

УДК 54.05754.061

СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА В ХЛОРИДНО-ОКСИДНОМ РАСПЛАВЕ

© 2021 г. Д. О. Чухванцев^{1, *}, Е. С. Филатов^{1, 2}, Н. И. Шуруп¹, Д. А. Роженцев¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: malogorka@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Доказана возможность синтеза порошка гексаборида лантана из хлоридно-оксидного расплава путем электрохимического соосаждения компонентов на инертном катоде. Определены основные температурные, концентрационные и токовые параметры процесса. Рентгеновским анализом определен фазовый состав порошка. Сканирующей электронной микроскопией установлена кубическая морфология и размеры полученного порошка. Гранулометрическим анализом определено распределение размера частиц в объеме.

Ключевые слова: солевой расплав, электролиз, фазовый состав, гексаборид лантана, бориды

DOI: 10.31857/S0002337X21010036

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к боридам редкоземельных металлов (РЗМ) обусловлен уникальным комплексом их свойств. Они характеризуется высокой температурой плавления, химической и термической стабильностью, высокой твердостью. Кроме этого, они обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление, низкий коэффициент линейного расширения в широком температурном диапазоне и способность поглощать тепловые нейтроны [1, 2].

В частности, гексаборид лантана нашел применение в катодах-компенсаторах стационарных плазменных двигателей космических аппаратов [3, 4]. Высокие эмиссионные характеристики гексаборида лантана позволяют использовать его в качестве катодного материала в эмиссионной электронике (электронные микроскопы и микроанализаторы), а также ускорителей заряженных частиц-циклотронов, синхрофазотронов, электронных пушек, в установках для сварки тугоплавких металлов электронным лучом в вакууме, в печах с электронным подогревом [5].

Известные способы получения гексаборидов лантаноидов можно условно разделить на химические и электрохимические, высокотемпературные (>1500°C), среднетемпературные (600–850°C) и низкотемпературные (200–400°C). До-

статочно полный литературный обзор химических высокотемпературных методов синтеза гексаборидов РЗМ до 2013 г. представлен в работе Hasan et al. [6]. Для этих методов синтеза гексаборидов РЗМ необходимы специальные реакторы из дорогой высоколегированной жаропрочной стали с атмосферой защитного газа. Кроме этого, высокотемпературный синтез LnB_6 путем химического восстановления оксидов Ln_2O_3 карбидом бора сопровождается крайне нежелательным загрязнением гексаборида углеродом. Низкотемпературные газофазные и автоклавные методы синтеза часто не позволяют получить строго однофазные порошки гексаборидов [7].

Электрохимический синтез гексаборидов РЗМ в расплавленных солях относится к среднетемпературным. Обзор электрохимических методов синтеза до 2008 г. представлен в работах [7, 8]. Развитие этого метода шло в направлении поиска солевых расплавов – растворителей, хорошо растворимых в воде: от оксидно-фторидных на основе $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ к хлоридным, что позволяет легче и быстрее отмыть порошки гексаборидов от остатков соли.

В частности, в статье Uchida [9] указаны работы по электросинтезу гексаборидов РЗМ, в которых в качестве электролитов-растворителей использовали легкоплавкие и лучше растворимые в воде хлоридные расплавы LiCl-KCl , KCl-NaCl .

Таблица 1. Элементный анализ реактивов

Определяемый элемент	С, ат. %			
	CaCl ₂ *	CaO*	B ₂ O ₃ *	La ₂ O ₃ *
B	—	—	31	—
Ba	0.0002	0.2458	0.0007	0.1052
Ca	36	71	0.0220	—
Cl	63.9324	—	—	—
Cr	—	0.0005	0.0008	0.0005
Cu	—	0.0006	—	0.0005
Fe	0.0005	0.0009	0.0021	0.0007
K	0.0010	0.0028	<0.001	0.0029
Mg	0.0042	0.0011	—	0.0018
Mn	0.0003	—	0.0001	—
Na	0.0261	0.0678	0.0034	0.0778
Ni	0.0007	0.0015	—	0.0019
S	—	—	0.0041	—
Sn	0.0015	0.0021	—	0.0050
Sr	0.0100	0.0415	0.0004	0.0400
Ti	—	—	0.0001	—
Zn	0.0231	0.0353	0.0004	0.0353
Zr	—	—	0.00004	—
La	—	—	—	85

* Пробы.

В таких расплавах добавки оксидов бора и лантаноидов растворяются в очень малых количествах, не достаточных для электросинтеза. Поэтому приходится использовать в качестве исходного сырья намного более дорогие соли бора и лантаноидов, в частности фторид KBF₄ и LnCl₃, реже LnF₃, как это сделано в работах [10–12].

Целью настоящей работы является поиск электролита на основе CaCl₂ для электрохимического способа получения гексаборида лантана (LaB₆) методом совместного электровосстановления бора и лантана из их оксидов, растворенных в расплаве. Хлорид кальция в качестве растворителя выбран из-за достаточно высокой растворимости в нем указанных оксидов в присутствии CaO [13, 14], его отличной растворимости в воде и безвредности для организма человека.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка эксперимента. В экспериментах были использованы предварительно подготовленные реактивы:

хлорид кальция — CaCl₂ (квалификация “ч.”), сушили при 200°C под вакуумом, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C;

оксид бора — B₂O₃ (квалификация “ч. д. а.”), сушили при 200°C под вакуумом, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C;

оксид кальция — CaO (“ч. д. а.”), прокачивали при 600°C под вакуумом;

оксид лантана — La₂O₃ (“ч. д. а.”), прокачивали при 600°C под вакуумом.

Реактивы были аттестованы с помощью химического анализа (табл. 1). До проведения эксперимента подготовленные соли хранились в плотно закрытых банках в инертном боксе. Для опытов была изготовлена электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из корундового тигля (4) емкостью 200 см³ с расплавленной солью (6), графитового анода (2) площадью 40 см² и катода из молибденовой проволоки (1). Для защиты токоподводов катода и анода от окисления использовали корундовые трубки (3), которые во время опыта фиксировались специальными держателями.

Предварительные опыты для определения оптимальных условий синтеза показали, что минимальная плотность тока, при которой начинается образование LaB₆, составляет 0.3 А/см², выход по току в этом случае является минимальным. Оптимальной для этой системы оказалась плотность тока 0.4 А/см².

Проведение эксперимента. Перед проведением эксперимента в корундовый тигель загружали измельченный CaCl₂ с добавками по 5 мас. % порошков CaO и La₂O₃, помещали тигель в печь и разогревали ее до 850°C. После полного расплавления электролита на его поверхность загружали оксид бора, который и после расплавления из-за малой плотности находился на поверхности расплава (рис. 2). В разогретый расплав опускали электроды, как показано на рис. 1, и проводили сначала очистной электролиз для удаления следов влаги с постоянным током плотностью 0.4 А/см² в течение 20 мин, а затем электроосаждение боридов при катодной плотности тока 0.4 А/см² в течение 2 ч. После окончания электролиза катоды извлекали из электролита, катодный осадок отмывали от соли в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали, полученный порошок взвешивали и подвергали различным методам анализа. В среднем получали около 5 г однородного порошка темно-фиолетового цвета (рис. 2) без видимых примесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предполагаемые химические и электрохимические реакции, лежащие в основе синтеза гексаборида лантана. Напряжение разложения жидкого B₂O₃ при 1123 К (850°C), рассчитанное из термодинамических справочных данных [15], равно 1.71 В, а для La₂O₃ — 2.55 В. Разность потенциалов

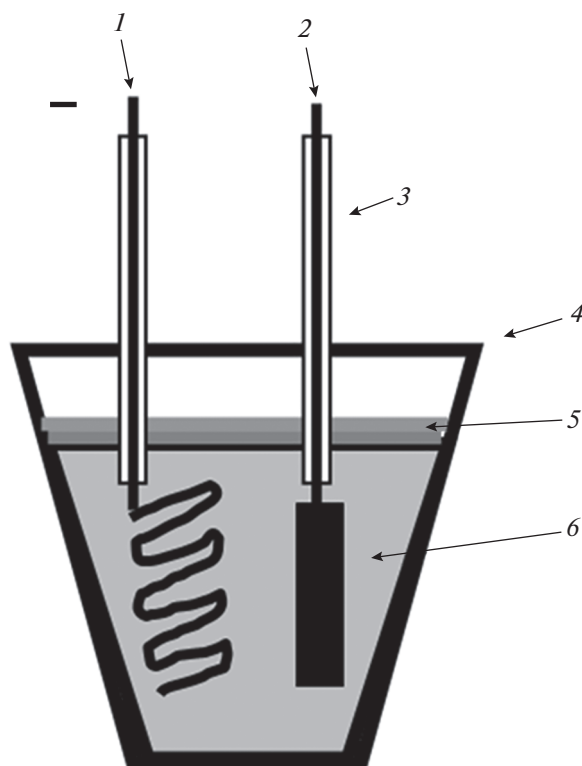


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – молибденовый катод, 2 – графитовый анод, 3 – защитные алундовые чехлы, 4 – корундовый тигель, 5 – оксид бора (B_2O_3), 6 – хлоридно-оксидный расплав.

выделения бора и лантана на инертном катоде из разбавленных растворов оксидов в $CaCl_2$ при допущении идеального поведения растворов равна 0.835 В.

Из законов электрохимической термодинамики следует, что первым на инертном катоде должен выделяться бор при потенциале примерно 1.71 В относительно кислородного электрода сравнения. Далее, по данным Uchida [9], даже при небольшом сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону происходит совместное выделение бора и лантана с образованием гексаборида LaB_6 , и этот потенциал много меньше потенциала выделения чистого лантана из его оксида за счет деполаризации инертного катода при образовании гексаборида. Подобную последовательность электродных процессов мы наблюдали [14] при выделении на катоде гексаборида CaB_6 из расплава на основе $CaCl_2-CaO$. В соответствии с классификацией Барабошкина [15], если потенциалы выделения элементов на катоде различаются более чем на 0.2 В, то процесс образования сплава или соединения происходит в кинетическом режиме и будет необратимым.

Известны [16, 17] соединения моноборатов лантаноидов $Ln_2O_3 \cdot B_2O_3$, их соединения чаще

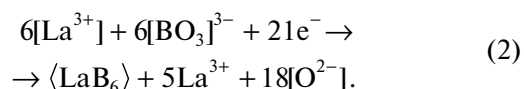


Рис. 2. Фотография полученного порошка гексаборида лантана.

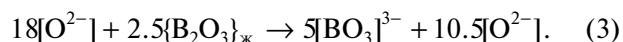
представляют в виде $2[LnBO_3]$, которые растворяются в расплаве $CaCl_2$ с одновременной диссоциацией



Для электроосаждения LnB_6 на катоде потребуются 3 моля метабората $3(Ln_2O_3 \cdot B_2O_3)$, который диссоциирует на ионы $\rightarrow 6[Ln^{3+}] + 6[BO_3]^{3-}$. Тогда брутто-реакцию катодного электроосаждения LaB_6 можно представить следующей схемой:

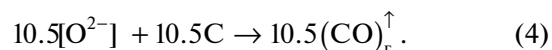


Далее продукт реакции $[O^{2-}]$ вступает в реакцию взаимодействия с расплавленным $\{B_2O_3\}_ж$ на поверхности расплава $CaCl_2$



Таким образом, в расплав поступают новые порции ионов $[BO_3]^{3-}$ для электролиза.

Оставшиеся ионы $[O^{2-}]$ из реакции (3) разряжаются на графитовом аноде



Из изложенного следует, что постоянное присутствие $\{B_2O_3\}_ж$ на поверхности расплава $CaCl_2$ необходимо для непрерывного процесса получения LaB_6 электролизом.

Атгестация полученного порошка. Выход по току, рассчитанный по формуле (5), составил 86.3%:

$$B_m = \frac{m_f n F}{M I \tau} \times 100\%, \quad (5)$$

где $n = 21$ – число электронов, участвующих в электродном процессе; $M = 203.7660$ – молярная масса, г/моль; $F = 26.8$ – число Фарадея, А ч; $m_f = 5$ – масса фактически осажденного ма-

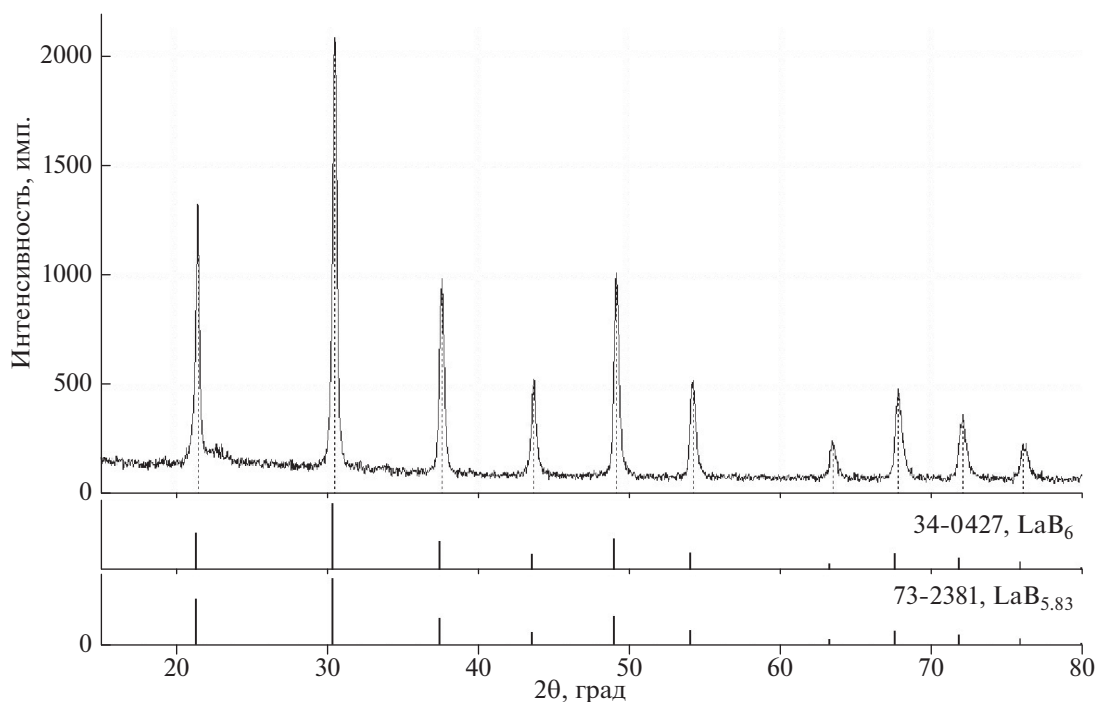


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма катодного осадка порошка LaB_6 .

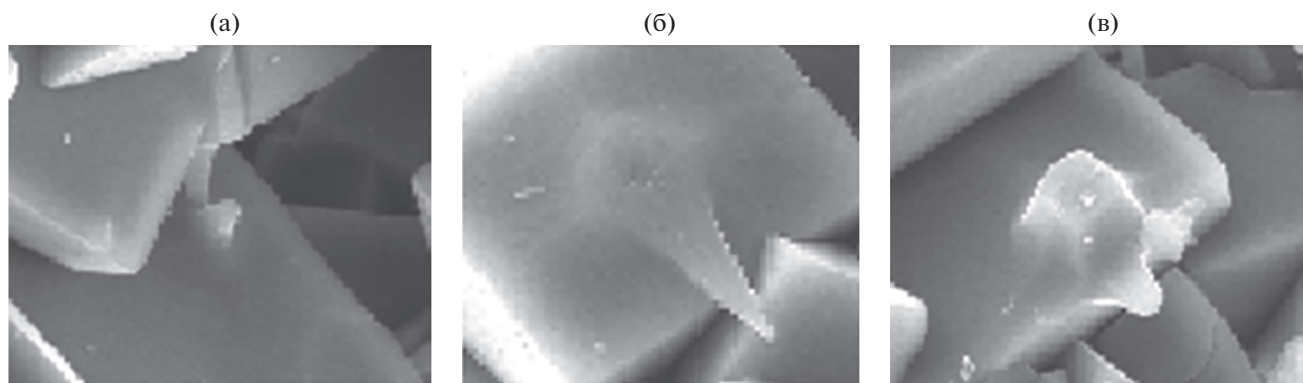


Рис. 4. Процесс зародышеобразования кристаллов гексаборида лантана: а – зародыш конусообразной формы, б – образование ребер направления, в – образование правильно ограненного кристалла.

териала, г; $\tau = 2$ – время проведения опыта, ч; $I = 8$ – сила тока, А.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2200 методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2 (излучение медное, кремниевый монохроматор, $2\theta - 15^\circ-800^\circ$, ширина щелей – 1 и 0.25 мм). Результаты анализа показали (рис. 3), что соотношение интенсивностей полностью совпало с данными PDF-2 для LaB_6 . На дифрактограмме порошка дублет линий разрешается даже при малых углах 2θ , т.е. состав однородный.

По результатам химического анализа полученного порошка (табл. 2) видно, что содержание бора и лантана приблизительно равно стехиометриче-

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученного порошка гексаборида лантана

Элемент	Содержание, ат. %
B	85.9
Ca	0.062
Fe	0.028
La	14
Al	0.01

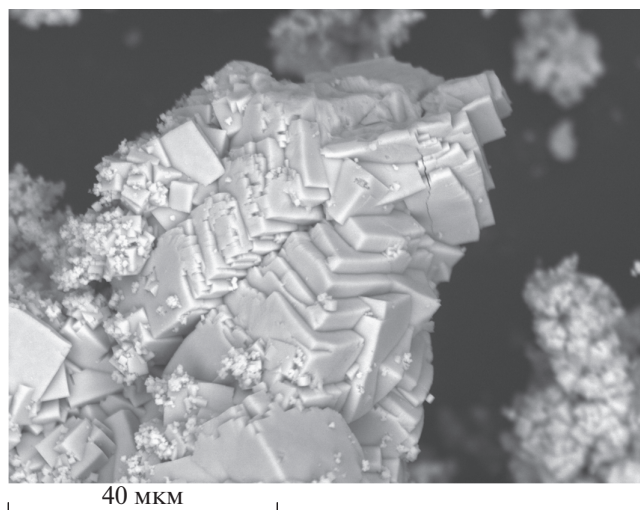


Рис. 5. Микрофотография полученного порошка LaB_6 (РЭМ).

ской формуле LaB_6 . При этом присутствие таких примесей, как алюминий и железо, объясняется тем, что эксперимент проводился в корундовом тигле, в котором присутствуют эти примеси.

Микроскопический анализ (рис. 5 и 6) показал, что динамика зарождения агломератов в основном происходит эпитаксиально, видны кристаллы, сросшиеся по плоскостям спайности (двойниковая ориентация). На гранях зарождаются кристаллы, имеющие как такую же ориентацию, так и отличающуюся, но кристаллографически связанную. При этом соединение отдельных кристаллов по спайности не является прочным, поскольку наблюдается дробление агломератов в ходе ультразвуковой обработки. Установлено, что зародышеобразование протекает по различным механиз-

мам, когда форма образующегося кристалла может быть правильной (ограниченной) и неправильной – в виде конусов.

На боковых поверхностях зародышей, исходно имеющих конусообразную форму, образуются ребра направления, которые кристаллографически связаны с подложкой. Этот процесс в итоге приводит к формированию кубически ограниченного кристалла. На рис. 4 показаны стадии трансформации конусообразного зародыша. Нельзя исключить, что все кристаллы образуются именно по вышеописанному многостадийному механизму.

На рис. 5 видно, что грани неровные, несовершенные, ширина всего агломерата около 50 мкм.

Гранулометрический анализ (рис. 6) показал, что размер полученного порошка находится в интервале от 2 мкм до 1 мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы недостатки существующих способов синтеза гексаборида лантана и предложен новый сравнительно дешевый хлоридно-оксидный электролит, отличающийся отсутствием коррозионно-активных фторидных компонентов.

Выбраны оптимальные параметры по температуре, составу электролита и плотности тока.

Экспериментально показана возможность синтеза гексаборида лантана путем непрерывного первичного электровосстановления на инертной подложке из хлоридно-оксидного расплава.

Элементный анализ показал, что чистота порошка составляет ~99.9 ат. % по LaB_6 .

Показано, что полученные частицы имеют правильную кубическую морфологию.

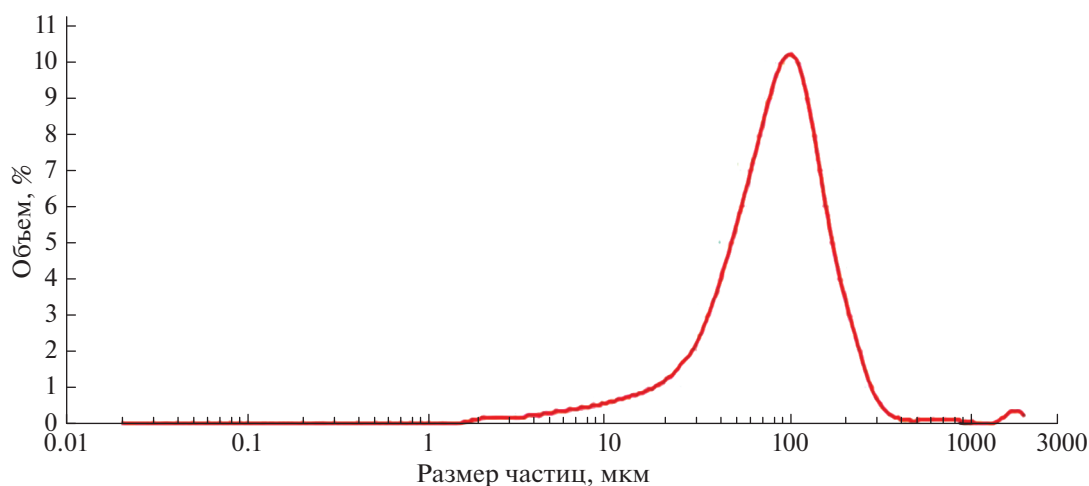


Рис. 6. Результаты гранулометрического анализа полученного порошка гесаборида лантана.

Основная часть полученного после отмывки гексаборида лантана имеет размеры от 10 до 300 мкм.

Предложен механизм формирования гексаборидов из хлоридно-оксидного расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Segawa K., Tomita A., Iwashita K., Kasaya M., Suzuki T., Kunii S.* Electronic and Magnetic Properties of Heavy Rare-Earth Hexaboride Single Crystals // *J. Magn. Mater.* 1992. V. 104. № 2. P. 1233–1234. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90563-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90563-4)
2. *Perkins C.L., Trenary M.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Initial Oxygen Adsorption Sites on the LaB_6 Surface // *Surf. Sci.* 1999. V. 423. № 1. P. 222–228. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00936-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00936-4)
3. *Chen C.-M., Zhou W.-C., Zhang L.-T.* Oriented Structure and Crystallography of Directionally Solidified $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Eutectic // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 1. P. 237–240. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02323.x>
4. *Taran A., Voronovich D., Plankovskyy S., Paderno V., Filipov V.* Review of LaB_6 , Re-W Dispenser, and $\text{BaHfO}_3\text{-W}$ Cathode Development // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2009. V. 56. № 5. P. 812–817. <https://doi.org/10.1109/TED.2009.2015615>
5. *Goebel D., Chu E.* High-Current Lanthanum Hexaboride Hollow Cathode for High-Power Hall Thrusters // *J. Propul. Power.* 2013. V. 30. № 1. P. 35–40. <https://doi.org/10.2514/1.B34870>
6. *Hasan M., Sugo H., Kisi E.* Low Temperature Carbothermal and Boron Carbide Reduction Synthesis of LaB_6 // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 578. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.008>
7. *Wang L., Xu L., Ju Z., Qian Y.* A Versatile Route for the Convenient Synthesis of Rare Earth and Alkaline Earth Hexaborides in Mild Temperatures // *CrystEngComm.* 2010. № 12. P. 3923–3928.
8. *Kamaludeen M., Selvaray I., Visuvasan A., Jayavel R.* LaB_6 Crystals from Fused Salt Electrolysis // *J. Mater. Chem.* 1998. № 8. P. 2205–2207. <https://doi.org/10.1039/A802895H>
9. *Uchida K.* Cathodic Behavior in the Electrodeposition of LaB_6 // *Surf. Technol.* 1978. V. 7. № 2. P. 137–143. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(78\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0376-4583(78)90006-7)
10. *Bukatova, G., Kuznetsov S.* Electrosynthesis of Gadolinium Hexaboride Nanotubes // *J. Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. № 6. P. 637–641. <https://doi.org/10.1016/j.jelecom.2005.04.003>
11. *Bukatova G., Kuznetsov S., Gaune-Escard M.* Electrochemical Synthesis of Rare-Earth Metal (Eu, Nd) Borides in Molten Salts // *Russ. J. Electrochem.* 2007. V. 43. № 8. P. 929–935. <https://doi.org/10.1134/S1023193507080113>
12. *Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M.* Electrochemical Synthesis of CeB_6 Nanotubes // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2014. № 2. P. 57–62. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.210010>
13. *Chernov Ya., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N.* Synthesis of Calcium Hexaboride by Electrolysis of Molten Salt // *Metall. Mater. Trans. B.* 2019. V. 50. № 4. P. 1745–1751. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
14. *Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Закирьянова И.Д., Каримов К.Р., Антонов Б.Д.* Взаимодействие в системе $\text{CaCl}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ в расплавленном состоянии // *Расплавы.* 2015. № 6. С. 58–66.
15. *Барaboшкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
16. *Alper A.M.* Theory, Principles, and Techniques of Phase Diagrams // N. Y.; L.: Academ. Press, 1970. 280 p.
17. *Галахов Ф.Я.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. М.: Наука, 1985. 284 с.