

На правах рукописи

КАЛИБАТОВА Марина Нургалиевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЛАНТАНА В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии и в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет» им. Х.М. Бербекова

Научный руководитель:

Кушхов Хасби Билялович,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Потапов Алексей Михайлович, доктор технических наук, доцент, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии

Волкович Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, доцент кафедры редких металлов и наноматериалов

Ведущая организация:

Вятский государственный университет

Защита диссертации состоится 22 марта 2017 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне

E-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru Факс +7 (343) 3745992

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу http://www.ihte.uran.ru/?page_id=7683

Автореферат разослан _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Кулик Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из важнейших условий развития современной техники является создание новых высокотемпературных материалов со специальными физическими и химическими свойствами – полупроводниковыми, магнитными, огнеупорными, эмиссионными, жаропрочными. В этом отношении серьезное внимание привлекают бориды, силициды и интерметаллиды редкоземельных металлов (РЗМ). Полупроводниковые свойства и химическая стойкость силицидов лантана, определяют возможность их использования в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов, а также полупроводниковых материалов, эксплуатируемых в агрессивных средах. Кроме того, силициды РЗМ могут служить базовым материалом для новых, перспективных технологических процессов производства сверхбольших интегральных схем будущих поколений. Высокие эмиссионные характеристики гексаборида лантана позволяют использовать его в качестве катодного материала в эмиссионной электронике (электронные микроскопы и микроанализаторы). Перспективно применение боридов в качестве высокопрочных и высокомодульных непрерывных волокон и нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов. Соединения, полученные из РЗМ, такие как LaCo_5 , LaCo_{13} обладают высокими магнитными характеристиками - громадной магнитной анизотропией и гигантской магнитострикцией, что в свою очередь, делает возможным получение более сильных магнитов, чем на основе железа. Такие соединения получили применение как постоянные магниты в электронных лампах магнетронах, в магнитофокусирующих системах в микроскопах.

Среди методов получения интерметаллидов и тугоплавких соединений лантана известны следующие: высокотемпературный твердофазный синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, синтез в плазменной струе из порошков компонентов синтезируемого соединения. В этих методах необходимы как компоненты синтезируемых соединений, так и восстановитель (металлический магний). Первые два метода позволяют получить целевые продукты в виде спеков, которые необходимо размалывать в планетарных мельницах, при этом целевой продукт загрязняется материалами мелющих тел. Следовательно, требуется их дополнительная очистка, что сильно удорожает процесс.

В связи с этим, в последние 15 лет в России и за рубежом развивается метод высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС). Преимущества метода ВЭС – использование дешевого сырья в виде безводных солей, отсутствие побочных продуктов синтеза и операции размола спеков, а также дополнительной очистки порошков после размола. Первоначальным этапом разработки любой современной технологии является создание ее научных основ. Применительно к методу ВЭС, это означает выяснение природы и механизма электродных процессов и определение влияния различных параметров электролиза и состава солевого расплава на фазовый химический состав продуктов синтеза.

Исходя из этого, является важным, целенаправленное изучение электрохимического поведения ионов лантана, совместного электровыделения лантана с компонентами синтезируемых соединений в расплавленных галогенидах щелочных металлов.

Степень разработанности темы исследования. Большинство проведенных ранее работ в рамках обозначенной темы посвящены исследованию электровос-

становления ионов лантана в галогенидных расплавах на различных электродах. Известны работы авторов Х.Б. Кушхова, М.К. Виндижевой, М. Matsumiya, М. Ambrová, S.Vandarkuzhali, С.Р. Fabian по изучению электрохимического поведения ионов лантана в галогенидных расплавах. Однако к настоящему времени в литературе практически нет информации по процессам совместного электровосстановления ионов лантана с ионами бора, кремния и кобальта, которые могут быть положены в основу процессов электросинтеза боридов, силицидов лантана, интерметаллидов лантана с кобальтом. Имеется также весьма ограниченная информация по синтезу боридов лантана, которая приводится в работе М.К. Виндижевой, и полностью отсутствуют сведения по электросинтезу силицидов лантана, интерметаллидов лантана с кобальтом.

Цель работы: создание научных основ электрохимического синтеза в галогенидных расплавах боридов и силицидов лантана, а также интерметаллидов лантана и кобальта.

Указанная цель работы ставит следующие основные задачи:

- Изучение электродных процессов в галогенидных расплавах, содержащих ионы лантана.
- Изучение механизма совместного электровосстановления ионов лантана с фторборат-, фторсиликат-ионами в галогенидных расплавах, с ионами кобальта в хлоридных расплавах.
- Определение условий и высокотемпературный электрохимический синтез боридов, силицидов и интерметаллидов лантана.

Научная новизна. Получены систематические данные по механизму электровосстановления комплексов лантана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. Установлены особенности и закономерности электровосстановления комплексов лантана на различных электродных материалах.

Осуществлены процессы совместного электровосстановления ионов лантана, бора, кремния, кобальта в хлоридно-фторидных расплавах. Разработаны процессы электрохимического синтеза боридов, силицидов лантана, интерметаллидов лантана и кобальта. Установлено влияние различных факторов на процесс электросинтеза боридов, силицидов лантана, интерметаллидов лантана и кобальта – состав электролита, напряжение на ванне, продолжительность электролиза. Определены оптимальные параметры получения ультрадисперсных порошков боридов, силицидов лантана, интерметаллидов лантана и кобальта.

Теоретическая значимость. Установлен механизм процесса электровосстановления ионов лантана в эвтектическом расплаве хлоридов натрия, калия и цезия при 823К и эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия при 973К на вольфрамовом электроде. Определен характер электродного процесса и рассчитаны кинетические параметры электровосстановления ионов LaCl_6^{3-} .

Практическая ценность работы. Полученные результаты по совместному электровосстановлению ионов лантана с фторборат-, фторсиликат-ионами и ионами кобальта, которые необходимы для разработки основ высокотемпературного электрохимического синтеза боридов, силицидов и интерметаллидов лантана, а также при разработке технологии электрохимического получения металлического лантана, боридов, силицидов и интерметаллидов лантана из галогенидных расплавов.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использовались методы: циклическая вольтамперометрия, потенциостатический электролиз. Для установления фазового состава полученных порошков использовали рентгенофазовый метод анализа. Исследования морфологии и размеров частиц, а также микроэлементный анализ поверхности исследуемых образцов проведены методом сканирующей электронной микроскопии и лазерного анализа размера частиц.

Положения, выносимые на защиту.

- Общие закономерности электровыделения металлического лантана из хлоридно-фторидных расплавов на вольфрамовом и серебряном электродах.
- Общие закономерности совместного электровосстановления ионов лантана с фторборат-, фторсиликат-ионами в хлоридно-фторидных расплавах, ионов лантана с ионами кобальта в хлоридных расплавах.
- Основы методики и параметры высокотемпературного электрохимического синтеза сплавов и соединений на основе лантана в хлоридно-фторидных расплавах.
- Результаты исследования фазового гранулометрического состава и морфологии ультрадисперсных порошков боридов, силицидов и интерметаллидов лантана.

Достоверность полученных результатов диссертации подтверждена использованием современных приборов для определения фазового гранулометрического состава, морфологии, а также размеров частиц синтезированных соединений.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на: Международной научной конференции по расплавленным солям (Joint Symposium on Molten Salts, Kobe, Japan - 2008), III Всероссийской научной конференции «Наука и устойчивое развитие» (Нальчик - 2009), XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик - 2010), международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Тамбов - 2013), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива - 2013». (Нальчик - 2013), 51-й международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск - 2013).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 15 печатных работах, в том числе в 4 статьях в журналах из Перечня ВАК, 7 статьях в материалах конференций, тезисах 3 докладов на международных и республиканских конференциях, 1 патенте РФ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, включая 10 таблиц, 52 рисунка. Библиографический список содержит 185 ссылок.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы ее цели и задачи, определены научная новизна и возможные области применения результатов исследования.

В первой главе описывается современное состояние высокотемпературной химии и электрохимии лантана, бора, кремния и кобальта в галогенидных распла-

вах. Отмечено, что имеется определенная информация по электрохимическому поведению расплавленных солей, содержащих соединения лантана, тогда как информация по процессам совместного электровосстановления ионов лантана с ионами металлов и неметаллов весьма ограничена или отсутствует вообще.

Во второй главе обоснован выбор электрохимических и физико-химических методов исследования, приведены методики проведения экспериментов и подготовки реактивов, дано описание конструкций электрохимической ячейки и электродов. В качестве растворителей были использованы эквимольная смесь KCl–NaCl и эвтектический расплав KCl–NaCl–CsCl. Ион лантана вводили в расплав в виде безводного трихлорида (трифторида) лантана.

Вольтамперные исследования велись с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30. Для аттестации образцов использовали рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-6 и D2 Phaser, сканирующую электронную микроскопию (Vega 3 LMN) с рентгеновским детектором для микроанализа X-Max и лазерный анализатор размера частиц (Analysette 22 Nano tech Plus).

В качестве рабочего электрода были использованы полупогруженные игольчатые вольфрамовый, серебряный, молибденовый электроды. Электродом сравнения служил стеклоуглеродный квазиобратимый электрод. Стеклоуглеродный тигель использовали в качестве анода и одновременно контейнера для расплава.

Вольтамперные зависимости процесса электровосстановления LaCl_3 на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве NaCl-KCl-CsCl при $T=823\text{K}$ и эквимольном расплаве NaCl-KCl при $T=973\text{K}$

Вольтамперные кривые, полученные на вольфрамовом электроде в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения, приведены на рисунках 1 и 2. При добавлении в расплав LaCl_3 порядка $\sim 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ при потенциалах – (2.2÷2.4)В (рисунок 1а (кривые 2-5)) и $\sim 4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ при потенциалах – (2.2÷2.3)В (рисунок 2а (кривые 2-4)) на циклических вольтамперных зависимостях появляется хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов лантана и окисления продукта катодного процесса. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к росту и смещению волны в область более отрицательных потенциалов (рис. 1б).

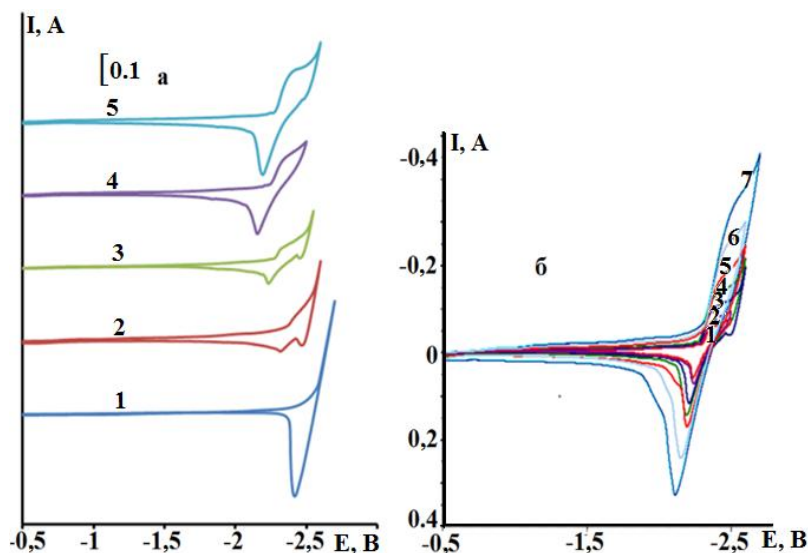


Рис. 1. Вольтамперные зависимости вольфрамового электрода в расплаве NaCl-KCl-CsCl-LaCl₃ а) при последовательном добавлении LaCl_3 : 1- фоновый электролит; $C(\text{LaCl}_3) \cdot 10^{-4}$ моль/см³: 2 - 0.8, 3 - 1.7, 4 - 2.6, 5 - 3.4. Скорость поляризации 0.5В/с б) при различных скоростях поляризации V, В/с: 1- 0.02, 2-0.05, 3-0.1, 4-0.2, 5-0.5, 6-1.0, 7-2.0, $C(\text{LaCl}_3) = 3.4 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; $T = 823\text{K}$. $S = 0.12 \text{ cm}^2$

На рисунке 2б приводятся циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве KCl–NaCl на вольфрамовом электроде до различных потенциалов в катодной области. Если поляризация вольфрамового электрода осуществляется до -2.5В, то на катодных и анодных участках циклической вольтамперограммы наблюдается только одна волна восстановления ионов лантана и окисления продукта катодного цикла. Однако ярко выраженный диффузионный пик на вольтамперограммах отсутствует. Очевидно, это обусловлено близостью потенциалов восстановления ионов лантана и катионов фонового электролита.

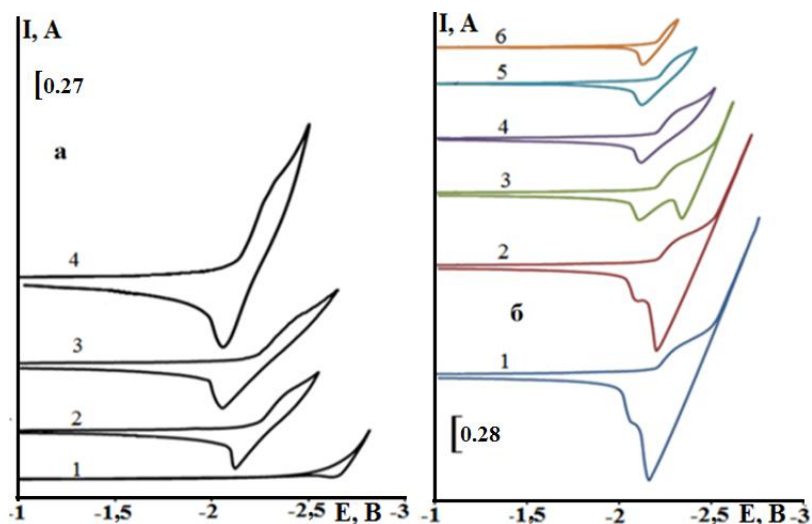


Рис. 2. Вольтамперные зависимости вольфрамового электрода в расплаве NaCl–KCl–LaCl₃: а) при последовательном добавлении LaCl₃: 1- фоновый электролит; C(LaCl₃)·10⁻⁴ моль/см³: 2- 4.0; 3-5.0; 4-6.5. V = 0.2 В/с. б) при различных потенциалах реверса–E, В: 1-2.75; 2-2.7; 3- 2.6; 4- 2.5; 5-2.4; 6-2.3; C(LaCl₃)= 4.0·10⁻⁴ моль/см³, V = 0.1 В/с. T = 973К. S =0.31 см²

Механизм процесса электровосстановления ионов лантана в хлоридных расплавах

Для выяснения механизма электровосстановления ионов лантана в хлоридном расплаве рассчитаны токи пика (i_p), определены потенциалы пика (E_p) и полупика ($E_{p/2}$), полуширины пика (ΔE) при различных концентрациях LaCl₃ и скоростях поляризации.

С повышением концентрации LaCl₃ имеет место прямо пропорциональный рост плотности тока восстановления ионов лантана в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl (823 К) и эквимольном KCl–NaCl (973 К) расплавах (рис. 3), который может свидетельствовать о замедленности стадии массопереноса при данных условиях поляризации.

Значения соотношения $\frac{i_d}{nFC} = (4.5 \div 4.8) \times 10^{-3}$ см/с, характеризующего способ доставки электрохимически активных частиц к поверхности электрода для стационарных условий поляризации, соизмеримы со значением диффузионной константы χ свидетельствующий также о замедленности стадии массопереноса при стационарных режимах поляризации.

Постоянство значений соотношения $i_p/V^{1/2}$ до скоростей развертки потенциала 0.1 В/с (рис. 4) свидетельствуют о диффузионном контроле электродного процесса. При скоростях развертки потенциала более 0.1 В/с соотношение $i_p/V^{1/2}$ уменьшается, что говорит о переходе к квазиобратимому процессу.

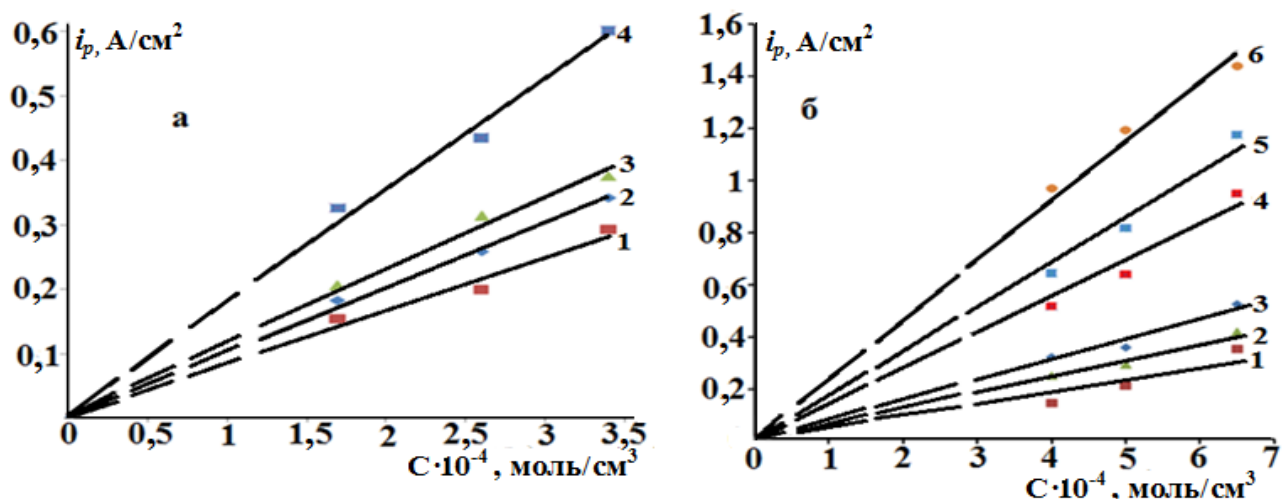


Рис. 3. Зависимость плотности тока электровосстановления от концентрации LaCl_3 при различных скоростях поляризации: а) в расплаве KCl-NaCl-CsCl ; $V, \text{В/с}$: 1 - 0.1, 2 - 0.2, 3 - 0.5, 4 - 2.0, $T=823\text{K}$. б) в расплаве KCl-NaCl ; $V, \text{В/с}$: 1-0.02; 2-0.03; 3-0.05; 4-0.1; 5-0.2; 6-1; $T=973\text{K}$

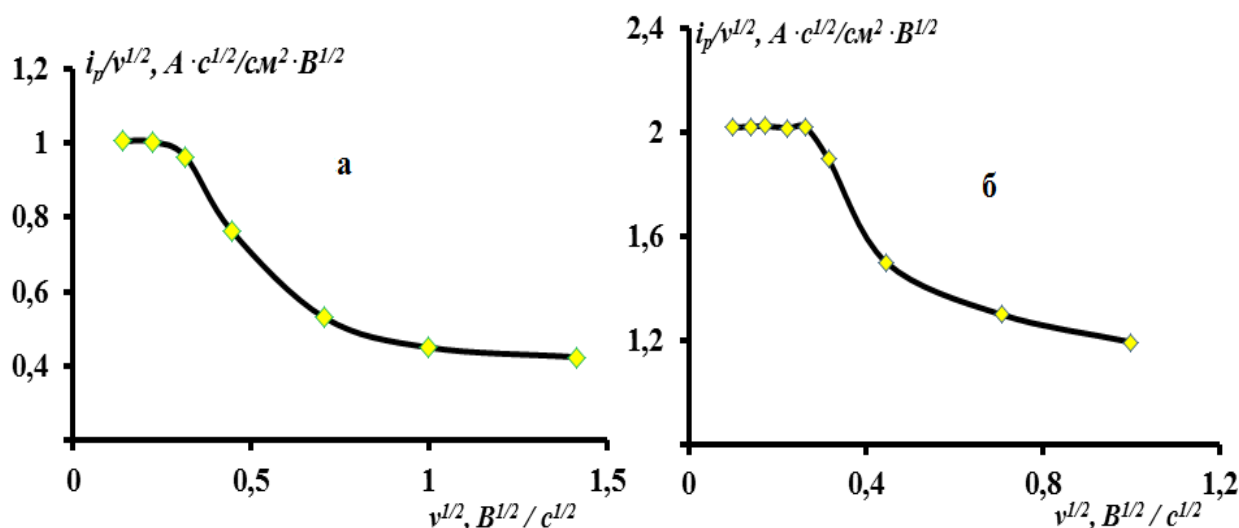


Рис. 4. Зависимость $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ для процесса электровосстановления LaCl_3 : а) в расплаве KCl-NaCl-CsCl при $C(\text{LaCl}_3) = 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$ и $T=823\text{K}$. б) в расплаве KCl-NaCl-LaCl_3 . при $C(\text{LaCl}_3) = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$ и $T=973\text{K}$.

Таким образом, процесс электровосстановления хлоридных комплексов лантана на вольфрамовом электроде в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl и эквимольном KCl-NaCl расплавах при стационарных и нестационарных режимах поляризации до $V \leq 0.1 \text{ В/с}$ контролируется стадией массопереноса, а при более высоких скоростях развертки потенциала контролируется скоростью переноса заряда.

Основываясь на данных о структуре и составе комплексов лантана в хлоридных расплавах, согласно которым, в этих расплавах лантан существует в виде комплекса LaCl_6^{3-} , процесс электровосстановления можно описать следующим уравнением: $\text{LaCl}_6^{3-} + 3e^-(W) \leftrightarrow \text{La} + 6\text{Cl}^-$

Нами произведен расчет коэффициента диффузии ионов LaCl_6^{3-} при температурах 823K и 973K в хлоридном расплаве. Расчет производили из значений соотношения $i_p/V^{1/2}$ (рис. 4) при скоростях поляризации 0.02-0.1 В/с, когда электродный процесс контролируется только диффузионной стадией. Коэффициент диффу-

зии ионов LaCl_6^{3-} равен $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $(2.46 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при 823К и 973К, соответственно.

Изучение механизма совместного электровосстановления ионов лантана и фторборат – ионов в эквимольном расплаве NaCl-KCl на различных электродах при T=973К

Характер изменения вольтамперных зависимостей эквимольного расплава NaCl-KCl, содержащего трифторид лантана и фторборат калия, на серебряном электроде представлен на рисунке 6а. При добавлении LaF_3 ($C(\text{LaF}_3) = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$) появляется волна восстановления ионов лантана при потенциалах – $(1.7 \div 1.9) \text{ В}$ (рис. 6а, кривая 2). При введении в расплав, содержащий ионы лантана, фторборат-ионов BF_4^- ($C(\text{KBF}_4) = 10.7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$) форма вольтамперной кривой меняется (кривая 5). Она становится растянутой по оси потенциалов и свидетельствует о совместном электровосстановлении ионов лантана с фторборат-ионами. При добавлении LaF_3 в расплав NaCl-KCl, содержащий KBF_4 (рис. 6б, кривая 3), на катодной и анодной части вольтамперограмм наблюдаются по две волны. В этом случае волны восстановления фторборат-иона становятся более растянутыми по оси потенциалов, чем в расплаве NaCl-KCl-KBF₄, в отсутствие трихлорида лантана. На анодных участках циклической вольтамперограммы наблюдаются две волны окисления катодных продуктов. При более высоких концентрациях LaF_3 волны восстановления LaF_6^{3-} и фторборат-ионов сливаются в одну волну (кривая 4-5) и становится невозможным выделить индивидуальные процессы.

Кривые 2–4 на рисунке 6в полученные на молибденовом электроде соответствуют электровосстановлению фторборат-иона при потенциалах $-(1.0 \div 1.2) \text{ В}$. С увеличением концентрации фторборат-ионов наблюдается рост волны и имеется тенденция к раздвоению на обеих ветвях циклической вольтамперограммы. Кривые 5 и 6 соответствуют совместному электровосстановлению комплексов лантана и бора. На катодной и анодной частях вольтамперограммы при небольших концентрациях лантана практически не просматривается волна восстановления ионов лантана. При увеличении концентрации лантана и на катодной, и на анодной частях циклической вольтамперограммы четко видна волна восстановления ионов лантана при потенциалах $-(2.0 \div 2.1) \text{ В}$.

При поляризации вольфрамового электрода в расплаве NaCl-KCl, содержащем LaCl_3 и KBF_4 наблюдается деполяризация выделения лантана на предварительно выделившемся боре при восстановлении аниона BF_4^- (рис 6г, кривая. 3). Волны анодного растворения продукта катодного цикла при совместном присутствии в расплаве комплексов лантана и бора смещаются в более положительную область потенциалов по сравнению с волной окисления металлического лантана в расплаве, не содержащем ион BF_4^- . Величина деполяризации зависит от количественного соотношения BF_4^- и LaCl_6^{3-} .

На катодной части циклической вольтамперограммы при введении фторборат-иона в хлоридном расплаве происходит слияние волн электровосстановления ионов бора и лантана в одну растянутую по оси потенциалов. Из суммарной волны катодной части при этих условиях трудно разделить процессы восстановления ионов лантана и бора.

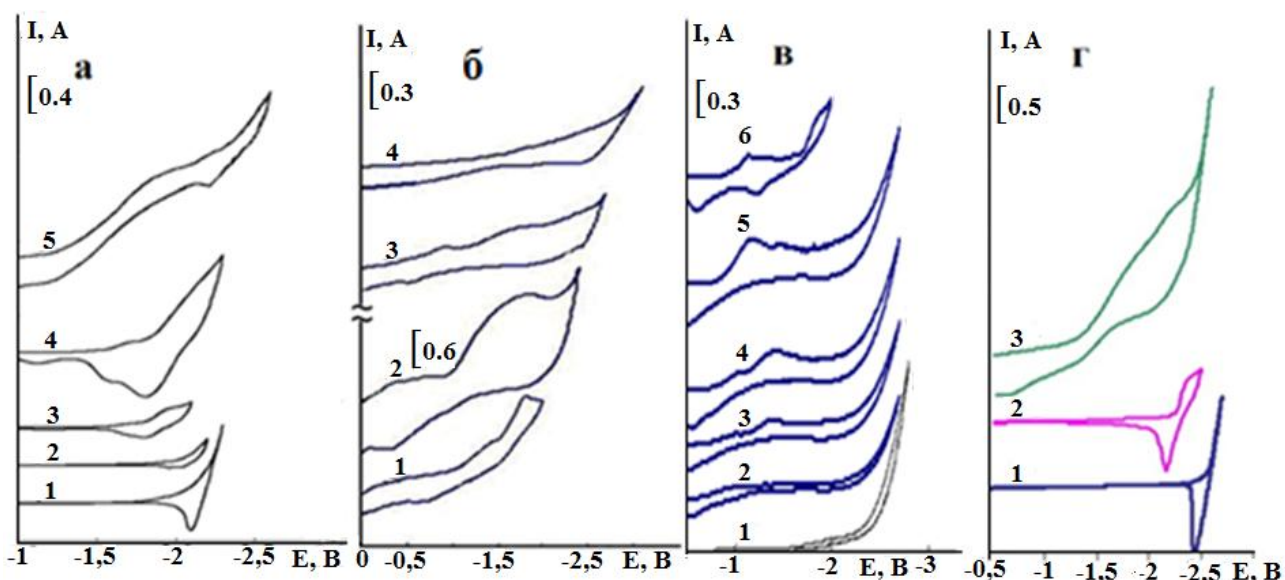


Рис. 6. Вольтамперные зависимости, полученные в расплаве NaCl–KCl а) на серебряном электроде, при последовательном добавлении LaF₃ и KBF₄: C(LaF₃)·10⁻⁴ моль/см³: 1 – 0; 2 – 1.3; 3 – 2.5; (4-5) – 5.4.; C(KBF₄)·10⁻⁴ моль/см³: (1-4)–0; 5-10.7; S= 0.3 см² б) на вольфрамовом электроде: C(KBF₄)·10⁻⁴ моль/см³: (1-4) – 2.0; C(LaF₃)·10⁻⁴ моль/см³: 1–0; 2 – 0.5; 3 – 1.6; 4 – 3.0. S=2.2 см² в) на молибденовом электроде: C(KBF₄)·10⁻⁴ моль/см³: 1–0; 2 – 1.0; 3 – 2.0; (4-6) – 3.0; C(LaF₃)·10⁻⁴ моль/см³: (1-4) – 0; 5 – 1.4; 6 – 3.5. S=2.62 см². V = 0.1В/с. г) на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении LaCl₃ и KBF₄: C(LaCl₃) = 3.0·10⁻⁴ моль/см³, C (KBF₄) = 1.8·10⁻³ моль/см³; V = 0.2 В/с, S = 1.4 см². T = 973 K

Изучение процесса совместного электровосстановления ионов лантана и кобальта в эквимольном расплаве NaCl–KCl на вольфрамовом электроде

На рисунке 7 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в эквимольном расплаве KCl–NaCl (973 K) на вольфрамовом электроде, содержащем LaCl₃ и CoCl₂ при различных потенциалах реверса соответствующих, как потенциалу выделения кобальта -(0.5-0.7)В (рис. 7 б), так и потенциалу электровыделения лантана -(2.1-2.2)В (рис. 7 а), относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения. При исследовании совместного электровосстановления ионов кобальта и лантана в расплавленной системе KCl–NaCl–LaCl₃–CoCl₂, мы вводили концентрацию хлорида кобальта меньше, чем концентрация хлорида лантана. Поэтому ток восстановления ионов кобальта в расплаве KCl–NaCl–LaCl₃–CoCl₂ меньше тока восстановления ионов лантана.

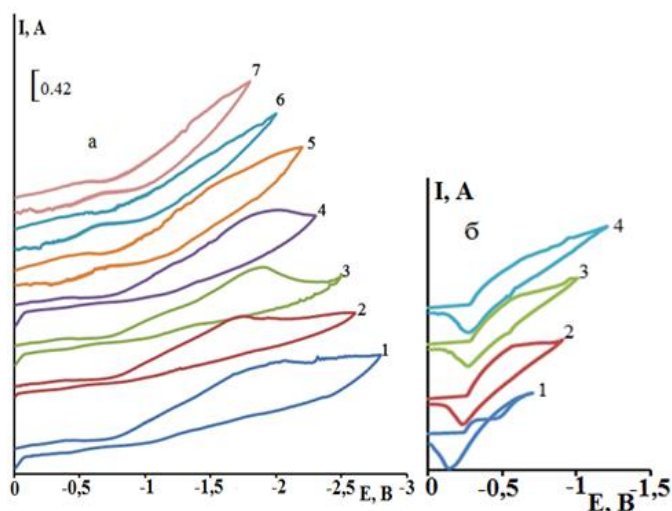


Рис. 7. Вольтамперные зависимости, полученные в расплаве NaCl –KCl–LaCl₃–CoCl₂; C(LaCl₃)=5·10⁻⁴ моль/см³ (CoCl₂)=2.5·10⁻⁴ моль·см⁻³ на вольфрамовом электроде при различных потенциалах реверса –E, В: а) 1 – 2.8; 2 – 2.6; 3 – 2.5; 4 – 2.3; 5 – 2.2; 6 – 2.0; 7–1.8. б) 1-0.7; 2- 0.9; 3-1.0; 4-1.2; V= 0.5 В·с⁻¹. Электрод сравнения – стеклоуглерод, S_w =1.43 см², T= 973K

Вследствие чего ток выделения ионов кобальта при потенциалах выше -1.5В низкий, по сравнению с током восстановления ионов лантана. Поэтому в области потенциалов восстановления ионов лантана волна восстановления ионов кобальта так отчетливо не проявляется, как это видно на рисунке 7б.

Из вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения кобальта на вольфрамовом электроде и лантана на вольфрамовом электроде, покрытом предварительно выделившимся кобальтом, различаются более, чем на 1.0В . Поэтому, электролиз интерметаллидов лантана и кобальта возможен только в кинетическом режиме.

Изучение процесса совместного электровосстановления фторсиликат-ионов и ионов лантана в эквимольном расплаве NaCl-KCl на вольфрамовом электроде

На рисунке 8 приводятся процессы совместного электровосстановления LaCl_3 и Na_2SiF_6 на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl при различных потенциалах возврата. При добавлении в расплав Na_2SiF_6 на вольтамперограммах (рис. 8а) появляются несколько пиков тока при потенциалах $-(1.3-1.6)\text{В}$, положительнее пиков тока восстановления ионов лантана. При анодном растворении осадка, выделившегося на катоде, на вольтамперной зависимости наблюдается несколько волн восстановления ионов кремния. Анализ показал, что если получать вольтамперные кривые через определенные промежутки времени, то высота предельного тока пика восстановления ионов кремния падает (рис. 8б). Через некоторое время волна восстановления исчезает полностью (рис. 8в), уменьшается волна первого предельного тока.

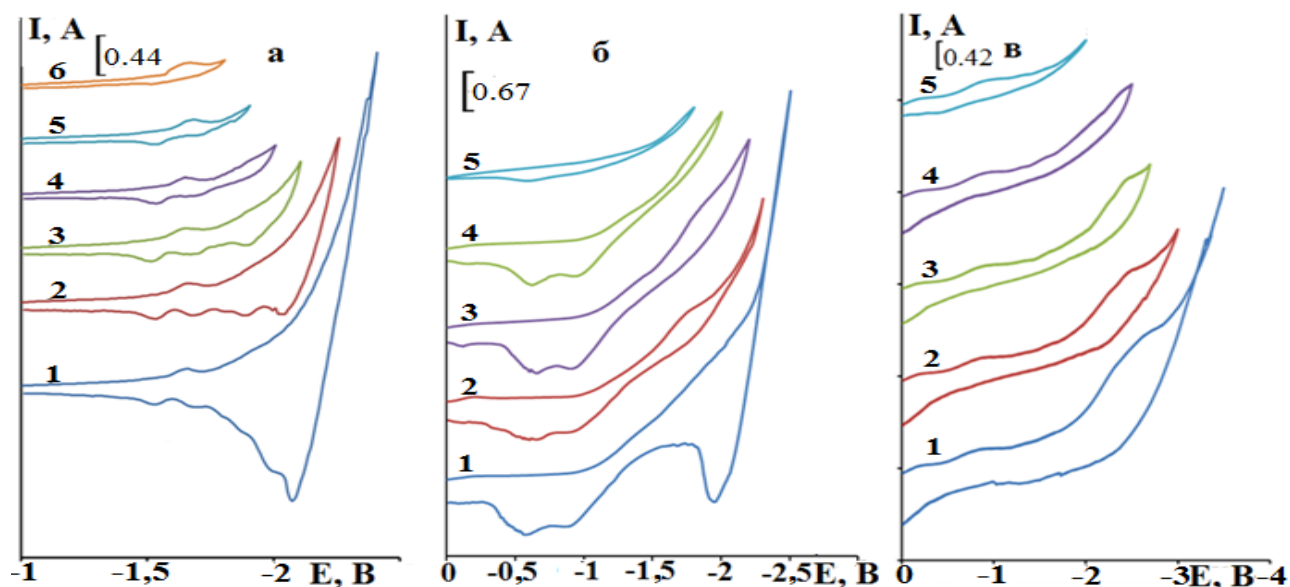


Рис. 8. Вольтамперные зависимости, полученные в расплаве $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ на вольфрамовом электроде; $C(\text{LaCl}_3)=C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)=5\cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³ при различных потенциалах реверса- E , В: а) 1 – 2.4; 2 – 2.25; 3 – 2.1; 4 – 2.0; 5 – 1.9; 6 – 1.8. $V=0.07\text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. $S_w=1.16\text{ см}^2$ б) 1 – 2.5; 2 – 2.3; 3 – 2.2; 4 – 2.0; 5 – 1.8; $S_w=1.18\text{ см}^2$. $V=0.1\text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. в) 1 – 3.5; 2 – 3.0; 3 – 2.7; 4 – 2.5; 5 – 2.0; $V=0.1\text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. $S_w=1.13\text{ см}^2$; ЭС – СУ, $T=973\text{К}$

Это обстоятельство мы связываем с тем, что при высоких температурах (выше 600⁰С) фторсиликаты щелочных металлов термически не устойчивы и разлагаются с образованием летучего четырехфтористого кремния и свободного фторида, при этом концентрация кремния уменьшается с течением времени.

Электрохимический синтез соединений на основе лантана и бора (кремния, кобальта) в эквимольном расплаве NaCl-KCl

С целью определения оптимальных условий процесса электрохимического синтеза боридов, силицидов лантана и интерметаллидов лантана и кобальта было изучено влияние концентрации (С) исходных компонентов синтеза в расплаве, напряжения на ванне (Е_в), продолжительности (τ) процесса электросинтеза на ход процесса электролиза и состав его продукта.

Влияние концентрации фторбората калия, фторсиликата натрия и хлорида кобальта на состав катодных осадков

Для определения оптимальных концентраций LaCl₃ и KBF₄ (CoCl₂, Na₂SiF₆) необходимо учитывать, что в течение первой стадии электросинтеза идет выделение более электроположительного компонента – бора (кобальта, кремния). Электровосстановление ионов лантана начинается по мере выработки фторбората калия (хлорида кобальта, фторсиликата натрия). При плотности тока выше предельного тока выделения бора будет выделяться и лантан. Состав катодного осадка в этих условиях будет зависеть от соотношения парциальных токов выделения бора (кобальта, кремния) и лантана. Влияние концентраций компонентов расплава LaCl₃ и KBF₄ (CoCl₂, Na₂SiF₆) и их соотношения на состав катодного осадка приведено в таблицах 1-3 и на рисунках 9-10.

Таблица 1. Зависимость состава продукта электролиза расплава NaCl-KCl-LaCl₃-KBF₄ (973 К) от мольного соотношения компонентов расплава

$C(\text{LaCl}_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	$C(\text{KBF}_4) \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	$[\text{LaCl}_3]:[\text{KBF}_4]$	Состав продукта электролиза
2.0	6.0	1:3	LaB ₄
2.0	8.0	1:4	LaB ₄ , LaB ₆
2.1	12.7	1:6	LaB ₆

Таблица 2. Зависимость состава продукта электролиза расплава NaCl-KCl-LaCl₃-CoCl₂ (973 К) от мольного соотношения компонентов расплава

$C(\text{LaCl}_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	$C(\text{CoCl}_2) \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	$[\text{LaCl}_3]:[\text{CoCl}_2]$	Состав продукта электролиза
5.0	1.25	1:0.25	Co ₃ La ₂
5.0	2.5	1:0.5	Co ₁₃ La
5.0	3.75	1:0.75	Co ₁₃ La, Co
5.0	7.5	1:1.5	Co

Таблица 3. Зависимость состава продукта электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ (973 К) от мольного соотношения компонентов расплава

$C(\text{LaCl}_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	$C(\text{Na}_2\text{SiF}_6) \cdot 10^{-4}$ моль/см ³	$[\text{LaCl}_3]:[\text{Na}_2\text{SiF}_6]$	Состав продукта электролиза
5.0	2.5	1:0.5	LaSi
5.0	5.0	1:1	LaSi, LaSi ₂
5.0	7.5	1:1.5	LaSi, La ₅ Si ₄
5.0	10.0	1:2	La ₅ Si ₃ , LaSi ₂

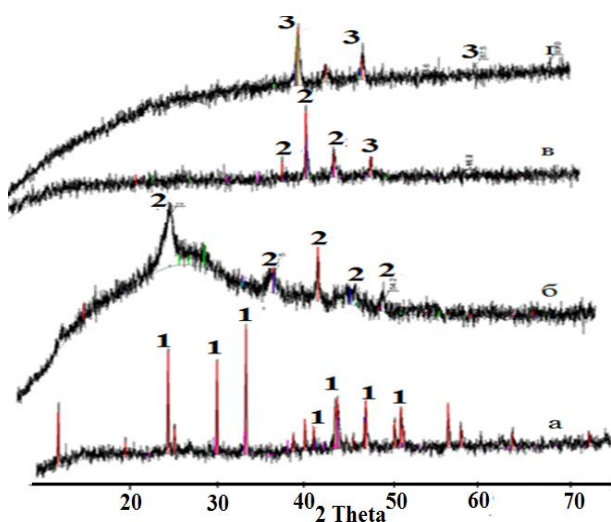


Рис. 9. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-CoCl}_2$ при разных соотношениях концентраций $\text{LaCl}_3:\text{CoCl}_2$: а – 1:0.25, б – 0.5, в – 1:0.75, г – 1:1.5; 1 – пик, соответствующий - Co_3La_2 , 2 – Co_{13}La , 3 – Co. Напряжение на ванне 2.8, $T = 973\text{K}$

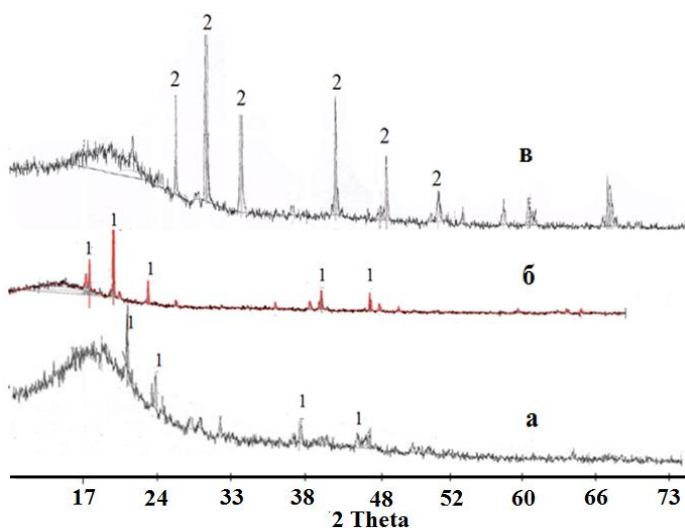


Рис. 10. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ при разных соотношениях концентраций $\text{LaCl}_3:\text{KBF}_4$: а – 1:4, б – 1:6; в – 1:3, 1 – пик, соответствующий - LaB_6 ; 2 – LaB_4 ; Напряжение на ванне 2.6 В. $T = 973\text{K}$

Влияние напряжения на ванне на состав катодных осадков

Была проведена серия экспериментов при различных напряжениях на ванне в эквимольном расплаве. Рентгенофазовый анализ продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ (CoCl_2 , Na_2SiF_6) приведен на рисунках 11-12 и в таблицах 4-6.

Таблица 4. Зависимость состава продукта электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ от напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В			
	2.0	2.4	2.6	2.8
$\text{NaCl}(38.52\%) - \text{KCl}(49.02\%) - \text{LaCl}_3(3.12\%) - \text{KBF}_4(9.34\%)$.	LaB ₆	LaB ₄ , LaB ₆	LaB ₆	LaB ₆
$\text{NaCl}(39,7\%) - \text{KCl}(50.5\%) - \text{LaCl}_3(3.2\%) - \text{KBF}_4(6.6\%)$.	LaB ₄	LaB ₄	LaB ₆	LaB ₆

Таблица 5. Зависимость состава продукта электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-CoCl}_2$ от напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В		
	2.4	2.6	2.8
$\text{NaCl}(39.49\%) - \text{KCl}(50.26\%) - \text{LaCl}_3(7.33\%) - \text{CoCl}_2(2.92\%)$.	$\text{Co}_{13}\text{La}, \text{Co}$	Co_7La_2 $\text{Co}_{13}\text{La}, \text{Co}$	$\text{Co}_{13}\text{La}, \text{Co}$

Таблица 6. Зависимость состава продукта электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ от напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В		
	2.6	2.7	2.8
$\text{NaCl}(38.45\%) - \text{KCl}(48.94\%) - \text{LaCl}_3(7.14\%) - \text{Na}_2\text{SiF}_6(5.47\%)$.	La_5Si_3 LaSi	LaSi_2 La_5Si_3 LaSi	La_5Si_4 La_5Si_3 LaSi

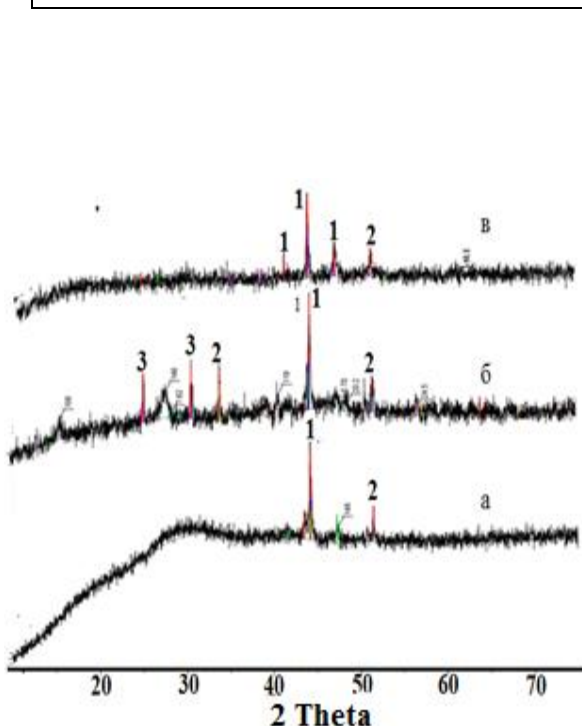


Рис. 11. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-CoCl}_2$ при соотношениях концентраций $\text{LaCl}_3:\text{CoCl}_2=1:0.5$; при напряжениях на ванне: а – 2.4, б – 2.6, в – 2.8; 1 – пик, соответствующий - Co_{13}La , 2 – Co , 3- Co_7La_2 . $T = 973\text{K}$

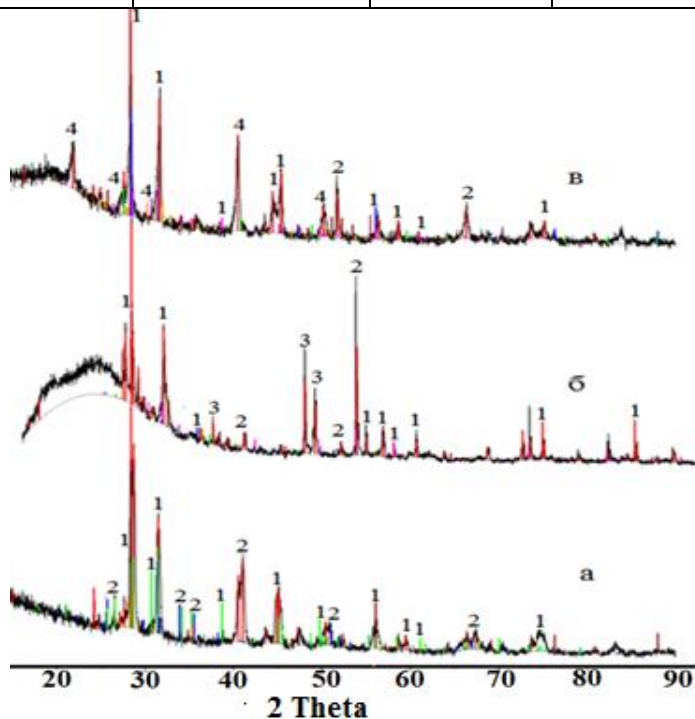


Рис. 12. Рентгенограмма продуктов электролиза системы $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ при соотношениях концентраций $\text{LaCl}_3:\text{Na}_2\text{SiF}_6: - 1:1$; пик 1 соответствует - LaSi , 2- La_5Si_3 , 3- LaSi_2 4- La_5Si_4 ; при разных напряжениях на ванне: а – 2.6В, б – 2.7В, в – 2.8 В. $T = 973\text{K}$

Влияние продолжительности ведения процесса электросинтеза на состав катодных осадков

Продолжительность ведения процесса электролиза оказывает существенное влияние на состав образующихся силицидных фаз, но на состав боридных фаз

влияет несущественно. Исходя из этого, оптимальное время синтеза для получения порошка LaB_6 составляет 60–150 мин. Результаты рентгенофазового анализа приведены на рисунках 13-14, и в таблицах 7-8.

Таблица 7. Зависимость фазового состава продукта электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ продолжительности процесса. $T = 973 \text{ K}$, $E = 2.6 \text{ В}$

Состав расплава, мас. %	Продолжительность электролиза, мин.			
	30	60	90	120 и более
$\text{NaCl}(38.52\%) - \text{KCl}(49.02\%) - \text{LaCl}_3(3.12\%) - \text{KBF}_4(9.34\%)$.	В	В, LaB_6	LaB_6	LaB_6

Таблица 8. Зависимость фазового состава продукта электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ от продолжительности процесса. $T = 973 \text{ K}$, $E = -2.8 \text{ В}$

Состав расплава, мас. %	Продолжительность электролиза, мин.			
	30	60	90	120
$\text{NaCl}(38.45\%) - \text{KCl}(48.94\%) - \text{LaCl}_3(7.14\%) - \text{Na}_2\text{SiF}_6(5.47\%)$.	LaSi	LaSi La_5Si_3	LaSi La_5Si_3	La_5Si_3 La_5Si_4

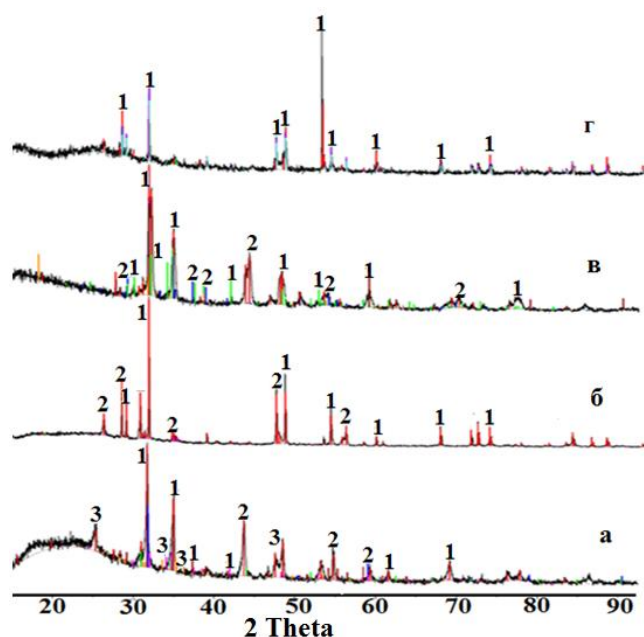


Рис. 13. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$: а – 120 мин., б – 90 мин., в – 60 мин., г – 30 мин.; 1 – пик, соответствующий – LaSi , 2 – La_5Si_3 , 3 – La_5Si_4 ; Напряжение на ванне 2.8, $T = 973 \text{ K}$

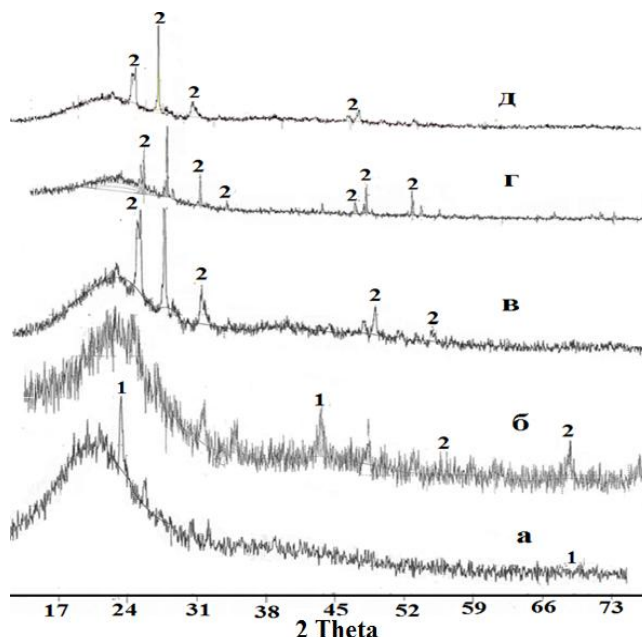


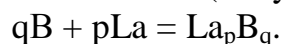
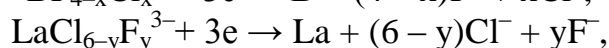
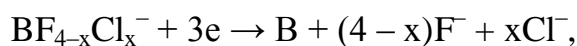
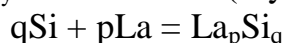
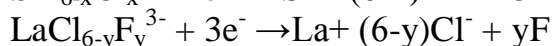
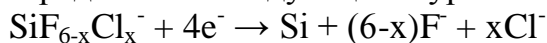
Рис. 14. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$: а – 30 мин., б – 60 мин., в – 90 мин., г – 120 мин., д – 150 мин.; 1 – пик, соответствующий – В, 2 – LaB_6 ; Напряжение на ванне 2.6, $T = 973 \text{ K}$

Таким образом, оптимальная продолжительность процесса электролиза для получения фаз боридов, силицидов и интерметаллидов лантана составляет порядка 30-120 мин. В целом, процесс электролиза соединений на основе лантана определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, продолжительностью электролиза, напряжением на ванне.

На основании вышеизложенного процесс электросинтеза боридов, силицидов и интерметаллидов лантана можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- выделение более электроположительного компонента (бора, кремния и кобальта);
- осаждение более электроотрицательного компонента (лантана) на предварительно выделенном боре (кремнии и кобальте);
- взаимная диффузия лантана и бора (кремния, кобальта) с образованием различных по составу фаз.

Электрохимические процессы, происходящие при образовании силицидов и боридов лантана, можно представить следующими уравнениями:



Исследование морфологии и гранулометрического состава полученных порошков.

Проведены исследования гранулометрического состава синтезированных порошков (рис. 15-17). Анализ показал что в полученном образце содержится как nano-, ультрадисперсные (500-800нм), так и субмикродисперсные частицы (микронные размеры)

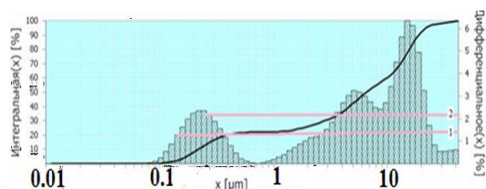


Рис. 15. Диаграмма распределения по размерам частиц порошка LaB_6 , полученного электрохимическим синтезом в системе (мас.%) $\text{NaCl}(38.52) - \text{KCl}(49.02) - \text{LaCl}_3(3.12) - \text{KBF}_4(9.34)$ при напряжении на ванне 2.6 В и $T = 973$ К, подложка – W

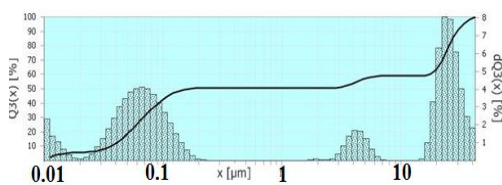


Рис. 16. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных электрохимическим синтезом в системе (мас.%) $\text{NaCl}(39.88) - \text{KCl}(50.76) - \text{LaCl}_3(7.4) - \text{CoCl}_2(1.96)$ при напряжении на ванне 2.8 В и $T = 973$ К, подложка – W

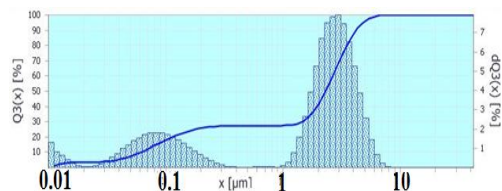


Рис. 17. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных электрохимическим синтезом в системе (мас.%) $\text{NaCl}(38.45) - \text{KCl}(48.94) - \text{LaCl}_3(7.14) - \text{Na}_2\text{SiF}_6(5.47)$ при напряжении на ванне 2.7 В и $T = 973$ К, подложка – W

На рисунке 18 приведены результаты исследования морфологии частиц синтезированных соединений лантана. На микрофотографиях анализируемых образцов продуктов электросинтеза полученные фазы идентифицируются в различных структурных модификациях.

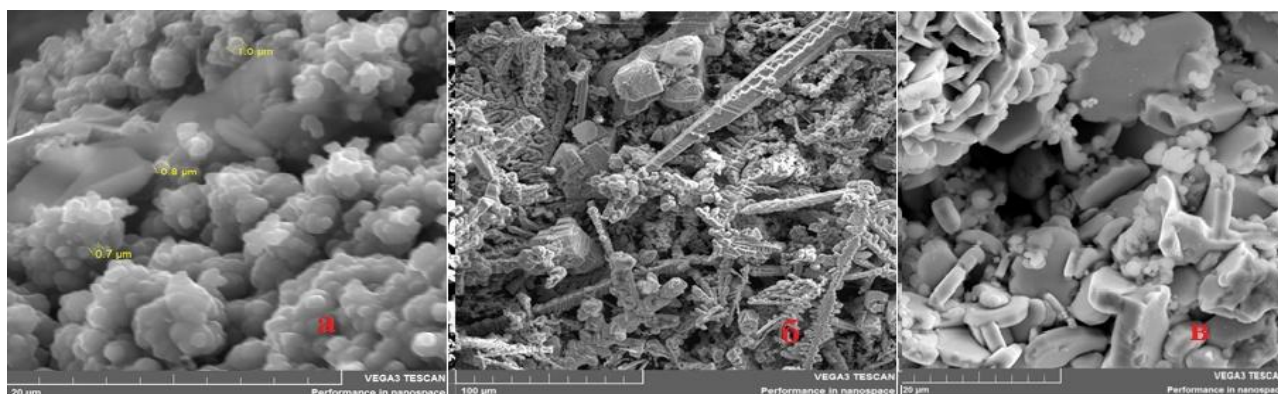


Рис. 18. Микрофотографии поверхности образца, полученного электролизом расплава: **а)** NaCl (38.52%) – KCl (49.02%)–LaCl₃ (3.12 %) – KBF₄ (9.34 %) при напряжении на ванне 2.6 В; **б)** NaCl(39,88%) – KCl(50.76%)–LaCl₃(7.4 %) –CoCl₂(1.96 %) при напряжении на ванне 2.8 В; **в)** NaCl(38.45%) –KCl(48.94%)–LaCl₃(7.14%)–Na₂SiF₆(5.47%) при напряжении на ванне 2.7 В. Электрод – W; T=973 К

Результаты, полученные при исследовании совместного электровосстановления ионов лантана, бора (кремния) и кобальта, были использованы при разработке высокотемпературного электрохимического синтеза боридных и силицидных фаз лантана, интерметаллидов лантана и кобальта в галогенидных расплавах. Таким образом, показана возможность прямого электрохимического синтеза боридов, силицидов и интерметаллидов лантана в галогенидных расплавах.

Выводы

1. Установлено, что электровыделение металлического лантана из хлоридных расплавов KCl-NaCl-CsCl, KCl-NaCl на вольфрамовом электроде является первичным электрохимическим процессом и осуществляется при потенциалах, положительнее потенциалов разложения фоновых электролитов. Показано, что электровосстановление ионов лантана LaCl₆³⁻ до скоростей поляризации 0.1 В/с, контролируется стадией массопереноса, а при более высоких скоростях развертки потенциала сказывается замедленность скорости переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов лантана LaCl₆³⁻ в эквимольном KCl-NaCl (973К) и эвтектическом KCl-NaCl-CsCl (823К) расплавах.

2. Показано, что в хлоридно-фторидных расплавах электровосстановление ионов лантана LaF₆³⁻ на вольфрамовом и молибденовом электродах происходит в области потенциалов, близких к потенциалам разложения фонового электролита. В связи с этим выявить волну восстановления фторидных комплексов лантана не удастся на этих электродах. На серебряном электроде, вследствие сплавообразования материала электрода с выделяющимся металлическим лантаном, имеет место деполяризация, позволяющая выявить волну восстановления фторидных комплексов лантана.

3. Изучено совместное электровосстановление хлоридных LaCl₆³⁻ и фторидных LaF₆³⁻ комплексов лантана с фторборат- и фторсиликат ионами на вольфрамовом и молибденовом электродах на фоне эквимольного расплава KCl-NaCl. Показано, что потенциалы выделения бора (кремния) и лантана различаются примерно на 0.6÷0.9В. Столь существенная разница в потенциалах выделения бора (кремния) и

лантана позволяет реализовать электрохимический синтез боридов и силицидов лантана только в кинетическом режиме.

4. Изучено совместное электровосстановление хлоридных комплексов лантана LaCl_6^{3-} и кобальта CoCl_4^{2-} в эквимольном расплаве KCl-NaCl на вольфрамовом электроде. Показано, что потенциалы выделения металлического кобальта и лантана различаются более, чем на 1.0 В и электрохимический синтез интерметаллидов лантана и кобальта возможен только в кинетическом режиме.

5. Установлено, что механизм электросинтеза определяется условиями проведения электролиза. В потенциостатических условиях, при потенциалах отрицательнее потенциалов выделения более электроотрицательного элемента (лантана) имеет место совместное выделение бора (кремния, кобальта) и лантана и процесс синтеза определяется энергией активации реакции взаимодействия лантана с бором (кремнием, кобальтом) на катоде. В гальваностатическом режиме при плотностях тока меньших предельной плотности тока выделения бора (кремния, кобальта) ионы лантана не восстанавливаются. По мере уменьшения концентраций ионов бора (кремния, кобальта) в расплаве при заданной плотности тока начнет выделяться лантан, и электросинтез соединений будет происходить за счет реакционной диффузии. При плотностях тока значительно выше предельной плотности тока выделения бора (кремния, кобальта) имеет место совместное электровыделение элементов и их взаимодействие на атомарном уровне на катоде с образованием различных фаз боридов, силицидов и интерметаллидов.

6. Разработан способ высокотемпературного электрохимического синтеза порошков боридов, силицидов лантана и интерметаллидов лантана и кобальта в галогенидных расплавах. Показано, что электросинтез определяется составом расплава, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза. Определены оптимальные условия получения нано- и ультрадисперсных порошков боридов, силицидов лантана и интерметаллидов лантана и кобальта.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

а) статьи в журналах из Перечня ВАК

1. Кушхов, Х.Б. Электрохимический синтез дисперсных порошков боридных фаз лантана из галогенидных расплавов / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – № 2. – 2014. – С 11-16.
2. Кушхов, Х.Б. Электрохимический синтез функциональных порошков на основе лантана и бора из галогенидных расплавов / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – Том III. – № 3. – 2013. – С 31-34.
3. Кушхов, Х.Б. Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при $T=823\text{K}$ / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Расплавы. – №1. – 2012. – С 50-59.
4. Виндижева, М.К. Электрохимический синтез наноразмерных порошков боридов лантана в ионных расплавах / М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, Х.Б. Кушхов, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Перспективные материалы. – 2010.

– С 177-180.

б) публикации в материалах конференций

1. Кушхов, Х.Б. Электрохимический синтез функциональных материалов на основе лантана и церия / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова (Нафонова), А.Х. Абазова, З.Х. Кярова // Труды Кольского научного центра. РАН. Химия и материаловедение. II Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная памяти академика В.Т. Калинникова. – № 1. – Апатиты. – 2015. – С. 247-250.
2. Кушхов, Х.Б. Исследование совместного электровосстановления ионов лантана и гадолиния в расплаве NaCl-KCl при T=973 К / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова (Нафонова), А.Х. Абазова, В.Б. Бала, З.Х. Хуранова // Сборник трудов по материалам Международной научно-практической конференции. «Наука, образование общество: проблемы и перспективы развития» – Часть 10. Тамбов– 2013. С 106-108.
3. Кушхов, Х.Б. Исследование совместного электровосстановления ионов церия (лантана) и фторсиликат-ионов в эквимольном расплаве K₂Na//Cl при T=973 К / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова (Нафонова), А.Х. Абазова, В.Б. Бала, З.Х. Хуранова // Сборник трудов по материалам Международной научно-практической конференции. «Наука, образование общество: проблемы и перспективы развития» – Часть 10. – Тамбов – 2013. – С 108-109.
4. Кушхов, Х.Б. Исследование совместного электровосстановления ионов лантана и гадолиния в расплаве NaCl-KCl при T=973 К / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова (Нафонова), А.Х. Абазова, В.Б. Бала, З.Х. Хуранова // Материалы международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. «Перспектива». – 2013. – Том II. – Нальчик. – С 171-175.
5. Виндижева, М.К. Исследование механизма электровосстановления ионов лантана на алюминиевом и вольфрамовом электродах в расплаве NaCl-KCl-CsCl / М.К. Виндижева, Р.А. Карашаева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Нафонова (Калибатова), А.С. Узденова // Наука и устойчивое развитие. Сборник статей III Всероссийской научной конференции. – Нальчик.– 2009. – С. 310-314.
6. Виндижева, М.К. Исследование совместного электровосстановления ионов лантана с фторборат-ионами на различных электродах в расплаве NaCl-KCl / М.К. Виндижева, Р.А. Карашаева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Нафонова // Сборник научных трудов молодых ученых. – Нальчик. –2008. – С. 67-70.
7. Кушхов, Х.Б. Высокотемпературный электрохимический синтез гексаборида лантана в ионных расплавах / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Калибатова (Нафонова) // Материалы международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. «Перспектива». – 2010. – Нальчик. – С.237-240.

б) тезисы

1. Калибатова, М.Н. Высокотемпературный электросинтез боридов лантана и церия из галогенидных расплавов / М.Н. Калибатова, А.Х. Абазова // Материалы 51-й международной научной студенческой конференции «Студент и науч-

но-технический прогресс» – Новосибирск. –2013. – С 92.

2. Кушхов, Х. Б. Электрохимический синтез боридов лантана в галогенидных расплавах / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Р. Тленкопачев, М.Н. Калибатова (Нафонова) // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов Физическая химия и электрохимия твердых электролитов. Прикладные аспекты высокотемпературной электрохимии. – Нальчик. – 2010. – С 181-182.

3. Kushkhov, H.B. The Investigation of joint electroreduction La, Ce ions and boron-ions in halide melts / H.B. Kushkhov, M.K Vindigeva, R.A. Karashaeva, M.R. Tlenkopachev, M.N. Nafonova // Programm & Abstracts of 2008 Joint Symposium on Molten Salts. – Joint Symposium on Molten Salts. – 2008.

в) патент

1. Пат. 2477340 Российская Федерация. Электролитический способ получения ультрадисперсного порошка гексаборида лантана / Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Узденова А.С., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Нафонова (Калибатова) М.Н. // Заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский гос. университет. № 201111 9428/07; Заявл. 13.05.2011; Опубл. 10.03.2013. Бюл. № 7. – 5 С.