

УДК 54.544.6.018

## СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ХРОМА И БОРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2020 г. Х. Б. Кушхов<sup>а</sup>, М. Адамокова<sup>а</sup>, О. Б. Ашинова<sup>а, \*</sup>, Р. Х. Карацуква<sup>а</sup><sup>а</sup>ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
Нальчик, Россия

\*e-mail: oksanaashinova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2019 г.

После доработки 20.05.2019 г.

Принята к публикации 02.06.2019 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс электровосстановления кислородсодержащих ионов хрома  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и их совместное электровосстановление с фторборат-ионом  $\text{BF}_4^-$  в эквимольном расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  при температуре 1073 К. Показано, что электровосстановление  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  происходит в две стадии с образованием на первой стадии оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . На второй стадии также осаждается  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в случае электровосстановления  $\text{CrO}_4^{2-}$  и смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и металлического хрома в случае электровосстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Установлено, что фторборат-ион на фоне эквимольного расплава  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  может взаимодействовать с ионом  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с образованием оксифторидных комплексов хрома  $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$  и бора  $\text{BOF}_2^-$ ,  $\text{BOF}$ . Совместным электровосстановлением оксифторидных комплексов хрома и бора показана возможность осуществление электрохимического синтеза фаз боридов хрома в галогенидно-оксидном расплаве.

*Ключевые слова:* вольтамперометрия, галогенидно-оксидные расплавы, электровосстановление, хромат- и бихромат-ионы, оксид-фторидные комплексы хрома и бора, электрохимический синтез, бориды хрома

DOI: 10.31857/S0235010619060094

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения металлов с бором — бориды представляют важный и обширный класс неорганических соединений, отличающиеся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также металлоподобностью, выражающейся в их высоких электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, в специфической электронной структуре [1, 2].

В частности, бориды хрома, благодаря своим свойствам твердости и износостойкости, жаропрочности и химической инертности, достаточно востребованы в современной технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов [3–6].

Из справочных данных [1] следует, что хром образует с бором ряд соединений — бориды состава  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}_4$ .

Основными методами получения боридов хрома является прямой синтез из элементов в виде спрессованных таблеток в диапазоне температур 1150–1350°C в атмосфере водорода или аргона [7] магниоборотермический метод. Чистота боридов хрома при этом не выше 97%.

Впервые возможность получения боридов хрома электролизом ионных расплавов показана в работах [8, 10]. Бориды хрома получены последовательным изменением содержания оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в расплаве, состоящем из  $\text{CaV}_4\text{O}_7$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaF}_2$ . Позднее в работе [11] упоминается получение боридов хрома состава  $\text{Cr}_x\text{B}_y$  электролизом расплава  $\text{KCl-KF-Cr}_2\text{O}_3-\text{KBF}_4$  при температурах 1023–1073 К и напряжении на ванне 5.0–6.013 В. Электрохимический синтез боридов хрома осуществляли в хлоридно-криолитном расплаве  $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$ , содержащим хромат натрия и оксид бора [12]. В зависимости от состава и параметров электролиза на катоде осаждались индивидуальные фазы  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{CrV}_4$  так и их смеси в различном соотношении. Оптимизацию процесса синтеза авторы [12] сводили к определению режимов получения однофазного тетраборида хрома  $\text{CrV}_4$ . Возможность получения боридов тугоплавких металлов, в том числе боридов хрома, электролизом расплавов показана также в работе [13].

Необходимо отметить, что бориды хрома полученные в работе [11], были в значительной степени загрязнены бором, карбидом бора, графитом.

Недостатком работ [9–12], по нашему мнению, является неудачный выбор электролита, т.к. вследствие обменных реакций в расплаве происходит его постепенное переобразование в вязкий тугоплавкий расплав с прогрессивно замедляющейся диффузией ионов хрома и бора. Кроме того, эти электролиты плохо растворимы в воде и получение чистого целевого продукта боридов хрома весьма проблематична.

Цель настоящей работы – исследование возможности совместного электровосстановления ионов бора и хрома и реализация процесса электрохимического синтеза боридов хрома.

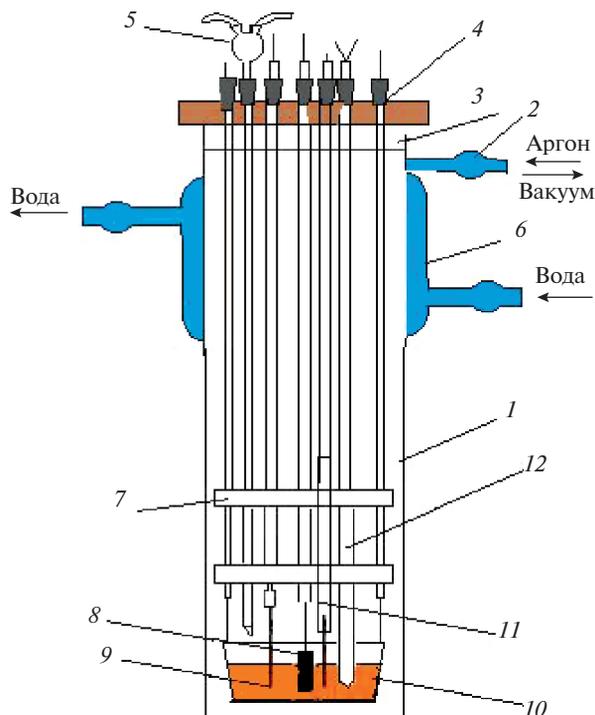
## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Совместное электровосстановление ионов хрома и бора изучали на фоне эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. В качестве источника хрома использовали хромат- и бихромат калия. Источником ионов бора использовали фторборат калия. Используемые в качестве фонового электролита хлориды калия и натрия марки о. с. ч. сушили в вакуумном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч. Затем переплавляли в платиновом тигле. Хромат, бихромат калия, фторборат калия марки х. ч. сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе марки LabStar.

Для создания рабочей температуры 823–1023 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом, в которой являлись силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН-ТРМ-1, используя хромель-алюмелевую термопару. Использование различных термоизоляционных материалов в изготовлении печи позволило достичь точность поддержания температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Вольтамперные измерения и электролиз проводили в кварцевой герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона (рис. 1).

В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. В качестве индикаторного электрода использовали платиновую проволоку  $d = 0.5\text{--}1.0$  мм, глубина погружения 1.0–1.5 см. в качестве электрода сравнения применяли платиновую пластинку или проволоку  $d = 0.5$  мм закрученную в спираль для увеличения площади поверхности электрода. Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохими-



**Рис. 1.** Схема высокотемпературной кварцевой электрохимической ячейки: 1 – кварцевый стакан; 2 – штуцер для вакуумирования ячейки; 3 – фторопластовая втулка; 4 – пробки из вакуумной резины; 5 – загрузочное устройство; 6 – рубашка охлаждения; 7 – серпентиновые шайбы; 8 – электрод сравнения; 9 – рабочий электрод; 10 – токоподводы к аноду; 11 – накопительный вольфрамовый катод; 12 – термопара.

ческий комплекс Autolab Nova 2013 согласованного с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для электролиза применялся источник тока БП-5А.

Для определения фазового, химического, гранулометрического состава катодных осадков использовались рентгенофазовый анализ на дифрактометре D2 Phaser, рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС GV, лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analysette-22 NanoTec plus.

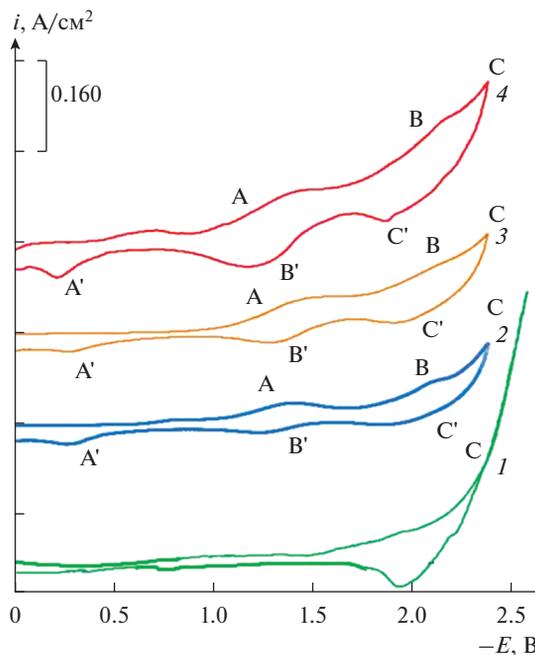
Электроосаждение бориды хрома проводили в потенцио- и гальваностатическом режимах. После окончания электролиза катодный осадок отмывали в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали и взвешивали порошок бориды хрома.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### *Исследование электровосстановления хромат и бихромат-ионов в эквимольном расплаве KCl–NaCl*

Вольтамперные зависимости электровосстановления хромат-иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  на платиновом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при добавлении в расплав хлоридов натрия и калия, хромата калия концентрацией порядка  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> и более, на циклических вольтам-

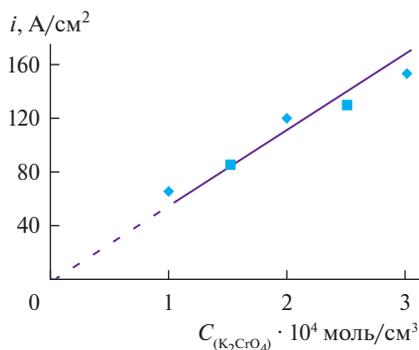


**Рис. 2.** Вольтамперные зависимости расплава  $\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{CrO}_4$ , полученные при последовательном добавлении хромата калия  $\text{C}_{\text{K}_2\text{CrO}_4} \cdot 10^4$  моль/см<sup>3</sup>: 1 – фоновый электролит  $\text{KCl-NaCl}$ ; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0;  $T = 1023$  К,  $V = 0.1$  В/с. Электрод сравнения – платино-кислородный.

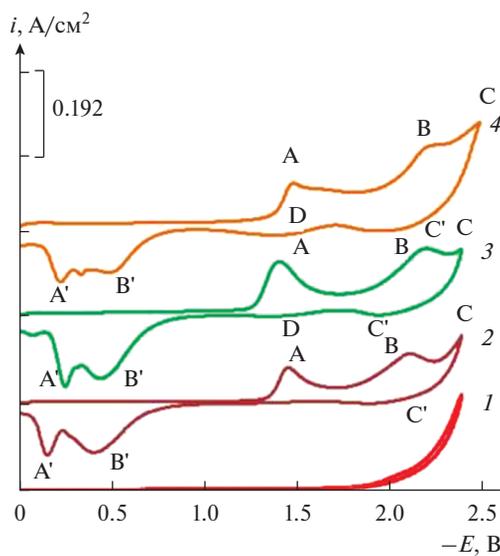
перных зависимостях до волны восстановления катионов фонового электролита (волна С) появляются две волны восстановления ионов хрома при потенциалах:  $-(1.4-1.45)$  В (волна А) и  $-(2.1-2.35)$  В (волна В). На анодной ветви также наблюдается три волны электроокисления продуктов катодного цикла: волна С' (электроокисление щелочных металлов), волны А' и В' (электроокисления продуктов катодного цикла). Как видно из рисунка, потенциалы катодных волн (А и В) и анодных (А' и В') сильно различаются по потенциалам. Высоты волн, как первой (волна А) так и второй (волна В), линейно возрастают с увеличением концентрации хромата калия в расплаве (рис. 3).

Аналогично, нами изучено электровосстановления бихромат-иона в эквимольном расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  при 1023 К. При добавлении бихромат-иона в эквимольный расплав  $\text{KCl-NaCl}$  происходит появление в катодном цикле циклической вольтамперограммы также трех хорошо воспроизводимых волн: первая (волна А) при потенциалах:  $-(1.4-1.5)$  В,  $-(1.9-2.1)$  В – вторая (волна В) и  $-(2.3-2.4)$  В – третья (волна С) (рис. 4).

Отличительная особенность анодного цикла циклической вольтамперограммы (кривая 2) состоит в том, что в областях потенциалов катодных волн на анодном цикле не наблюдаются волны анодного растворения продуктов катодного цикла. Волны анодного растворения наблюдаются в значительно более положительной области потенциалов, положительнее  $-0.5$  В (волны А' и В'). Как видно из рис. 4, при возрастании концентрации бихромат-ионов в расплаве происходит рост первой и второй катодных волн восстановления бихромат-ионов. Можно также заметить, что имеет место небольшое смещение волны в область положительных потенциалов. Причиной может служить изменение потенциала электрода сравнения при повышении концентрации бихромат-ионов, приводящие к изменению концентрации ионов кислорода в



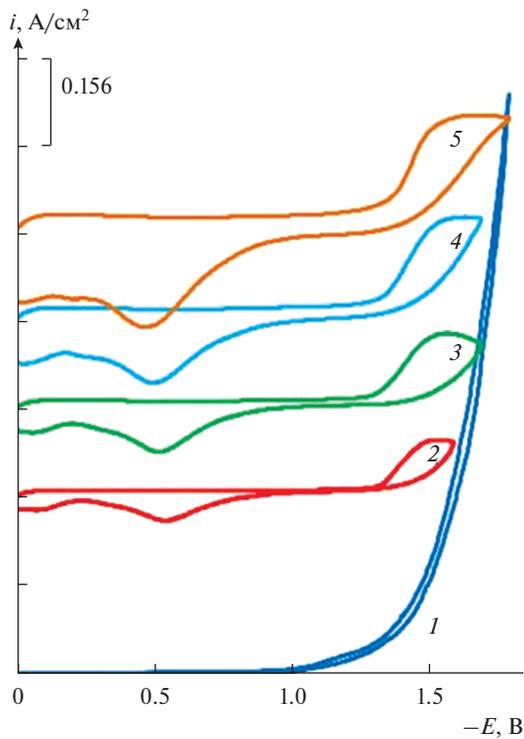
**Рис. 3.** Зависимость плотности тока первого катодного пика электровосстановления хромат иона от концентрации в расплаве  $KCl-NaCl$  (1 : 1)– $K_2CrO_4$  на платиновом катоде.  $V = 0.1$  В/с,  $T = 1023$  К.



**Рис. 4.** Вольтамперные зависимости расплава  $KCl-NaCl$  (1 : 1)– $K_2Cr_2O_7$  полученные при последовательном добавлении бихромата калия  $C_{K_2Cr_2O_7} \cdot 10^4$  моль/см³): 1 – фоновый электролит  $KCl-NaCl$  (1 : 1); 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5. Электрод сравнения – платино-кислородный.

расплаве. При концентрациях бихромат ионов больше  $1 \cdot 10^4$  моль/см³ на анодной ветви при потенциалах  $-(1.5-1.6)$  В появляется небольшая волна D. По-видимому, появление этой волны связано с растворением металлического хрома, содержащегося в небольшом количестве в катодном осадке выделяющийся на второй волне В.

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы при разных скоростях поляризации от 0.1 до 1.0 В/с для первой волны А восстановления бихромат-ионов. С увеличением скорости поляризации происходит рост высоты волны восстановления и ее смещение в относительную область потенциалов. Из рис. 5 также видно су-



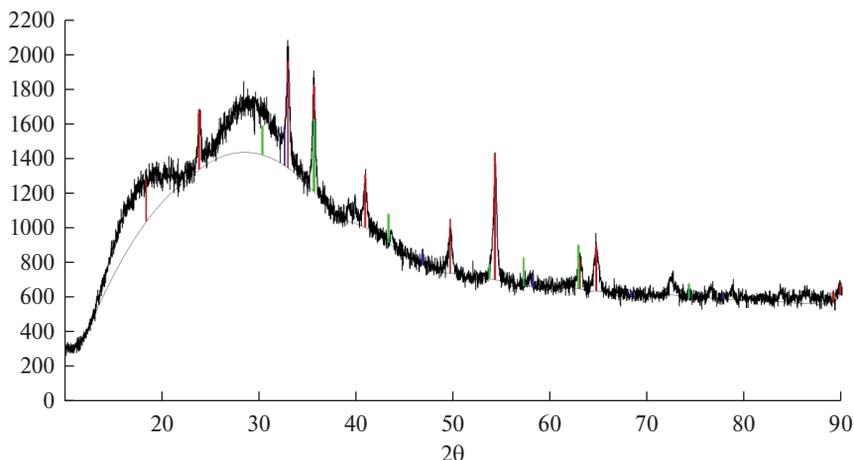
**Рис. 5.** Вольтамперные зависимости расплава  $\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , полученные при последовательном увеличении скорости развертки потенциала: 1 – фоновая кривая  $\text{KCl-NaCl (1 : 1)}$ , скорость поляризации: 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.5; 5 – 1.5 В/с;  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1 \cdot 10^4$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 1023$  К. Электрод сравнения – платино-кислородный.

щественное ( $\sim 1.0$  В) различие в потенциалах пиков катодной волны восстановления и волны окисления продукта катодного цикла. Столь большое различие в потенциалах волн на циклической вольтамперной зависимости может свидетельствовать о необратимости электродного процесса протекающего на первой волне электровосстановления бихромат-ионов.

Объяснение природы электродных реакций, протекающих при электровосстановлении хромат- и бихромат-ионов и установлении форм электрохимически активных частиц, участвующих в этих процессах, возможно на основе кислотно-основных равновесий, имеющих место в эквимольном расплаве, содержащем хромат и бихромат-ионы. Как было установлено Ю.К. Делемарским, В.И. Шаповалом, О.Г. Циклаури [14, 15] в хлоридном расплаве  $\text{KCl-NaCl}$ , содержащем хромат-ион имеет место кислотно-основное равновесие



Поэтому в эквимольном расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$  будут содержаться ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , равновесные концентрации этих ионов будут определяться константой устойчивости  $\text{CrO}_4^{2-}$  по реакции (1). Потенциостатический электролиз расплава

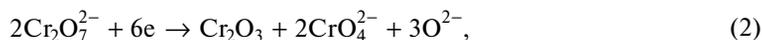


**Рис. 6.** Результаты РФА катодного осадка, полученного электролизом расплава  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$  при потенциале  $-1.40$  В относительно платино-кислородного электрода сравнения.  $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 1023$  К.

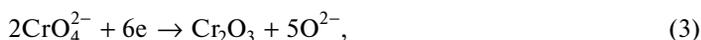
$\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{CrO}_4$  ( $2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) при потенциалах первой и второй волн при температуре 1023 К дает один продукт  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 6). Потенциостатический электролиз расплава  $\text{KCl-NaCl (1 : 1)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) при потенциалах первой волны восстановления дает продукт, также состоящий из оксида хрома, а при потенциалах второй волны восстановления дает продукт состоящий из смеси оксидов хрома и металлического хрома (рис. 7).

На основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей расплавов  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и кислотно-основных равновесий, реализуемых в этих расплавленных системах можно предположить следующие механизмы электровосстановления хромат и бихромат-ионов.

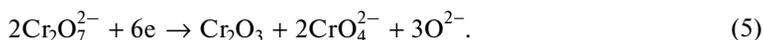
На первой волне в расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$ :



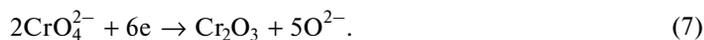
на второй волне в расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{CrO}_4$ :

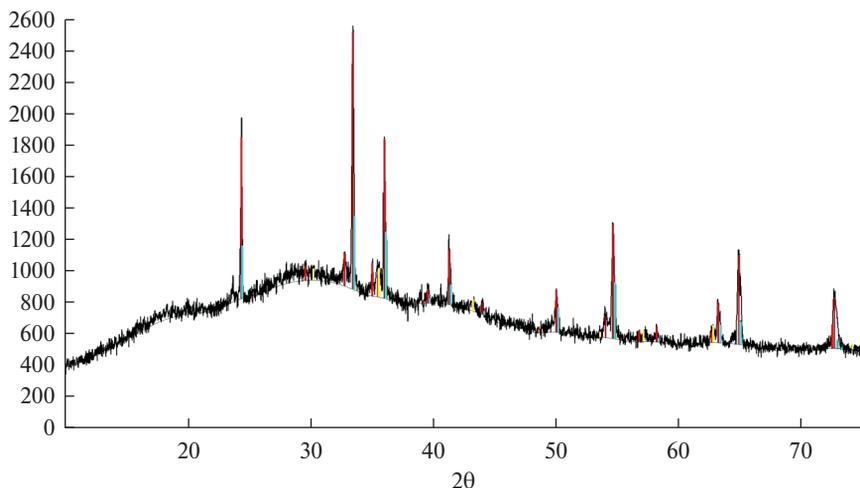


На первой волне в расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



На второй волне в расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

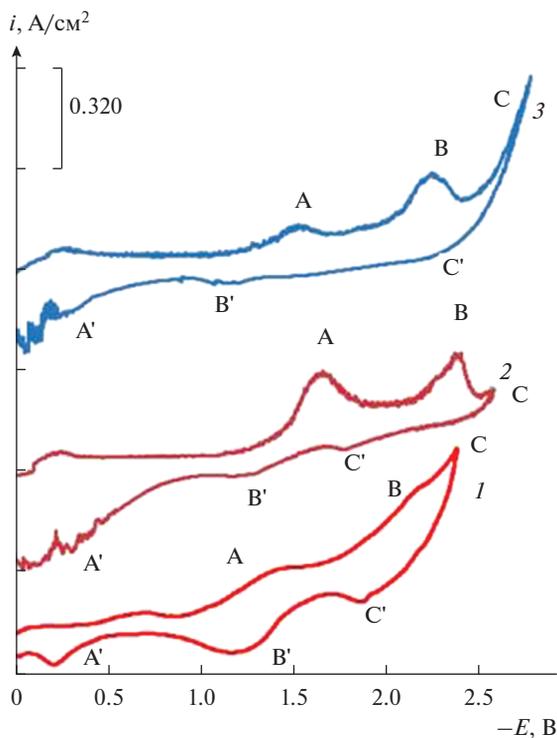




**Рис. 7.** Результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при потенциале  $-2.10$  В относительно платино-кислородного электрода сравнения.  $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 1023$  К.

*Совместное электровосстановления ионов хрома и бора  
в эквимольном расплаве  $\text{KCl-NaCl}$*

Выше приведенные экспериментальные данные по электровосстановлению кислородсодержащих ионов хрома ( $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) свидетельствует о том, что процесс электровосстановления ионов хрома осуществляется в две стадии. На второй стадии электровосстановления бихромат-иона протекающая при потенциалах близких к потенциалам разложения эквимольной расплавленной смеси хлоридов щелочных металлов возможно выделение металлического хрома. Для электрохимического получения боридов хрома необходимо иметь представление о механизме совместного электровыделения этих элементов из эквимольного расплава  $\text{KCl-NaCl}$ . В связи с этим, нами были проведены исследования по изучению процесса совместного электровосстановления ионов хрома с фтор-борат-ионами на платиновом электроде в хлоридном расплаве. Эксперименты по изучению процесса совместного электровосстановления бихромат-ионов и тетраборат-ионов проводили следующим образом. В начале в фоновый электролит  $\text{KCl-NaCl}$  (1 : 1) добавляли дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  получили вольтамперные зависимости электровосстановления ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Затем в расплав  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  добавляли  $\text{KBF}_4$  и получали вольтамперные в зависимости от совместного электровосстановления ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{BF}_4^-$ . Результаты вольтамперометрических измерений совместного электровосстановления ионов бора и дихромат-ионов на платиновом электроде в эквимольном расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  представлены на рис. 8. Как видно, из рисунка (кривая 2) при добавлении  $\text{KBF}_4$  происходит возрастание и смещение первой (волна А) и второй (волна В) волны электровосстановления бихромат-ионов в область более отрицательных потенциалов. По-видимому, смещение потенциалов в отрицательную область связано с изменением потенциала электрода сравнения при введении в расплав фторбората калия. Волны восстановления бихромат-ионов становятся более выраженными, на них появляются диффузионные пики.



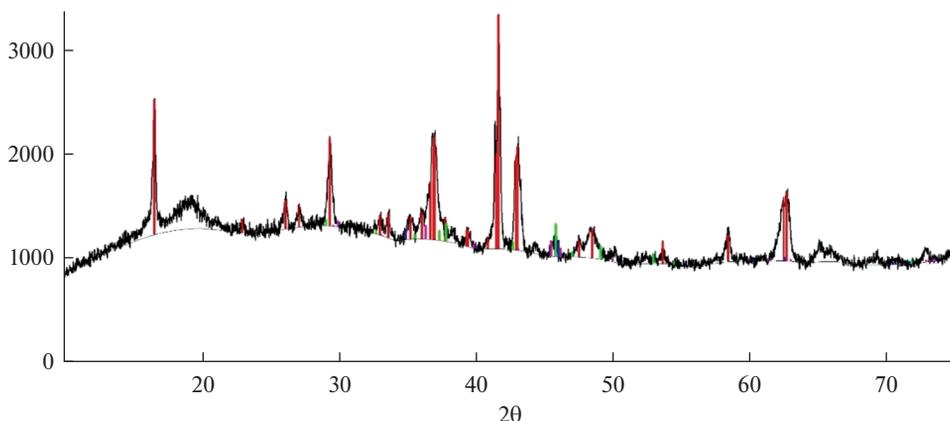
**Рис. 8.** Вольтамперные зависимости расплава  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-KBF}_4$  полученные на платиновом электроде относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения при последовательном добавлении бихромата калия 1 –  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>; 2 –  $C_{\text{KBF}_4} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>; 3 –  $C_{\text{KBF}_4} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>;  $T = 1023$  К,  $V = 0.1$  В/с.

При увеличении концентрации фторбората калия высота первой волны А уменьшается, а вторая волна В растет. В анодном цикле циклической вольтамперограммы с добавлением  $\text{KBF}_4$  высоты волн А и В анодного растворения уменьшаются (кривая 2), а при увеличении концентрации  $\text{KBF}_4$  волна В вообще исчезает (кривая 3). Растворение продукта катодного цикла происходит при потенциалах положительнее  $-0.5$  В, хотя при потенциалах  $-1.1$ – $-1.0$  В имеется очень слабо выраженная волна В'.

Изменение вольтамперных зависимостей электровосстановления бихромат-ионов при введении фторборат ионов можно объяснить на основе кислотно-основных взаимодействий в расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{-KBF}_4$ . Бихромат-ион может взаимодействовать с ионом  $\text{KBF}_4^-$  по следующей реакции

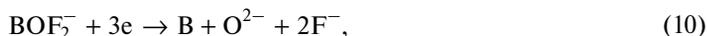
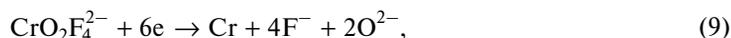


Фторборат-ион играет роль не только источника бора, но и является акцептором ионов  $\text{O}^{2-}$  для образования оксифторидных комплексов хрома  $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$  и бора  $\text{VOF}_2^-$ ,  $\text{VOF}$ .



**Рис. 9.** Рентгенограмма катодного продукта, полученного при совместном электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$ , при  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $E = -2.7 \text{ В}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3.0 \text{ мол. \%}$ ,  $C_{\text{KBF}_4} = 3.0 \text{ мол. \%}$ .

Электрохимические реакции, которые протекают на катоде, можно записать следующим образом



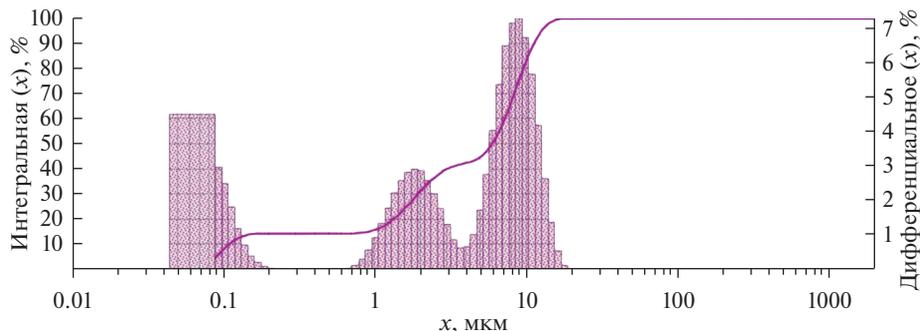
на аноде:



Поскольку потенциалы восстановления оксифторидных комплексов хрома и бора существенно различаются (более 0.7 В), следовательно, синтез боридов хрома возможен в кинетическом режиме. Для подтверждения возможности получения боридов хрома в галогенидно-оксидном расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$  нами проведен потенциостатический электролиз при потенциалах завершения второй волны восстановления. Концентрация бихромата калия и фторбората калия в расплаве изменялись в интервале 1.0–5.0 мол. %. Потенциал электролиза составлял 2.5–2.7 В относительно платино-кислородного электрода. Для накопительного электролиза в качестве катода применяли вольфрамовую проволоку диаметром 3.0 мм. Как показали проведенные электролизы материал катода платина или вольфрам не влияет на состав катодного продукта. Анодным и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. Температура электролиза 1023 К. Потенциостатический электролиз продолжительностью 1.0 ч приводит к образованию на катоде металло-солевого осадка в виде “груши”. По окончании электролиза катодный осадок отмывали от электролитов в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали при температуре 150°C.

Полученные порошки катодных осадков подвергнуты рентгенофазовому анализу на порошком дифрактометре D2 PHASER. Результаты анализа представлены на рис. 9.

Результаты РФА подтверждают, что катодный осадок состоит из смеси фаз боридов хрома  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}_3$ .



**Рис. 10.** Гранулометрический анализ катодного продукта, полученного при электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-KBF}_4$ , при  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $E = -2.7 \text{ В}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3.0 \text{ мол. \%}$ ,  $C_{\text{KBF}_4} = 3.0 \text{ мол. \%}$ . Катод – вольфрамовая проволока, анод – графитовый тигель.

Исследование гранулометрического состава катодных осадков на лазерном анализаторе размера частиц показал, что синтезированные порошки боридных фаз хрома состоят из трех фракций: первая – 35–200 нм; вторая – 0.7–4.0 мкм; третья – 4.0–20 мкм (рис. 10).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что электровосстановление ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в эквимольном расплаве  $\text{NaCl-KCl}$  происходит в две стадии с образованием на первой стадии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . На второй стадии также осаждается  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в случае электровосстановления  $\text{CrO}_4^{2-}$  и смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и металлического хрома в случае электровосстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

2. Установлено, что фторборат-ион на фоне эквимольного расплава  $\text{NaCl-KCl}$  может взаимодействовать с ионом  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с образованием оксифторидных комплексов хрома  $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$  и бора  $\text{BOF}_2^-$ ,  $\text{BOF}$ . Показано, что совместным электровосстановлением оксифторидных комплексов хрома и бора возможно осуществление электрохимического синтеза в кинетическом режиме фаз боридов хрома.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М. Атомиздат, 1975.
2. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев, изд. АН УССР, 1960.
3. Kiessling R. The binary system chromium-boron. I phase analysis and structure of the zeta-andtheta-phases // *Acta Chem Scand.* 1949. 3. P. 595–602
4. Серебрякова Т.И., Неров В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М. Металлургия, 1991.
5. Серебрякова Т.И., Самсонов Г.В. Исследование условий получения боридов хрома // *Журнал прикладной химии.* 1967. 60. № 1. С. 3–8.
6. Серебрякова Т.И., Конвенская Б.А. Физические свойства боридных фаз хрома // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1966. 2. № 12. С. 2134–2138.
7. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я. Химия боридов // *Успехи химии.* 1956. 25. № 2. С. 190–241.
8. Эпельбаум В.А., Севастьянов Н.Г., Гуревич М.А., Ормонт Б.Ф., Жданов Г.С. О фазах, образующихся в системе  $\text{Cr-B}$  // *ЖНХ.* 1958. 3. № 11. С. 254–255.

9. Andrieux M.L. Su la preparation et les propriety des borides de columbium // Comptes rendus Acad. Sci.Paris. 1927. **184**. P. 91–92.
10. Andrieux L., Marion S. Preparation des borides de chrome par electrolysis ingle // Comptes rendus Acad. Sci.Paris. 1953. **236**. P. 805–809.
11. Miller G. Electrolytic Production of Boron // J. Electrochem. Soc. 1959. **106**. № 9. P. 815–818.
12. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Электролитические порошки силицидов и боридов хрома // Порошковая металлургия. 1994. № 1. С. 11–15.
13. Kaptay G., Kuznetsov S.A. High-temperature electrochemical syntheses of borides from ionic melts // Plasmas and Ions. 1999. № 2. P. 45–56.
14. Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Циклаури О.Г. Изучение кинетики электровосстановления хроматов в расплаве NaCl–KCl // Укр. хим. журн. 1974. **40**. № 9. С. 941–945.
15. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Циклаури О.Г., Василенко В.А. Потенциометрическое изучение кислотно-основных реакций по Люксу в расплавленной эвтектике хлоридов калия и натрия // Укр. хим. журн. 1974. **40**. № 1. С. 8–13.

### JOINT ELECTRO-RECOVERY OF CHROME AND BORON IONS AND ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDES IN HALOGENIDE OXIDE MELTS

**Kh. B. Kushkhov<sup>1</sup>, M. N. Adamokova<sup>1</sup>, O. B. Ashinova<sup>1</sup>, R. Kh. Karatsukova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova”, Nalchik, Russia*

By the method of a cyclic voltammetry the process of electroreduction of oxygen-containing ions of chrome  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and processes of their joint electroreduction with fluorborat-ion  $\text{BF}_4^-$  in equimolar KCl–NaCl melt at temperature 1073 K were studied. It is shown that the electroreduction of  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions occurs in two stages with formation of chrome oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at the first stage. At the second stage in a case of electroreduction of  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  forms and a mix  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and metal chrome forms in a case of electroreduction of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions. It is established that the fluorborat-ion in the equimolar KCl–NaCl background melt can interact with chrome ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  with formation of oxyfluoride chrome complexes, and boron complexes  $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ ,  $\text{BOF}_2^-$ , BOF. The possibility of electrochemical synthesis of chrome boride phases in halide-oxide melts by the method of joint electroreduction of oxyfluoride complexes of chrome and boron complexes is showed.

*Keywords:* voltammetry, halide-oxide melts, electrodeposition, chromate – and dichromate ions, oxide-fluoride complexes of chrome and boron, electrochemical synthesis, borides of chrome

### REFERENCES

1. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Boridy [Borida] M., Atomizdat, 1975. (in Russian).
2. Samsonov G.B., Markovskiy L.YA., Zhigach A.F., Valyashko M.G. Bor, yego soyedineniya i splavy [Boron, its compounds and alloys]. Kiyev, izd. AN USSR, 1960. (in Russian).
3. Kiessling R. The binary system chromium-boron. I phase analysis and structure of the zeta-andtheta-phases // Acta Chem Scand. 1949. **3**. P. 595–602.
4. Serebryakova T.I., Nerov V.A., Peshev P.D. Vysokotemperaturnyye boridy [High-temperature borides]. M. Metallurgiya, 1991. (in Russian).
5. Serebryakova T.I., Samsonov G.V. Issledovaniye usloviy polucheniya boridov khroma [Study of the conditions for producing chromium borides] // Zhurnal prikladnoy khimii. 1967. **60**. № 1. P. 3–8. (in Russian).

6. Serebryakova T.I., Konvenskaya B.A. Fizicheskiye svoystva boridnykh faz khroma [Physical advances of chromium boride phases] // Izv. AN SSSR. Neorganicheskiye materialy. 1966. **2**. № 12. P. 2134–2138. (in Russian).
7. Samsonov G.V., Markovskiy L.Ya. Khimiya boridov [Chemistry of borides] // Uspekhi khimii. 1956. **25**. № 2. P. 190–241. (in Russian).
8. Epel'baum V.A., Sevast'yanov N.G., Gurevich M.A., Ormont B.F., Zhdanov G.S. O fazakh, obrazuyushchikhsya v sisteme Cr–B [About phases formed in the Cr–B system] // ZHNVKH. 1958. **3**. № 11. P. 254–255. (in Russian).
9. Andrieux M.L. Su la preparation et les propriety des borides de columbium // Comptes rendus Acad. Sci. Paris. 1927. **184**. P. 91–92.
10. Andrieux L., Marion S. Preparation des borides de chrome par electrolysis in gle // Comptes rendus Acad. Sci. Paris. 1953. **236**. P. 805–809.
11. Miller G. Electrolytic Production of Boron // J. Electrochem. Soc. 1959. **106**. № 9. P. 815–818.
12. Malyshev V.V., Kushkhov KH.B., Shapoval V.I. Elektroliticheskiye poroshki silitsidov i boridov khroma [Electrolytic powders of silicides and chromium borides] // Poroshkovaya metallurgiya. 1994. № 1. P. 11–15. (in Russian).
13. Kaptay G., Kuznetsov S.A. High-temperature electrochemical syntheses of borides from ionic melts // Plasmas and Ions. 1999. № 2. P. 45–56.
14. Shapoval V.I., Delimarskiy Yu.K., Tsiklauri O.G. Izucheniye kinetiki elektrosstanovleniya khromatov v rasplave NaCl–KCl [Study of the kinetics of the electroreduction of chromates in NaCl–KCl melt] // Ukr. khim. zhurnal. 1974. **40**. № 9. P. 941–945. (in Russian).
15. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Tsiklauri O.G., Vasilenko V.A. Potentsiometricheskoye izucheniye kislotno-osnovnykh reaktsiy po Lyuksu v rasplavlennoy evtectike khloridov kaliya i natriya [Potentiometric study of acid-base reactions according to Lux in the molten eutectic of potassium and sodium chlorides] // Ukr. khim. zhurnal. 1974. **40**. № 1. P. 8–13. (in Russian).