УДК 544.653

543.135.3

Совместное электровосстановление ионов гадолиния и фторсиликат - ионов в эквимолярном расплаве K, Na//Cl и синтез

## силицидов гадолиния

# М.М.А. Салех, Х.Б. Кушхов, А.С. Узденова,

# Р.А. Мукожева, М.А. Адамокова

Кабардино-Балкарский государственный университет

## г. Нальчик

Методами линейной и циклической вольтамперометрии был изучен механизм совместного электровосстановления ионов гадолиния и фторсиликат - ионов на вольфрамовом электроде в эквимолярном расплаве К, Na//Cl при 973К. На основе вольт-амперных исследований найдены оптимальные режимы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений на основе гадолиния и кремния.

**Ключевые слова:** *трихлорид гадолиния, фторсиликат калия, совместное* электровосстановление, электрохимический синтез, силицид гадолиния

#### Введение

Относительно высокая жаростойкость силицидов гадолиния в сочетании с высокими поперечными сечениями захвата нейтронов делают перспективным их непосредственное использование (или в форме добавок к другим сплавам) в качестве материалов различных нейтронопоглощающих элементов в ядерной энергетике. Гадолиний образует с кремнием один силицид, известный в двух кристаллических модификациях – ромбической ( $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub>) и тетрагональной ( $\beta$ -GdSi<sub>2</sub>) с температурой перехода, равной 400° [1].

Существуют два способа получения силицидов редкоземельных металлов. Первый метод был предложен в своей первоначальной форме еще в 1902 г. Штербой (восстановление окислов редкоземельных металлов кремнием). Второй метод (электролиз расплавленных сред) аналогичен методу получения боридов, подробно разработанному в известных исследованиях Андрие. Впервые его использовал в 1865 г. Улик, который подвергал электролизу фторидные расплавы. Недостатком этого метода является загрязнение силицидов силикатами, для отделения которых необходимы сложные и трудоемкие операции, что делает электролиз расплавленных сред практически неприемлемым для получения силицидов редкоземельных металлов [2].

В связи с исследованиями электрохимического получения силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов нами также был изучен процесс совместного электровосстановления ионов гадолиния с фторсиликат - ионами в эквимолярном расплаве KCl – NaCl на вольфрамовом электроде при 973К. На основе полученных вольт-амперных данных была сделана попытка синтеза силицидов гадолиния.

#### Методика эксперимента

Электрохимические исследования проводили методом вольтамперометрии с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30 сопряженного с компьютером. Скорость развертки потенциала изменяли от 0,02 до 2,0 В×с<sup>-1</sup>. В трехэлектродной ячейке (для вольтамперных исследований) анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. Вольт-амперные кривые регистрировали на вольфрамовом электроде (чистота >99,95%) диаметром 1 мм относительно квази-электрода сравнения (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм). Вольфрам был выбран в качестве индифферентного электрода, так как гадолиний и кремний нерастворимы в вольфраме [3]. Потенциостатический электролиз проводился после вольт-амперных исследований в той же системе с

2

помощью источника питания с токовой нагрузкой до 5А. Ион гадолиния вводился в расплав в виде безводного хлорида гадолиния (99,9%, ультра сухой, ООО «Ланхит»). Эксперименты проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона в герметичной ячейке. До эксперимента хлориды калия, натрия квалификации "ч.д.а.", перекристаллизованные И тщательно осушенные в процессе вакуумирования при ступенчатом нагревании до 573 – 620 К сплавлялись в необходимой пропорции в атмосфере высокочистого Рентгенофазовый аргона. анализ образцов полученных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0. Размер частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech (Германия). Электронно-микроскопические снимки получены на высокоразрешающем сканирующем (растровом) электронном микроскопе Vega 3 Tescan (Чехия). Микроанализ проводился с использованием рентгеновского детектора X-max Oxford (Великобритания).

#### Результаты и обсуждение

Вольтамперные зависимости процесса электровосстановления трихлорида гадолиния на вольфрамовом электроде

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы, снятые на фоне расплава *KCl – NaCl* при T = 973 К на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении трихлорида гадолиния.

При добавлении в эквимолярный расплав KCl - NaCl трихлорида гадолиния ~2,0×10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup> (кривая 2, рис. 1а) при потенциалах -(2,2 - 2,3)В относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения на вольтамперной зависимости появляется волна восстановления ионов гадолиния. С увеличением концентрации трихлорида гадолиния волна восстановления смещается в более положительную область потенциалов и проявляется еще ярче (кривые 3-4).

Циклические вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–GdCl3, полученные на вольфрамовом электроде при различных потенциалах

3

возврата, приведены на рис. 2. Скорость поляризации менялась от 0,03 до 0,2 В/с, т.е. соответствовала как стационарному, так и нестационарному режимам поляризации. Увеличение скорости поляризации приводит к росту волны восстановления ионов гадолиния, а также к смещению потенциала пика и полупика в область более отрицательных значений.



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl, полученные на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении GdCl<sub>3</sub>,  $C(GdCl_3) \times 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>: 1- 2,0; 2– 2,0; 3-3,4; 4 – 4,56 . T = 973 K. V = 0,05B/c. S = 0,17 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения – СУ

Следует отметить, что во всем интервале скоростей поляризации как на катодных, так и на анодных ветвях наблюдается только одна волна восстановления ионов гадолиния и окисления продукта катодной волны.

Вольтамперные зависимости процесса электровосстановления гексафторсиликата калия на вольфрамовом электроде

На рис. З представлены циклические вольтамперные зависимости процесса электровосстановления фторсиликата-ионов на вольфрамовом электроде в хлоридно-фторидном расплаве. При содержании в расплаве фторсиликата калия концентрации  $C(K_2SiF_6)=3,0\times10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> наблюдаются две волны восстановления и окисления ионов кремния при потенциалах –  $(1,0\div1,2)B$  и –  $(1,2\div1,5)B$  соответственно (рис. 3).



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl-GdCl<sub>3</sub> на вольфрамовом электроде при различных скоростях поляризации V, B/c: 1-0,03; 2 – 0,05; 3–0,07; 4-0.1; 5-0,2. C(GdCl<sub>3</sub>)=2,0×10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>. T=973 K. S =0,17 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения – СУ

Увеличение концентрации фторсиликат-иона в расплаве приводит к росту второй волны, в то время, как высота первой волны практически не изменяется. Нами было исследовано влияния скорости поляризации на процесс электровосстановления фторсиликат-ионов. Вольтамперные зависимости (рис. 4) снимались как при стационарных, так и при нестационарных режимах поляризации (0,03 B/c ≤ V ≤ 0.2 B/c). Судя по зависимостей вольтамперных при различных скоростях характеру изменение режима поляризации стационарного поляризации ОТ К нестационарному приводит к уширению и сливанию анодных пиков на вольтамперных зависимостях.



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl-NaF (10 мас.%), полученные на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении  $K_2SiF_6$ ,  $C(K_2SiF_6) \times 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>: 1– 0,50; 2 – 1,0; 3 – 1,50; 4-2.0 T=973 K. V = 0,1 B/c. S =0,26 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения – СУ



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl-NaF(10 мас.%) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> на вольфрамовом электроде при различных скоростях поляризации, V, B/c: 1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0.1; 5 – 0.2; 6 - 0.5 C(K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)=1,5× 10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>. T=973 K. S =0,26 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения – СУ

Циклические вольтамперные зависимости при различных потенциалах возврата, представленные на рис. 5, позволяют соотнести волны катодного восстановления и анодного окисления. Если ограничить поляризацию значением потенциала -1,3 В, то на анодном цикле наблюдается только одна волна растворения катодного цикла.

Стадийный механизм разряда Si(IV) подтвержден также в работе [4].



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl-NaF(10 мас.%) -  $K_2SiF_6$ , полученные на вольфрамовом электроде при различных потенциалах возврата, -E, B: 1- 2,3; 2 – 1,8; 3 – 1,5; 4 – 1,3. C( $K_2SiF_6$ ) = 1,0×10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>. V = 0,2 B/c. S = 0,26 см<sup>2</sup> T=973K. Электрод сравнения – СУ.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что электровосстановление комплексов  ${\rm SiF_6}^{2-}$  включает следующие реакции:

$$Si(IV)+2e^{-}\rightarrow Si(II)$$

 $Si(II)+2e^{-}\rightarrow Si$ .

Вольтамперные зависимости процесса совместного электровосстановления гексафторсиликата калия и трихлорида гадолиния на вольфрамовом электроде

Изучение совместного электровосстановления ионов гадолиния и кремния проводили следующим образом: вводили в фоновый расплав гадолиния определенной концентрации и регистрировали трихлорид вольтамперные зависимости полученного расплава. Затем К нему последовательно добавляли определенное количество фторсиликата натрия (рис. 7). При введении фторсиликат-иона  $\sim 6.0 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> в расплав, содержащий GdCl<sub>3</sub>, на вольтамперных кривых появляются волны восстановления ионов кремния при потенциалах –(1,0÷1,5)В (кривая 3, рис. 7). Потенциал восстановления ионов гадолиния на вольфрамовом электроде отрицательнее при отсутствии ионов кремния в расплаве. Разность потенциалов выделения гадолиния и кремния составляет около 700 мВ. Увеличение концентрации фторсиликат-иона в расплаве приводит к сближению потенциалов выделения исследуемых ионов (рис. 7, кривая 3).



**Рис. 7.** Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl, полученные на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении GdCl<sub>3</sub> и фторсиликата калия: 1 – фоновый электролит KCl-NaCl; C(GdCl<sub>3</sub>)×10<sup>-4</sup>, оль/см<sup>3</sup>: 2–2,54; C(K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)×10<sup>-4</sup>, моль/см<sup>3</sup>: 3–7,64. T=973 K. V = 0,2 B/c. S =0,25 см<sup>2</sup>.



**Рис.8.** Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl на вольфрамовом электроде при различных потенциалах возврата, -E, B: 1- 2,9; 2 - 2,6; 3 - 2,4; 4 - 2,2; 5 - 1,9;6-1.75. C(K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) = 7,64×10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>. V = 0,5 В/с. S = 0,25 см<sup>2</sup> T=973K. Электрод сравнения – СУ. (22,05,13 на W)

Полученные результаты по совместному электровосстановлению были взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов гадолиния.

Электросинтез силицидов гадолиния осуществляли в расплавленной смеси *KCl–NaCl–GdCl<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>* при температуре 973К на вольфрамовом

электроде. При выборе концентрационных соотношений  $GdCl_3$  и  $K_2SiF_6$  необходимо принимать во внимание первую стадию электросинтеза, в течение которой идет выделение более электроположительного компонента кремния. Выделение же металлического гадолиния начинается по мере выработки фторсиликата калия. Электросинтез силицидов проводили в потенциостатическом режиме, поскольку именно потенциал определяет ход реакций и определяет природу реакции осаждения.

Продолжительность ведения электролиза существенно влияет на состав катодного осадка и в нашем случае время электролиза составляет 60÷90 минут.

На рис. 9 приведены фотоснимки полученного целевого продукта GdSi<sub>2</sub>.



a)

б)

**Рис. 9.** Фотографический снимок груши (а) и полученный после отмывки порошок (б)

Дифрактограмма силицида гадолиния, осажденного на вольфрамовом электроде представлена на рис. 10а. Как видно из микроизображения (рис. 9б), наряду с крупными кристаллами силицида гадолиния, формирующимися за счет процесса электроосаждения, наблюдаются и тонкоигольчатые кристаллы элементарного кремния.

Таким образом, получена достоверная информация о фазовом составе синтезированных посредством электролиза соединений и показана

возможность прямого электрохимического синтеза сплавов GdSi<sub>2</sub> из галогенидных расплавов.





Рис. 10. Рентгеновская дифрактограмма (а) и электронно-микроскопическое изображение кристаллов силицида гадолиния на вольфрамовом электроде
(б), полученных потенциостатическим электролизом расплава KCl – NaCl – GdCl<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при E = -2,5B относительно CУ электрода. Линия 1 – GdSi<sub>2</sub>.

### Выводы

Установлено, что электровосстановление комплексов SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас.%) на вольфрамовом электроде относительно СУ электрода сравнения включает следующие реакции:

 $Si(IV)+2e^{-}\rightarrow Si(II)$ 

 $Si(II)+2e^{-}\rightarrow Si.$ 

На основе вольт-амперных исследований процесса совместного электровосстановления ионов гадолиния и фторсиликат-ионов показана возможность высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов гадолиния.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов «КБГУ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 2011/54 с кодом 2263.

## Список литературы

- Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Металлургия, 1986 г.
- Самсонов Г.В. Химия силицидов редкоземельных элементов // Успехи химии. Т. 31. Вып. 12. 1962, с. 1478 – 1495
- Si-W (Silicon-Tungsten) S.V. Nagender Naidu, A.M. Sriramamurthy, and P. Rama Rao // in Russian. Published in J. Alloy Phase Diagrams, 5(3), Sep 1989.
- 4. Кузнецов С.В., В.С. Долматов, С.А. Кузнецов Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлориднофторидном расплаве/ Электрохимия, 2009, Т. 45, № 7, с. 797-803