,8

Из таблицы 20 следует, что алмаз должен быть инертным к воздействию расплавов вольфрамата и молибдата натрия даже до 1200 К. В расплаве сульфата и хромат натрия алмаз будет растворяться предпочтительно по реакции (8) и (10). Расплав карбоната натрия занимает промежуточное положение между этими системами. Значение ΔG_T реакции взаимодействия карбоната натрия и алмаза – величины положительные. В расплавах, содержащих продукт термодинамической диссоциации карбоната – диоксид углерода и оксид натрия, а также оксиды молибдена, вольфрама, хрома, серы коррозия алмаза будет происходить легче. На основании данных табл. 14 и 20 можно построить ряд кислородсодержащих соединений по возрастанию окислительной способности по отношению к алмазу: $NaOH$, Na_2WO_4, Na_2MoO_4, Na_2CO_3, Na_2O, $Na_2W_2O_7$, $Na_2Mo_2O_7$, Na_2SO_4, Na_2CrO_4, WO_3, CO_2, MoO_3, SO_3, CrO_3.

2.10. Термодинамическая оценка взаимодействий компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидами щелочных металлов при высоких температурах

Методы выделения компонентов твердых сплавов из отработанного алмазного инструмента существенно отличается друг от друга не только режимом обработки, но и природой приемлемых химических реактивов. Обилие рекомендуемых методов затрудняет выбор оптимальной технологии. Отработанный буровой и режущий инструмент, твердосплавная матрица которого содержит алмазы, вольфрам (молибден), кобальт, никель, медь. Извлечение алмазов требует создания таких условий, при которых происходит интенсивное окисление основного компонента матрицы- карбида вольфрама, но, не разрушая сами алмазы. Известный способ термохимического разрушения твердосплавных вставок не может быть применен, так как требует рабочей температуры не менее 900°С, а алмазы начинают окисляться на воздухе уже при 700°С. Высокотемпературные расплавы окислители карбонаты, сульфаты, хроматы для этих целей также не

пригодны, т.к. они окисляют не только компоненты твердого сплава алмазного инструмента, но и сами алмазы. При температурах плавления этих соединений (выше 900°С) могут также происходить графитизация алмазов. Наиболее подходящим реагентом для рекуперации отработанного алмазного инструмента могут быть низкотемпературные расплавы на основе гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов.

В таблице 21-26 приведены возможные реакции взаимодействия расплавов гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов с компонентами твердосплавной матрицы алмазного инструмента (карбидом вольфрама, металлическим никелем, кобальтом, медью). Рассчитанные значения ΔG_T реакции (таблица 21) свидетельствует о том, что реакции взаимодействия карбида вольфрама с расплавами гидроксида натрия в отсутствии кислорода с выделением водорода термодинамической точки зрения не возможны. Однако в присутствии кислорода и с образованием вольфраматов, карбонатов, оксидов углерода и воды взаимодействия протекает необратимо в сторону продуктов (реакции 5-11).

Таблица 21.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом натрия

№	**Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом натрия**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**			
		298 °K	**600 °K**	**700 °K**	**800 °K**
1	$WC + 10NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + Na_2CO_3 + 3Na_2O + 5H_2$	55.1	12.07	7.26	0.85
2	$WC + 6NaOH \rightarrow WO_2 + CO + 3Na_2O + 3H_2$	124.1	83.87	77.65	71.76
3	$WC + 10NaOH \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5Na_2O + 5H_2$	190.92	136.15	128.21	120.85
4	$WC + 14NaOH \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7Na_2O + 7H_2$	268.9	189.07	175.9	163.6
5	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2O + WO_2 + CO + H_2O}$	**-115.9**	**-124.17**	**-123.57**	**-122.86**
6	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2O + WO_2 + CO_2 + H_2O}$	**-177.42**	**-179.28**	**-176.57**	**-173.76**
7	$\mathbf{WC + 2O_2 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2O + WO_3 + CO_2 + 2H_2O}$	**-198.47**	**-201.47**	**-198.55**	**-195.39**
8	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2NaOH \rightarrow WO_2 + Na_2CO_3 + H_2O}$	**-243.19**	**-234.28**	**-228.26**	**-222.27**
9	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + CO + H_2O}$	**-241.00**	**-242.78**	**-240.60**	**-238.35**
10	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O}$	**-333.29**	**-325.56**	**-319.51**	**-313.36**
11	$\mathbf{2WC + 4O_2 + 8NaOH \rightarrow 4Na_2O + 2WO_3 + 2CO_2 + 4H_2O}$	**-394.94**	**-402.94**	**-397.10**	**-390.78**

12	$2Ni + 2NaOH + O_2 \rightarrow 2NiO + Na_2O + H_2O$	-66.19	-	-	-
13	$Ni + 2NaOH \rightarrow NiO + Na_2O + H_2$	41.089	-	-	-
14	**$2Co + 2NaOH + O_2 \rightarrow 2CoO + Na_2O + H_2O$**	-67.86	**-64.1**	**-62.26**	**-60.27**
15	$Co + 2NaOH \rightarrow CoO + Na_2O + H_2$	40.25	32.74	31.65	30.67
16	$Cu + 2NaOH \rightarrow CuO + Na_2O + H_2$	60.74	54.36	53.67	53.08
17	**$2Cu + 2NaOH + O_2 \rightarrow 2CuO + Na_2O + H_2O$**	-117.66	**-100.25**	**-94.51**	**-88.75**

С термодинамической точки зрения наиболее предпочтительным являются реакции (10 и 11).

Металлические компоненты твердого сплава (никель, кобальт, медь) предпочтительно должны окисляться расплавом гидроксида натрия в атмосфере кислорода по реакциям (12, 14, 17). Реакции окисления компонентов твердого сплава (WC, Co, Ni,Cu) с выделением водорода термодинамически не возможен, что является важным с точки зрения техники безопасности.

С расплавом гидроксида калия компоненты твердого сплава также не будут реагировать без доступа кислорода с выделением молекулярного водорода, т.к. ΔG_T реакций (1-3) таблице 22 величины положительные. Металлические компоненты твердого сплава (Co, Ni, Cu) также не будут реагировать с расплавом гидроксида калия без доступа кислорода.

Таблица 22.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом калия

№	**Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом калия**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$WC + 10KOH \rightarrow K_2WO_4 + K_2CO_3 + 3K_2O + 5H_2$	131.28	125.45	119.78
2	$WC + 6KOH \rightarrow WO_2 + CO + 3K_2O + 3H_2$	210.85	203.58	196.57
3	$WC + 10KOH \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5K_2O + 5H_2$	291.06	278.72	267.04
4	$WC + 14KOH \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7K_2O + 7H_2$	**-104.06**	**-108.82**	**-102.55**
5	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 2KOH \rightarrow K_2O + WO_2 + CO + H_2O}$	**-159.17**	**-156.34**	**153.45**
6	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2KOH \rightarrow K_2O + WO_2 + CO_2 + H_2O}$	**-167.72**	**-164.54**	**-161.23**
7	$\mathbf{WC + 2O_2 + 4KOH \rightarrow 2K_2O + WO_3 + CO_2 + 2H_2O}$	**-228.66**	**-222.52**	**-216.36**
8	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 4KOH \rightarrow K_2WO_4 + K_2CO_3 + 2H_2O}$	**-335.44**	**-329.08**	**-322.46**
9	$Ni + 2KOH \rightarrow NiO + K_2O + H_2$	**-50.46**	**-48.48**	**-46.42**
10	$\mathbf{2Co + 2KOH + O_2 \rightarrow 2CoO + K_2O + H_2O}$	46.39	45.43	44.53
11	$Co + 2KOH \rightarrow CoO + K_2O + H_2$	68.02	67.46	66.94
12	$Cu + 2KOH \rightarrow CuO + K_2O + H_2$	**-7.20**	**-4.42**	**-1.59**

Таблица 23.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом лития

№	**Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом лития**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$WC + 6LiOH \rightarrow WO_2 + CO + 3Li_2O + 3H_2$	44.51	36.28	28.29
2	$WC + 10LiOH \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5Li_2O + 5H_2$	77.56	66.24	55.40
3	$WC + 14LiOH \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7Li_2O + 7H_2$	111.24	93.42	76.19
4	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 2LiOH \rightarrow Li_2O + WO_2 + CO + H_2O}$	**-127.32**	**-127.40**	**-127.38**
5	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2LiOH \rightarrow Li_2O + WO_2 + CO_2 + H_2O}$	**-182.44**	**-180.40**	**-178.29**
6	$\mathbf{WC + 2O_2 + 4LiOH \rightarrow 2Li_2O + WO_3 + CO_2 + 2H_2O}$	**-163.13**	**-162.79**	**-162.29**
7	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2LiOH \rightarrow WO_2 + Li_2CO_3 + H_2O}$	**-217.37**	**-212.25**	**-202.95**
8	$\mathbf{2WC + 4O_2 + 8LiOH \rightarrow 4Li_2O + 2WO_3 + 2CO_2 + 4H_2O}$	**-428.50**	**-425.34**	**-421.82**
9	$\mathbf{2Co + 2LiOH + O_2 \rightarrow 2CoO + Li_2O + H_2O}$	**-73.72**	**-72.49**	**-71.26**
10	$Co + 2LiOH \rightarrow CoO + Li_2O + H_2$	23.12	21.36	19.68
11	$Cu + 2LiOH \rightarrow CuO + Li_2O + H_2$	44.75	43.39	42.0
12	$\mathbf{2Cu + 2LiOH + O_2 \rightarrow 2CuO + Li_2O + H_2O}$	**-30.47**	**-28.48**	**-26.44**

В атмосфере кислорода карбид вольфрама и металлические компоненты твердого сплава будут реагировать с расплавом гидроксида калия с образованием в качестве продуктов реакции оксида вольфрама, оксида кобальта, оксида калия, диоксида углерода, триоксида вольфрама и воды. Наиболее предпочтительным является реакция (8) таблица 22.

Аналогично гидроксиду натрия и калия расплав гидроксида лития также не будет реагировать с карбидом вольфрама без доступа кислорода (табл.23). В атмосфере кислорода наиболее предпочтительным является реакция (8) с образованием оксидов лития, вольфрама, углерода и воды. В ряду гидроксидов лития, натрия и калия в реакции взаимодействия с карбидом вольфрама наибольшую активность будет проявлять расплав гидроксида лития, т.к. значение ΔG_T реакции уменьшается в ряду KOH, NaOH, LiOH.

Карбид вольфрама также не взаимодействует с расплавом гидроксида кальция без доступа кислорода (табл.24). При доступе кислорода наиболее предпочтительным является реакция (6) с образованием оксидов кальция, триоксида вольфрама и воды. Металлические компоненты твердого сплава (Co, Ni, Cu) также будут реагировать с расплавом гидроксида кальция при доступе кислорода.

Таблица 24.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом кальция

№	**Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом кальция**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$WC + 3Ca(OH)_2 \rightarrow WO_2 + CO + 3\ CaO + 3H_2$	71.53	58.92	46.41
2	$WC + 5Ca(OH)_2 \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5\ CaO + 5H_2$	111.27	92.69	74.29
3	$WC + 7\ Ca(OH)_2 \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7\ CaO + 7H_2$	151.65	123.63	95.84
4	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2\ Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaO + WO_2 + CO + H_2O}$	**-51.78**	**-58.24**	**-64.60**
5	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 2\ Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaO + WO_2 + CO_2 + H_2O}$	**-106.89**	**-111.28**	**-115.51**
6	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ CaO + WO_3 + CO_2 + 2H_2O}$	**-207.55**	**-208.88**	**-210.14**
7	$\mathbf{2Co + Ca(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CoO + CaO + H_2O}$	**-70.37**	**-70.65**	**-70.87**
8	$\mathbf{2Cu + Ca(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CuO + CaO + H_2O}$	**-27.11**	**-26.59**	**-26.05**

Гидроксид бария и стронция также будут реагировать с компонентами твердого сплава также при доступе кислорода. В ряду гидроксидов щелочноземельных металлов в реакции взаимодействия с компонентами твердого сплава активность гидроксидов уменьшается от гидроксида кальция

к гидроксиду стронция. Результаты термодинамических расчетов также показывают, что расплавы гидроксидов щелочных металлов будут проявлять более высокую активность по сравнению с расплавами щелочноземельных металлов в реакции взаимодействия с компонентами твердого сплава.

Таблица 25.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом бария

№	**Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом бария**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$WC + 3Ba(OH)_2 \rightarrow WO_2 + CO + 3\ BaO + 3H_2$	85.10	74.07	63.43
2	$WC + 5Ba(OH)_2 \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5\ BaO + 5H_2$	133.89	117.95	102.65
3	$WC + 7\ Ba(OH)_2 \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7\ BaO + 7H_2$	183.33	158.98	135.55
4	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2\ Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaO + WO_2 + CO + H_2O}$	**-42.73**	**-48.13**	**-53.25**
5	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 2\ Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaO + WO_2 + CO_2 + H_2O}$	**-97.84**	**-101.14**	**-104.16**
6	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2Ba(OH)_2 \rightarrow 2\ BaO + WO_3 + CO_2 + 2H_2O}$	**-198.50**	**-198.78**	**-198.80**
7	$\mathbf{2Co + Ba(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CoO + BaO + H_2O}$	**-65.84**	**-65.60**	**-65.21**
8	$\mathbf{2Cu + Ba(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2CuO + BaO + H_2O}$	**-22.59**	**-21.54**	**-20.38**

Таблица 26.

Температурная зависимость стандартной свободной энергии реакции взаимодействия (ΔG_T) твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом стронция

№	**Химические реакции взаимодействия твердосплавной матрицы алмазного инструмента с гидроксидом стронция**	**Значение ΔG_T, ккал/моль**		
		600 °K	**700 °K**	**800 °K**
1	$WC + 3Sr(OH)_2 \rightarrow WO_2 + CO + 3\ SrO + 3H_2$	81.75	69.97	58.76
2	$WC + 5Sr(OH)_2 \rightarrow WO_3 + CO_2 + 5\ SrO + 5H_2$	128.31	111.12	94.88
3	$WC + 7\ Sr(OH)_2 \rightarrow 2WO_2 + CO + CO_2 + 7SrO + 7H_2$	289.74	259.35	230.34
4	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2}\ Sr(OH)_2 \rightarrow \mathbf{2}SrO + \mathbf{WO_2 + CO + H_2O}$	**-94.5**	**-98.63**	**-102.36**
5	$\mathbf{WC + 3/2O_2 + 2}\ Sr(OH)_2 \rightarrow \mathbf{2Sr}O + \mathbf{WO_2 + CO_2 + H_2O}$	**-100.08**	**-103.87**	**-107.27**
6	$\mathbf{WC + 2O_2 + 2}Sr(OH)_2 \rightarrow \mathbf{2}\ SrO + \mathbf{WO_3 + CO_2 + 2H_2O}$	**-149.61**	**-151.63**	**-153.29**
7	$\mathbf{2Co + Sr}(OH)_2 + \mathbf{O_2 \rightarrow 2CoO} + SrO + \mathbf{H_2O}$	**-66.96**	**-66.96**	**-66.75**
8	$\mathbf{2Cu} + Sr(OH)_2 + \mathbf{O_2 \rightarrow 2CuO} + SrO + \mathbf{H_2O}$	**-23.71**	**-22.90**	**-21.93**

3. Обеспечение проведения исследований в интересах внешних пользователей

За отчетный период были проведены следующие исследования в интересах внешних пользователей:

Проведение фазового анализа порошков W-O.

Разработка методики проведения анализа на содержание хлора в образцах сажи и проведение количественного анализа на содержание хлора.

Проведение качественного элементного анализа образцов глины.

Проведение качественного элементного анализа образцов глины.

Качественный и количественный анализ образцов крахмала.

Проведение количественного и качественного элементного анализа образцов воды.

Определение содержания хлора в порошках оксида вольфрама.

Исследование состава родниковой воды.

Проведение качественного элементного анализа образцов родниковой воды

Проведение количественного анализа на содержание углерода и серы в твердых неорганических образцах.

Проведение ИК-спектрального анализа образцов полимерных материалов.

Проведение анализа образцов бензина методом ИК-спектроскопии.

За отчетный период были заключены договора об оказании услуг со следующими предприятиями:

1. ООО «П.Г.С.К.Э.П.» 360004, РФ, КБР, г. Нальчик, ул. Циалковского,7.

2. Закрытое акционерное общество «Кабельный завод «Кавказкабель», РФ, КБР, г.Прохладный, ул. Остапенко, д.21

3. Общество с ограниченной ответственностью «Пик Европы»,

361523, РФ, КБР, Баксанский р-он, с. Заюкова, ул.Кирова, 295

4. Общество с ограниченной ответственностью «Полимерные композиты» 360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Толстого, 175 А.

5. Общество с ограниченной ответственностью «ТерекКрахмал»

361200, КБР, г. Терек, ул. М.Горького, 124 «б».

6. Общество с ограниченной ответственностью «Прогресс-5»

360004, РФ, КБР, г. Нальчик, ул. Циалковского,7.

7. ОАО «Гидрометаллург», 360000, РФ, КБР, г.Нальчик, ул. Головко, 105

8. МОУ СОШ №1 с.Куркужин, КБР, 361514, Зольский район, с.п.В.Куркужин, ул.Октябрьская, 12.

9. ОАО «Нальчикский завод высоковольтной аппаратуры»,

360004, РФ, КБР, г. Нальчик, ул.Калюжного, 100.

10. Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия имени В.М. Кокова, 360004,РФ, КБР, г. Нальчик, ул. Ленина, 1а.

11. ФБУ «Кабардино-Балкарский ЦСМ»,

360017, РФ, КБР, г. Нальчик, ул. Эльбердова, 45.

Заключение

Методами ab initio Хортри-Фока и теории MP2 рассчитаны структурные и энергетические характеристики хлоркомплексов $LnCl_n^{(3-n)+}$ (Ln= La или Lu , n=1-8) позволяющий детально представить стационарные (катион-анионные) взаимодействия на микроскопическом молекулярном уровне. Полученные результаты свидетельствуют о преобладающей роли комплексов $LnCl_6^3$ в локальной структуре галогенидов редкоземельных металлов. Разработаны физико-химические основы электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов. Установлены закономерности соосаждения металлов триады железа с вольфрамом, а также углерода, вольфрама, металлов триады железа в оксидном вольфраматном расплаве Na_2WO_4-Li_2WO_4. На основе этих процессов реализован электрохимический синтез твердосплавных композиций карбида вольфрама и металлов триады железа.

Установлен механизм совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов (иттрия, самария, лантана, неодима, празеодима) с фторборат ионами и ионами металлов триады железа. Показано, что электросинтез боридных фаз редкоземельных металлов и интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа возможен в кинетическом режиме. Разработаны основы технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной и функциональной керамики. Реализованы процессы совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Получены наноразмерные порошки двойных карбидов вольфрамов и молибдена. Определены оптимальные концентрационные соотношения компонентов расплава для получения двойных карбидов вольфрама и молибдена.

Установлено, что существенное значение имеет не только абсолютное значение концентрации молибдата и карбоната лития в расплаве, но и их соотношения, а также плотность тока, количество пропущенного электричества.

Установлено, что на поверхности алмаза при контакте с ионным расплавом протекают окислительно-восстановительные процессы, приводящие к пространственному разделению заряда и возникновению электрохимического потенциала и равновесия на границе алмаз - ионный расплав. Показано, что потенциал алмазного электрода является функцией кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств расплава. Установлены закономерности электровосстановления диоксида углерода на межфазной границе алмаз – ионный расплав.

Разработан электрохимический способ нанесения нанокристаллических пленок и покрытий карбида молибдена на кристаллы природных и синтетических алмазов и на поликристаллические алмазные спеки.

Разработан процесс анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Список литературы

1) J. L. Ryan, C.K Jorgensen. // Journal of Physical Chemistry, 1966, Vol. 70, N. 9, P. 2845-2857.

2) V.A. Maroni, E.J. Hathaway, G.N. Papatheodorou. // Journal of Physical Chemistry, 1974, Vol. 78, N. 17, P. 1134-1135.

3) W.J. Glover, P.A. Madden. // J. Chem. Phys., 2004, Vol. 121, N 15, P. 7293-7303.

4) G. N. Papatheodorou. // J. Phys. Chem., 1974, Vol. 78, N 2, P. 181-185.

5) M. Matsumiya, S. Matsumoto. // Z. Naturforsch. 59a, 2004, S. 711 – 714.

6) L. Rycerz, S. Gadzuric, W. Gong, E. // Journal of Molecular Liquids, 2007, N 131–132, P. 246–253.

7) J. Kapala, M. Bochynska, K. Broczkowska, I. Rutkowska. // Journal of Alloys and Compounds, 2008, N 451, P. 679–681.

8) D. Lecarpentier, J. Vergnes. // Nucl. Eng. and Des., 2002, No 216, P. 43-67.

9) E. Shwageraus, P. Hejzlar, M.S. Kazimi. // Nucl. Tech., 2004, No 147, P. 53-68.

10) O. Shirai, H. Yamana, Y. Arai. // Journal of Alloys and Compounds, 2006, N 408–412, P. 1267–1273.

11) T. Inoue. // Progress in Nuclear Energy, 2002, Vol. 40, No. 3-4. PP. 547-554.

12) H. Moriyama, H. Yamana, S. Nishikawa, S. Shibata, N. Wakayama, Y. Miyashita, K. Moritani , T. Mitsugashira. // Journal of Alloys and Compounds, 1998, N 271–273, P. 587–591.

13) H. Moriyama, D. Yamada, K. Moritani, T. Sasaki, I. Takagi, K. Kinoshita, H. Yamana. // Journal of Alloys and Compounds, 2006, N 408–412, P. 1003–1007.

14) Y. Sakamura, T. Inoue, T. Iwai, H. Moriyama. // Journal of Nuclear Materials, 2005, 340, P. 39–51.

15) J. D. Corbett, D. L. Pollard, J. E. Mee. // Inorg. Chem., 1966, Vol. 5, N 5, P. 761-766.

16) M. Kurata, Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita. // Journal of Nuclear Materials, 1995, N 227, P. 110-121.

17) Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martınez, P. Dıaz Arocas. //

Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, N 545, P. 141-157.

18) Y.H. Sun, P. He, H.N. Chen. // Journal of Alloys and Compounds, 2007, N 441, P. 352–358.

19) S. Hazebroucq, G. S. Picard, C. Adamo. // J. Chem. Phys., 2005, Vol. 122, 224512 (1-13).

20) K. Takeda, T. Tsuchiya, H. Nakano, T. Taketsugu, K. Hirao. // Journal of Molecular Structure (Theochem), 2001, N 537, P. 107-115.

21) M. Atanasov, C. Daul, H. U. Gu1del, T. A. Wesolowski, M. Zbiri. // Inorganic Chemistry, 2005, Vol. 44, N 8, P. 2954-2963.

22) P. Groen, A. Oskam, A. Kovacs. // Journal of Molecular Structure (Theochem), 2000, N 531, P. 23-31.

23) M. Gutowski, A. I. Boldyrev, J. Simons, J. Rak, J. Blazejowski. // J. Am. Chem. Soc. 1996, Vol. 118, 1173-1180.

24) Y. Okamoto, P.A. Madden. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, Vol. 66, P. 448–451.

25) Y. Iwadate, K. Suzuki, N. Onda, K. Fukushima, S. Watanabe, H. Matsuura, A. Kajinami, K. Takase, N. Ohtori, N. Umesaki, H. Kofuji, M. Myochin. // Journal of Alloys and Compounds, 2006, N. 408–412, P. 248–252.

26) J.C. Wasse, P.S. Salmon. // J. Phys.: Condens. Matter, 1999, Vol. 11, P. 1381.

27) Y. Okamoto, H. Shiwaku, T. Yaita, H. Narita, H. Tanida. // J. Mol. Struct., 2002, N 641, P. 71-76.

28) G.D. Zissi, A. Chrissanthopoulos, G.N. Papatheodorou. // Vibrational Spectroscopy, 2006, Vol. 40, P. 110–117.

29) P. A. Madden, M. Wilson, F. C. Hutchinson. // J. Chem. Phys., 2004, N 120, P. 6609.

30) M. Matsumiya, K. Seo. // Z. Naturforsch. 60a, 2005, S. 187 – 192.

31) F. Hutchinson, A.J. Rowley, M.K. Walters, M. Wilson, P.A. Madden, J.C. Wasse, P.S. Salmon. // J. Chem. Phys., 1999, Vol 11, N 5, P. 2028–2037.

32) R. Brookes, A. Davies, G. Ketwaroo, P.A. Madden. // J. Phys. Chem. B, 2005, Vol. 109, P. 6485-6490.

33) H. Matsuura, A.K. Adya, D.T. Bowron, R.W. Berg, H.A. Hjuler. Progress in Molten Salts Chemistry, vol. 1, Elsevier, Paris, 2000, p. 335.
34) M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martınez, Y. Castrillejo. // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, N 617, P. 85–100.
35) D. Yamada, T. Murai, K. Moritani, T. Sasaki, I. Takagi, H. Moriyama, K. Kinoshita, H. Yamana. // Journal of Alloys and Compounds, 2007, N 444–445, P. 557–560.
36) F.P. Rotzinger. // J. Phys. Chem., Ser. B, 2005, 109, P. 1510-1527.
37) M.J. Frisch et al., GAUSSIAN03, Revision A.1, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
38) H.B. Schlegel. In “Modern Electronic Structure Theory”, Ed. D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995, P. 459-500.
39) W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien. // Can. J. Chem. 1992, Vol. 70, P. 612.
40) Бузько В.Ю., Кушхов Х.Б., Бузько М.Б., Панюшкин В.Т. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1899-1905.
41) P.J. Hay, W.R. Wadt. // J. Chem. Phys., 1985, Vol. 82, P. 270-283.
42) V. Vetere, C. Adamo, P. Maldivi. // Chemical Physics Letters, 2000, 325, P. 99–105.
43) Gordon M.S., Cundari T.R. // Coordination Chemistry reviews, 1996, N 147, 87-115.
44) S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tazewaki, Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Elsevier, Amsterdam, 1984.
45) T. Tsuchiya, T. Taketsugu, H. Nakano, K. Hirao. // J. Mol. Structure. (Theochem), 1999, N. 461-462, P. 203-222.
46) C. Adamo, P. Maldivi. // Chemical Physics Letters, 1997, N 268, P. 61-68.
47) C. Adamo, P. Maldivi. // J. Phys. Chem. A 1998, 102, 6812-6820.
48) M. Hargittai. // Chem. Rev., 2000, 100, P. 2233-2301.
49) G. N. Papatheodorou. // Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1975, Vol. 11, P. 483-490.

50) G. Meyer, T. Schleid. // Inorganic Chemistry, 1987, Vol. 26, No. 2, P. 218-219.

51) G. Lanza, C. Minichino. // J. Phys. Chem. A, 2005, Vol. 109, P. 2127-2138.

52) N. Ryan, J. Martin The formation and stability of group IVA carbides and nitrides in molybdenum. – J. Less-Common Metals, 1969, **17**, № 4, p. 363–376.

53) В.Н. Еременко, Т.Я. Великонова, С.В. Слепцов и др . Структура и некоторые свойства сплавов системы Mo–W–C по разрезу $MoC_{0.65}$–$WC_{0.62}$. Диаграмма состояния в материаловедении. – Киев: Наукова думка, 1984, с. 37–50.

54) Throop Gepald J., Rogl Peter, Rudy Erwin . Calculation of phase equilibria in ternary alloy systems: line compound. – High Temp. – High Pressures., 1978, **10**, № 5, p. 553–559.

55) P. Gustafson A thermodynamic evolution of the C–Mo–W system. – Z. Metallk., 1988, **79**, № 6, p. 397–402.

56) Л.В. Горшкова, В.С. Телегус, Ф.И. Шамрай, Ю.Б. Кузьма Система молибден–вольфрам–углерод. – Порошковая металлургия, 1973, № 3, с. 74–76.

57) Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин Карбиды вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1974, с. 175.

58) T. Kudo, G. Kawamura Okamoto H.A new (W, Mo)C electrocatalyst synthesized by a carbonyl process: its activity in relation to H_2, HCHO, and CH_3OH electro-oxidation. – J. Electrochem. Soc., 1983, **130**, № 7, p. 1491–1497.

59) Х.Б. Кушхов, З.Х. Султыгова, Л.М. Бероева, М.К.Виндижева Исследование механизма совместного электровосстановления фтороксивольфрамат-, фторок-симолибдат-ионов на фоне расплава KCl–NaCl–NaF. – Расплавы, 2003, вып. 2, с. 48–56.

60) Х.Б. Кушхов, Л.М. Бероева Исследование механизма совместного электровосстановления димолибдат-, дивольфрамат-ионов и диоксида углерода на фоне расплава воль-фрамата натрия. – Расплавы, 2001, № 6, с. 26–33.

61) Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, И.А. Новоселова Электрохимическое поведение углекислого газа под избыточным давлением в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия. – Электрохимия, 1987, **23**, № 7, с. 952–956.

62) Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, В.В. Малышев Исследование электровосстановления молибдат-иона в расплаве вольфрамата натрия, содержащем катионы натрия, лития, бария, магния, алюминия. – Электрохимия, 1990, 26, вып. 9, с. 1115–1119.

63) Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, В.В. Малышев Исследование электровосстановления вольфрамат-иона в расплаве вольфрамата натрия, содержащем катионы Sr^{2+}, Li^{+}, Mg^{+}, Al^{3+}, Zn^{2+}. – Укр. хим. журнал, **58**, № 5, 1992, с. 400–404.

64) Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, В.В. Малышев Электровосстановление карбонат-иона на фоне вольфраматного расплава. – Укр. хим. журнал, 1988, 54, № 11, с. 1155–1158.

65) Х.Б. Кушхов, А.Л. Карданов, М.Н.Адамокова, В.А. Квашин Исследование совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах. Расплав. 2010. №6. С. 35-42.

66) M. Miyake, M. Nakano, T.Yamamoto, A. Hara. US Patent 4216034. Process for the production of a hard solid solution. 1980.

67) X.G. Yang, C.Y. Wang Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells. Applied Physics Letters. 2005, Vol. 86, p. 1224-1227.

68) Katharine Pagea, Jun Lia, Robert Savinelli, Holly N. Szumila, Jinping Zhang, Judith K. Stalickd, Thomas Proffene, Susannah L. Scottb, Ram Seshadri. Reciprocal-space and real-space neutron investigation of nanostructured Mo_2C and WC. Solid State Sciences. 2008, Vol. 10, p. 1499-1510.

69) А.С. Предводителев, А.И. Хитрин Горение углерода.- М.: Изд. АН ССР, 1948.-201 с

70) F.C. Phinney Rapid separation of diamond from other forms of carbon//Science.- 1954.-120, N6.-P.114.-119.

71) В.В. Огородник, Э.А. Пугач, Г.Г. Постолова Применение комплексных дифференциальных термических и термогравиметрических методов исследования для изучения процессов окисления алмаза //Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. -Киев, 1984.-С.51-57.

72) Е.Г. Гатилова, В.Г.Малоголовец Окисление высокодисперсных синтетических алмазов кислородом воздуха // Синтет.алмазы.-1973.- № 4.- с.11-19.

73) Н.Г. Полянская Взаимодействие алмазов с окисляющимися средами //Адгезия расплавов и пайка металлов.- 1982.- №9.- с.55-62.

74) А.П. Руденко, И.И. Кулакова, В.Л. Скворцова и др. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами.- Киев, 1984.- с.58-74.

75) Д.В. Федосеев, К.С. Успенская Окисление алмазов // Синтетические алмазы.-1977.-№4.-С.18-24.

76) В.С. Веселовский Углерод, алмазы, графит и угли и методология их исследования.- М.: Л; ОНТИ, 1936, -176 с.

77) В.Б.Крук Химическая стойкость синтетических алмазов к воздействию минеральных кислот и жидкофазных окислителей // Синтет. Алмазы.-1973.- №3.- С.13-15.

78) Ю.Л. Орлов Минералогия алмазов. М.: Наука, 1973.-224 с.

79) А.А. Путятин, И.В. Никольская, А.Я. Калашников Химические методы извлечения алмазов из продуктов синтеза // Сверхтв.материалы.-1982.-№2.- С.20-28.

80) Г. Реми Курс неорганической химии: В 3-х т.- Т.1.-М.: Мир, 1972.- 824 с.

81) В.Г. Алешин, Г.П. Богатырева, А.А. Богатырев, В.Б.Крук Взаимодействие поверхности синтетических алмазов с окислителями // Сверхтв.материалы.-1987.-№2.-С.12-14.

82) Н.В.Новиков, В.Г.Алешин, Г.П.Богатырева, В.Б.Крук Взаимодействие окислителей с поверхностью алмаза // ДАН ССР.-1987.-296, №1.- С.118-120.
83) Термические константы веществ. Справочник. М. ВИНИТИ, 1965-1982.
84) Г.В. Наумов, В.К. Рыженко, И.Л. Ходаковский Справочник термодинамических величин. - М.: Атомиздат, 1971. - 240 с.
85) JANAF Thermochemical Tables. - Nat. Bureau Stand., USA, 1971. -495 p.
86) I.A. Novoselova, V.V. Malyshev, V.I. Shapoval, H.B. Kuskhov, S.V. Devyatkin Theoretical foundation of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. -1997.-V. 31.- P. 253-262.