

УДК 544.31

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

© 2020 г. Я. Б. Чернов^а, Д. О. Чухванцев^а, Д. А. Рожнецев^а,
Н. И. Шуруп^а, Е. С. Филагов^{а, б, *}, Н. К. Ткачѳв^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^бУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.filatov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 27.11.2018 г.

После доработки 06.04.2019 г.

Принята к публикации 25.06.2019 г.

Получены порошкообразные гексабориды стронция и бария методом электрохимического синтеза из их расплавленных хлоридов с добавками оксидов при непрерывном введении оксида бора. Определен их химический и фазовый состав, содержание примесей (не более 2%) и выход по току. Объяснено нетипичное образование гексаборидов не на поверхности катода, а в прилегающем к нему слое электролита, которое наблюдается в расплавах, содержащих хлорид натрия.

Ключевые слова: гексаборид, стронций, синтез, электрохимия

DOI: 10.31857/S0235010620010090

ВВЕДЕНИЕ

Гексабориды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в течение четырех десятилетий находятся в центре многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Этот интерес обусловлен уникальным сочетанием их свойств. Гексабориды кальция, стронция и бария демонстрируют низкую плотность (около 2.5 г/см^3), высокую твердость (25–30 ГПа), высокую температуру плавления (более 2200°C), хорошую электропроводность при высоких температурах, а также химическую устойчивость [1].

Кроме этого, гексабориды ЩЗМ обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление и низкий коэффициент линейного расширения в довольно широких температурных диапазонах. Известно применение гексаборида кальция в качестве наиболее эффективного раскислителя при получении чистых меди и серебра. Он также является ценным компонентом – модификатором при производстве абразивных инструментов и конструкционной жаростойкой керамики.

Открытие необычного типа ферромагнетизма у гексаборидов CaB_6 и SrB_6 около двадцати лет назад вызвало новый всплеск интереса к ним. Довольно высокая температура Кюри (600 К) стала неожиданностью, поскольку эти соединения не имеют частично занятых $3d$ или $4f$ -орбиталей [2–4]. Теперь эти соединения рассматриваются как перспективные материалы для спинтроники – электроники нового поколения.

Из справочных данных [5] следует, что все щелочноземельные металлы образуют единственные бориды состава MeB_6 кубической структуры.

Известные методы получения гексаборидов ЩЗМ включают прямой синтез из элементов в виде спрессованных таблеток при температурах до 2000°C (CaB_6) и термохимический синтез из смеси карбонатов стронция [6] или бария [7] с карбидом бора и углеродом при 1300 – 1400°C . Чистота гексаборидов ЩЗМ при этом не выше 97%. В ра-

боте [8] методом термолитиза диборанов B_2H_6 на подложке SrO при $700^\circ C$ получено пористое покрытие из нанонитей SrB_6 .

Известна единственная работа по электрохимическому синтезу BaB_6 [9] из расплава $BaCO_3 + LiF + B_2O_3$ при $875^\circ C$. Получен кристаллический порошок кубической структуры с размерами частиц 60–150 мкм. Недостатком этой работы по нашему мнению является неудачный выбор электролита, т.к. вследствие обменной реакции



происходит его постепенное перерождение в вязкий тугоплавкий расплав с прогрессивно замедляющейся диффузией ионов Ba^{2+} и B^{3+} . Таким образом, использование такого электролита для непрерывного и длительного электросинтеза BaB_6 весьма проблематично.

Цель настоящей работы – разработка непрерывного способа получения гексаборидов стронция и бария методом первичного электровосстановления компонентов из оксидного сырья на инертной подложке.

ВЫБОР ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ранее нами получен патент на способ получения гексаборида кальция электролизом расплава $CaCl_2-CaO-B_2O_3$ [10]. Учитывая сходство химических свойств Ca, Sr, Ba и их соединений, мы выбрали подобные расплавы для электросинтеза гексаборидов SrB_6 и BaB_6 . Для этого мы провели две группы опытов с разными по составу электролитами.

В *первой* серии опытов в качестве электролитов с целью снижения температуры синтеза были выбраны эвтектические смеси: хлорида стронция с 47 мол. % NaCl (пл. $544^\circ C$) [11] и хлорида бария с 55 мол. % NaCl (пл. $654^\circ C$) [12]. Для их приготовления использовали химически чистые хлориды стронция $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, натрия NaCl, и оксид BaO (ГОСТ 10203-78). Оксиды стронция и бария для очистки от карбонатов прокаливанием с углеродом при $850^\circ C$ в течение 10 ч в шахтной печи. Оксиды ШЗМ хранили в сухом боксе из-за их гигроскопичности и способности поглощать углекислый газ с обратным образованием карбонатов. Перед проведением эксперимента соли просушивались в камерной печи при $400^\circ C$ в течение 4 ч.

Для опытов была изготовлена электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из корундового тигля емкостью 200 см^3 с расплавленной солью, графитового анода площадью 40 см^2 и катода из молибденовой проволоки. Для защиты токоподводов катода и анода от окисления использовали корундовые трубки. Во время опыта их фиксировали специальными держателями.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На столе в корундовый тигель загружали раздробленную эвтектику $MeCl_2 + NaCl$ с добавкой 5 мас. % порошка оксида MeO (с использованием респиратора и очков), помещали тигель в печь и разогревали ее до $850^\circ C$. После полного расплавления электролита на его поверхность загружали оксид бора B_2O_3 особой чистоты (ТУ 6-09-35558-78), который и после расплавления из-за малой плотности находился на поверхности расплава (см. рис. 1).

В разогретый расплав опускали электроды, как показано на рис. 1, и проводили сначала очистной электролиз постоянным током плотностью 0.20 А/см^2 в течение 15 мин, а затем вели электроосаждение боридов катодной плотностью тока 0.15 А/см^2 в течение 2–3 ч. После окончания электролиза катоды извлекали из электролита, ка-

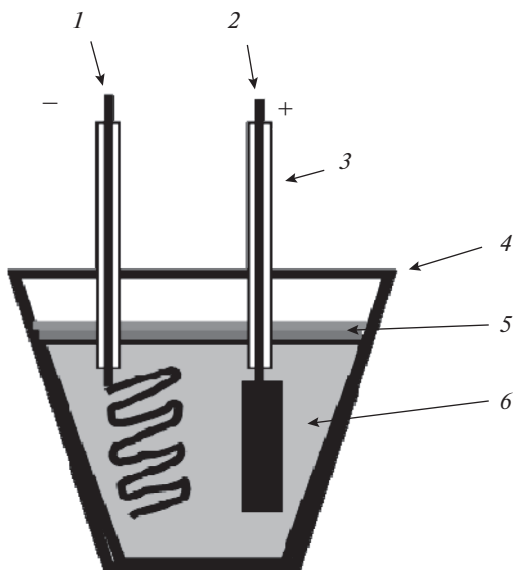


Рис. 1. Электрохимическая ячейка: 1 – молибденовый катод, 2 – графитовый анод, 3 – алундовый чехол, 4 – корундовый тигель, 5 – оксид бора B_2O_3 , 6 – эвтектическая смесь солей с добавкой MeO.

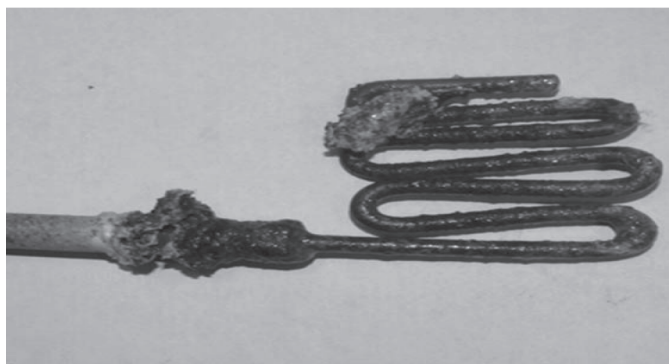


Рис. 2. Молибденовый катод после электролиза.

тодный осадок отмывали от соли в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали и взвешивали порошок бориды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полной неожиданностью для нас оказалось отсутствие осадков на катодах (см. рис. 2).

После окончания опыта расплавленный электролит выливали в графитовый стакан для охлаждения, застывший расплав раскалывали, в его объеме обнаружили много темных вкраплений (см. рис. 3), поэтому было сделано предположение, что практически весь катодный продукт в виде порошка находится в застывшем электролите.

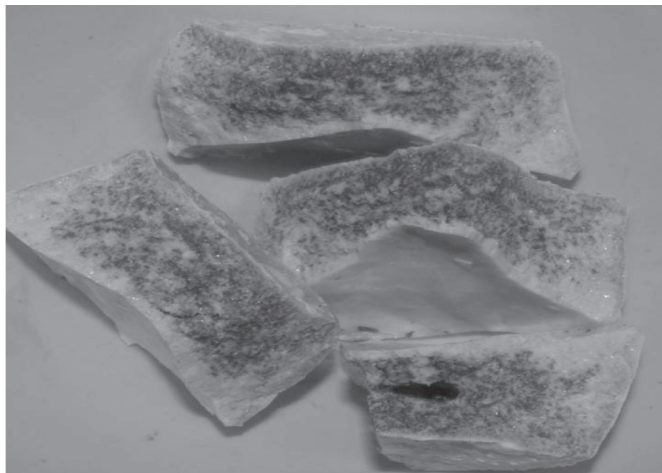


Рис. 3. Застывший электролит $\text{NaCl} + \text{MeCl}_2$ после раскалывания.

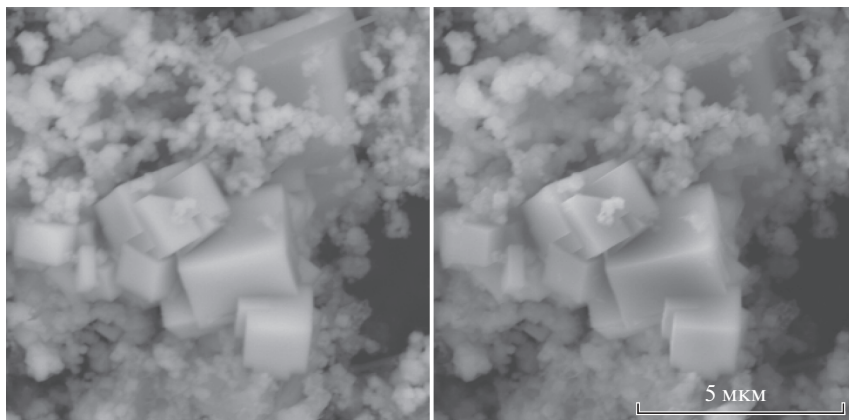


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок порошка SrB_6 .

Для извлечения порошка электролит растворяли в кипящей дистиллированной воде, подкисленной соляной кислотой, при этом порошок боридов оседал на дно стакана. Осадок переводили на бумажный фильтр, дополнительно промывали его дистиллированной водой и спиртом. Фильтр с порошком выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80°C . Полученный порошок был почти черного цвета, под микроскопом – серого (рис. 4, 5).

Результаты химического анализа синтезированных порошков представлены в табл. 1, 2.

Из результатов химического анализа следует, что по атомному соотношению бора к стронцию (6.184) порошок соответствует соединению SrB_6 с небольшим избытком элементарного бора. Наличие примесей алюминия и железа обусловлено контактом электролита с корундовым тиглем в течение всего эксперимента, их количество мож-

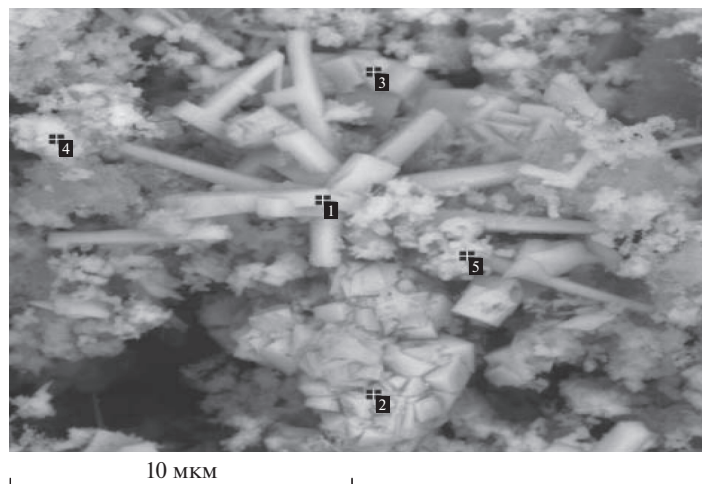


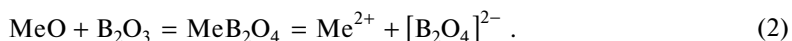
Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок порошка BaB_6 .

но кратно уменьшить заменой корундового тигля например на высокочистый графит или стеклоглерод.

Полученные порошки были также подвергнуты рентгенофазовому анализу на дифрактометре Rigaku D/Max-2200. Результаты анализа представлены ниже на рис. 6 и 7.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕКСАБОРИДОВ В ОБЪЕМЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

По нашему мнению, расплавленный оксид бора на поверхности расплава медленно взаимодействует с оксидом MeO , растворенным в расплаве $NaCl + MeCl_2$ с образованием диссоциированного метабората



Далее на катоде в соответствии с законами электрохимической термодинамики в первую очередь должны разряжаться ионы бора из анионного комплекса $[B_2O_4]^{2-}$ по реакции:



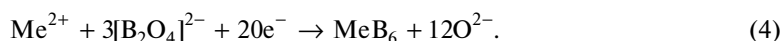
Таблица 1. Элементный анализ порошка борида стронция

Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %
Al	1.75	1.43
B	41.39	84.54
Na	0.13	0.13
Fe	0.084	0.03
Sr	54.27	13.67

Таблица 2. Элементный анализ порошка борида бария

Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %
Al	1.269	1.33
B	32.27	84.2
Ba	64.59	13.25
Fe	0.462	0.23

При достижении предельной диффузионной плотности тока разряда ионов бора на катоде совместно с B^{3+} в кинетическом режиме должны разряжаться ионы ЩЗМ с деполаризацией за счет образования гексаборидов по брутто-реакции:



Основной вопрос по результатам первой серии опытов – почему отсутствует осадок гексаборидов на катоде? Причина такого явления заключается, вероятно, в механизме формирования катодного осадка, а именно в том, что восстановление ионов Me^{2+} и B^{3+} происходило не на катоде, а в прикатодном слое электролита.

Известно, что из чистых эвтектических расплавов $CaCl_2-NaCl$ и $BaCl_2-NaCl$ первым на катоде выделяется натрий [13] и он способен растворяться в электролите [14] с образованием делокализованных электронов. Этот растворенный натрий способен

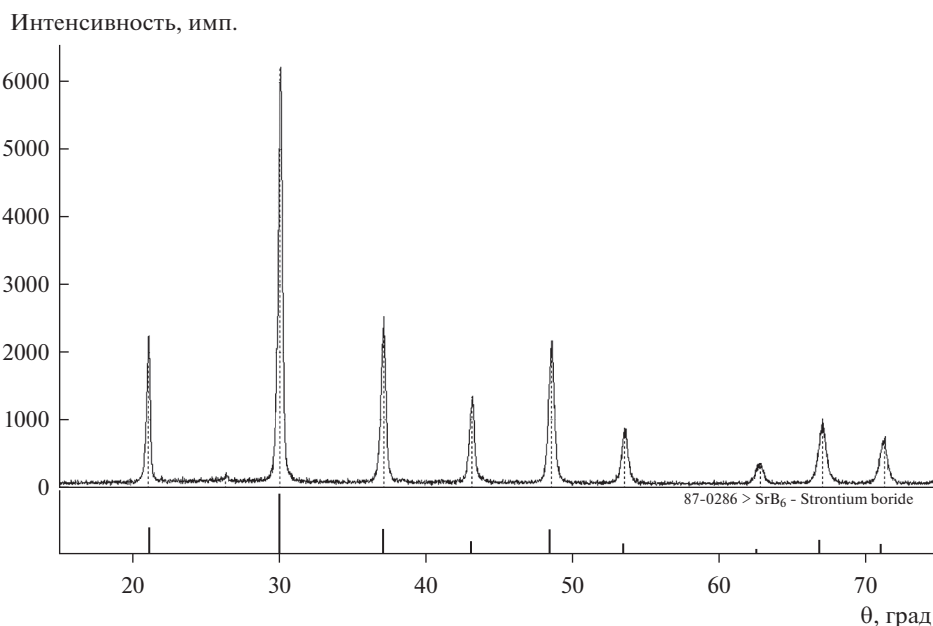


Рис. 6. Дифрактограмма порошкового осадка борида стронция из первой серии опытов, идентичная эталону гексаборида SrB_6 .

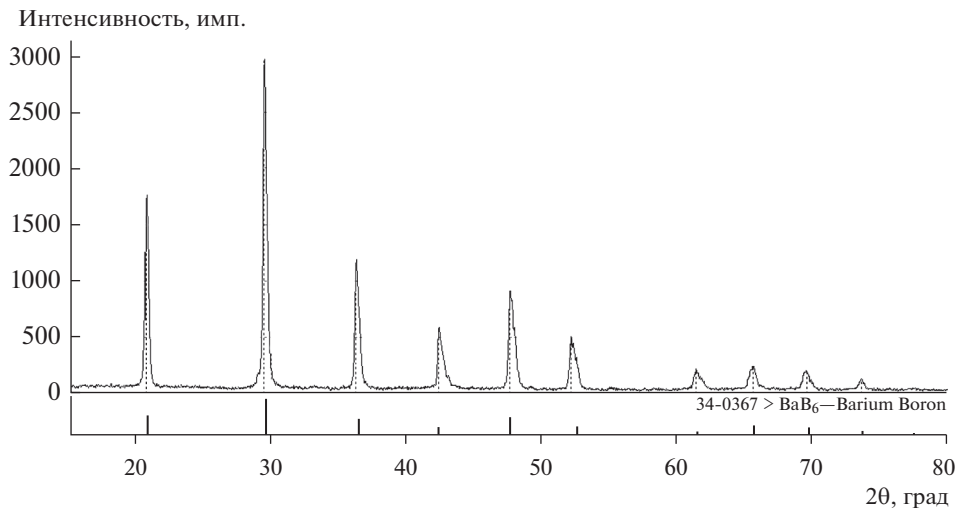
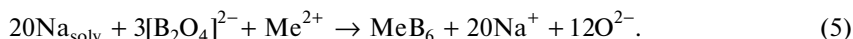


Рис. 7. Дифрактограмма порошкового осадка борида бария из второй серии опытов, идентичная эталону гексаборида BaB_6 .

восстанавливать ионы B^{3+} из боратного комплекса и ионы Me^{2+} в прикатодном слое по брутто-реакции



Такой механизм “вторичного восстановления ионов на катоде” в общем виде описан и объяснен в монографии Барабошкина [16].

В качестве заключения по этой серии опытов необходимо указать, что хотя возможность электросинтеза гексаборидов ШЗМ в данных расплавах доказана, сам процесс синтеза в этом электролите носит разовый характер с предельным накоплением целевого продукта, после чего необходимо прекращать электролиз (во избежание короткого замыкания электродов), выливать электролит и растворять его в воде полностью, чтобы извлечь порошковый гексаборид.

Такой процесс не соответствует современным требованиям к непрерывности технологического процесса и сильно удорожает целевой продукт. В связи с этим с целью улучшения технологических перспектив электросинтеза гексаборидов ШЗМ мы провели серию опытов с электролитами без NaCl .

Во второй серии опытов в качестве электролитов были выбраны расплавы эвтектических составов: $\text{SrCl}_2\text{—SrO}$ (5 мол. %), пл. 825°C и $\text{BaCl}_2\text{—BaO}$ (12.5 мол. %), пл. 899°C [17] без NaCl для исключения влияния растворенного натрия на качество сцепления осадка с катодом. Методика проведения опытов и режимы электролиза были такими же, что и в предыдущей серии. Отличие только в температурах опытов: 875°C для синтеза SrB_6 и 950°C для BaB_6 . Результаты второй серии опытов представлены ниже.

Прежде всего следует отметить, что во второй серии опытов катодные осадки были лучше сцеплены с катодной спиралью, (см. рис. 8).

Образование порошкового осадка гексаборидов можно представить первичной реакцией совместного восстановления ионов бора из боратных комплексов и ионов ШЗМ в кинетическом режиме по реакции (4).

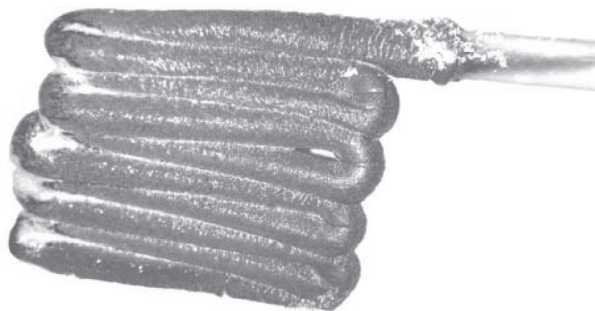


Рис. 8. Катодный осадок BaB_6 .

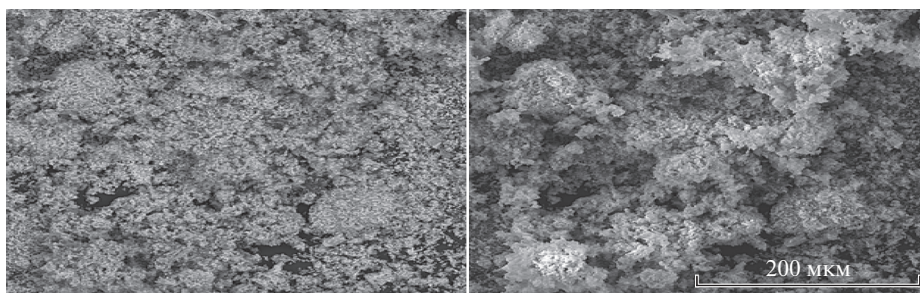


Рис. 9. Электронно-микроскопический снимок порошка BaB_6 из второй серии опытов.

При электроосаждении сплавов, интерметаллидов и неорганических соединений в кинетическом режиме катодные осадки получают как правило в виде порошков. Сплошные покрытия получают крайне редко и в специальных условиях.

Полученные в этой серии опытов порошки были также подвергнуты рентгенофазовому анализу. Результаты анализа представлены ниже на рис. 10 и 11.

Сравнивая дифрактограммы порошков гексаборидов стронция (рис. 6 и 10) и гексаборидов бария (рис. 7 и 11) из первой и второй серий опытов, можно констатировать их полное сходство.

Результаты химического анализа синтезированных порошков без учета малых примесей ($\leq 0.01\%$) представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Элементный анализ порошка SrB_6 из второй серии опытов

Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %
Al	1.53	1.55
B	40.54	83.64
Sr	57.24	14.57
Si	0.55	0.44
Fe	0.07	0.03

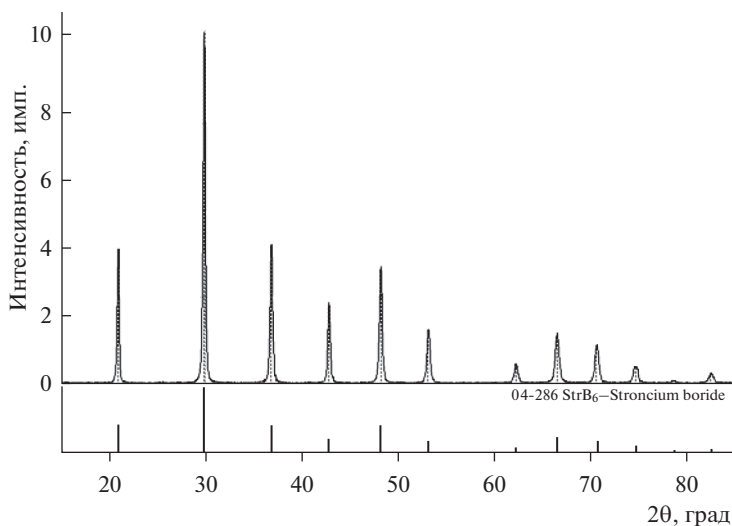


Рис. 10. Дифрактограмма порошкового осадка борида стронция из второй серии опытов, идентичная эталону гексаборида SrB₆.

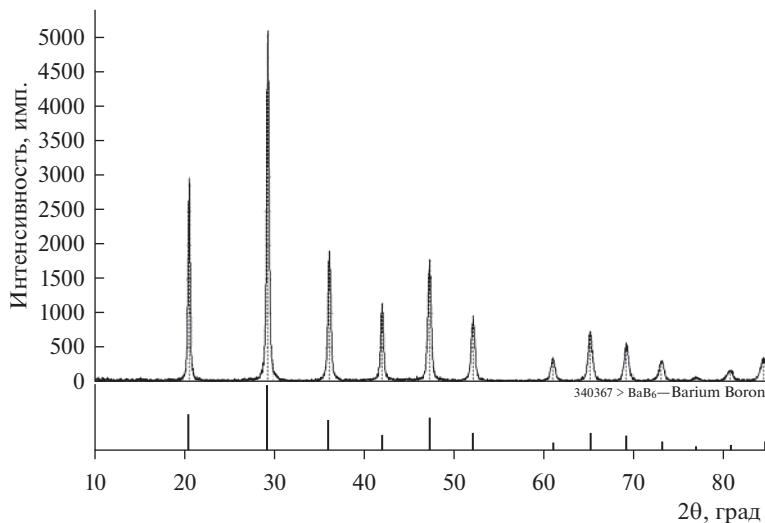


Рис. 11. Дифрактограмма порошкового осадка борида бария из второй серии опытов, идентичная эталону гексаборида BaB₆.

Чистота целевых продуктов по данным химического анализа не хуже 98%. Значимыми примесями являются алюминий, кремний и железо. Выход целевых продуктов по току составляет $84 \pm 2\%$.

Таблица 4. Элементный анализ порошка BaB_6 из второй серии опытов

Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %
B	31.26	85.21
Ba	68.64	14.73
Fe	0.10	0.06

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разных по составу хлоридно-оксидных расплавленных электролитах методом высокотемпературного электрохимического синтеза получены порошки гексаборидов стронция и бария из оксидных соединений бора и ШЗМ.

Их состав идентифицирован методами химического элементного и рентгенофазового анализов, которые подтвердили достаточно высокую чистоту продуктов.

С привлечением литературных данных о природе растворов щелочных металлов в их расплавленных солях объяснен экспериментальный факт формирования осадков гексаборидов стронция и бария не на катоде, а в прикатодном слое электролита, содержащего хлорид натрия.

Авторы выражают глубокую благодарность за деятельное участие в проведении экспериментов сотрудникам ЦКП “Состав вещества” С.В. Плаксину, Н.И. Москаленко и Б.Д. Антонову за проведение химических и рентгенофазовых анализов катодных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matkovich V.I. Boron and refractory borides. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
2. Tromp H.J., Van Gelderen P., Kelly P.J., Brocks G., Bobbert P.A. CaB_6 : a new semiconducting material for spin electronics // *Physical Review Letters*. 2001. 87. P. 016401.
3. Souma S., Komatsu H., Takahashi T., Kaji R., Sasaki T., Yokoo Y., Akimitsu J. // *Physical Review Letters*. 2003. 90. P. 027202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.027202>
4. Rhyee J.S., Cho B.K. The effect of boron purity on electric and magnetic properties of CaB_6 // *J. Applied Physics*. 20004. 95. P. 6675–6677.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. Машиностроение, 1996.
6. Shu-Qi Z. Synthesis of strontium hexaboride powder by the reaction of strontium carbonate with boron carbide and carbon // *J. materials science letters*. 2003. 21. P. 313 – 315.
7. Guanghui M. Reaction synthesis and formation mechanism of barium hexaboride // *Materials Letters*. 2003. 57. P. 1330–1333.
8. Panchatapa J. Synthesis and characterization of single-crystal strontium hexaboride nanowires // *Nano Letters*. 2008. 8. P. 3794–3798.
9. Jose T.P. Electrochemical synthesis and characterization of BaB_6 from molten melt // *J. of Mining and Metallurgy*. 2009. 45. P. 101–109.
10. Каримов К.Р., Шуруп Н.И., Чернов Я.Б., Филатов Е.С. Электрохимический способ получения порошка гексаборида кальция. Пат. РФ № 2539593. 05.12.2014.
11. Бухалова Г.А., Бурлакова В.М. // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*. 1968. 11. С. 955.
12. Максина Н.В., Сосновская Л.К., Финкельштейн Н.А., Рютина Н.М. // *Журн. неорг. химии*. 1973. 18. С. 1098.
13. Морачевский А.Г., Шестёркин И.А., Буссе-Мачукас В.Б. Натрий. Свойства, производство, применение. СПб: Химия. 1992.
14. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts // *Molten salts chemistry*. Interscience Publishers, 1964.
15. Richter D., Emons H.H. // *Z. Chem*. 1966. 6. № 11. P. 407–416.
16. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
17. Neumann B., Kroeger C., Juettner H. // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem*. 1935. 41. № 10. P. 725–736.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF HEXABORIDE STRONTIUM AND BARIUM

Ya. B. Chernov¹, D. O. Chukhvantsev¹, D. A. Rozhentsev¹,
N. I. Shurov¹, E. S. Filatov^{1,2}, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Powdered strontium and barium hexaborides were obtained by the method of electrochemical synthesis from their molten chlorides with the addition of oxides with the continuous introduction of boron oxide. Their chemical and phase composition, the content of impurities (no more than 2%) and the current efficiency were determined. An atypical formation of hexaborides not on the surface of the cathode, but in the adjacent electrolyte layer, which is observed in melts containing sodium chloride, is explained.

Keywords: hexaboride, strontium, synthesis, electrochemistry

REFERENCES

1. Matkovich V.I. Boron and refractory borides. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
2. Tromp H.J., Van Gelderen P., Kelly P.J., Brocks G., Bobbert P.A. CaB₆: a new semiconducting material for spin electronics // *Physical Review Letters*. 2001. 87. P. 016401.
3. Souma S., Komatsu H., Takahashi T., Kaji R., Sasaki T., Yokoo Y., Akimitsu J. // *Physical Review Letters*. 2003. 90. P. 027202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.027202>
4. Rhyee J.S., Cho B.K. The effect of boron purity on electric and magnetic properties of CaB₆ // *J. Applied Physics*. 20004. 95. P. 6675–6677.
5. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik [Diagrams of the state of binary metal systems: Reference book]. Mashinostroyeniye, 1996. (in Russian).
6. Shu-Qi Z. Synthesis of strontium hexaboride powder by the reaction of strontium carbonate with boron carbide and carbon // *J. materials science letters*. 2003. 21. P. 313–315.
7. Guanghui M. Reaction synthesis and formation mechanism of barium hexaboride // *Materials Letters*. 2003. 57. P. 1330–1333.
8. Panchatapa J. Synthesis and characterization of single-crystal strontium hexaboride nanowires // *Nano Letters*. 2008. 8. P. 3794–3798.
9. Jose T.P. Electrochemical synthesis and characterization of BaB₆ from molten melt // *J. Mining and Metallurgy*. 2009. 45. P. 101–109.
10. Karimov K.R., Shurov N.I., Chernov YA.B., Filatov Ye.S. Elektrokhimicheskiy spo-sob polucheniya poroshka geksaborida kal'tsiya [Electrochemical method for producing calcium hexaboride powder]. Pat. RF № 2539593. 05.12.2014. (in Russian).
11. Bukhalova G.A., Burlakova V.M. // *Izv. Vuzov. Khimiya i khim. Tekhnologiya*. 1968. 11. P. 955. (in Russian).
12. Maksina N.V., Sosnovskaya L.K., Finkel'shteyn N.A., Rytina N.M. // *Zhurn. neorg. khimii*. 1973. 18. P. 1098(in Russian).
13. Morachevskiy A.G., Shestorkin I.A., Busse-Machukas V.B. Natriy. Svoystva, pro-izvodstvo, primeneniye [Sodium. Properties, production, application]. SPb: Khimiya. 1992. (in Russian).
14. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts // *Molten salts chemistry*. Interscience Publishers, 1964.
15. Richter D., Emons H.H. // *Z. Chem*. 1966. 6. № 11. P. 407–416.
16. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka. 1976. (in Russian).
17. Neumann B., Kroeger C., Juettner H. // *Z. Elektrochem. Angew. Phys.Chem*. 1935. 41. № 10. P. 725–736.