

*На правах рукописи*

**ЧУКСИН СТАНИСЛАВ ИВАНОВИЧ**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ НА  
ОСНОВЕ НЕОДИМА (ПРАЗЕОДИМА), БОРА И МЕТАЛЛОВ  
ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург-2013

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии и в ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» Федерального бюджетного общеобразовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова».

**Научный руководитель:** Кушхов Хасби Билялович,  
доктор химических наук, профессор,

**Официальные оппоненты:** Катышев Сергей Филиппович  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой

Новосёлова Алёна Владимировна  
кандидат химических наук, доцент  
ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН»  
старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Новомосковский институт РХТУ им.  
Д.И.Менделеева

*Защита состоится 25 сентября 2013 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.*

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

E-mail: [N.P.Kulik@ihte.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.uran.ru). Факс +7(343)3745992.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20.

Автореферат разослан «24» августа 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Кулик Н.П.

**Актуальность темы.** В последние два десятилетия материалы, в состав которых входят редкоземельные элементы, находят широкое применение во множестве областей: металлургия специальных сплавов, лазерная техника; производство постоянных магнитов, при изготовлении новых типов катализаторов, поглотителей нейтронов в ядерной технике и т.д.

Интерметаллические тугоплавкие соединения редкоземельных металлов (РЗМ) с металлами триады железа и бором обладают высокими магнитными характеристиками. После открытия уникальных магнитных свойств сплавов типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в начале 80-х годов двадцатого века спрос на металлический неодим и его соединения резко увеличился и продолжает расти до сих пор.

Основным способом, которым получают магнитотвердые материалы на основе РЗМ, является сплавление компонентов при высоких температурах с последующим диспергированием в инертной атмосфере. Эти процессы сложны в технологическом оформлении, протекают при высоких температурах.

Одним из наиболее перспективных способов получения, на наш взгляд, является электрохимический синтез из расплавленных галогенидов. Для эффективного использования этого метода нужно обладать надежной информацией о электрохимическом поведении ионов неодима и празеодима в расплавленных солях, а также об их совместном электровосстановлении с компонентами синтезируемых соединений.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» (Госконтракт № 16.552.11.7045) и проекта РФФИ № 09-03-96510-р\_юг\_а.

**Цель работы** – теоретическое обоснование и разработка метода электрохимического синтеза боридов неодима и празеодима и интерметаллических соединений на основе неодима (празеодима) с бором и металлами триады железа из галогенидных расплавов.

Цель работы определяет следующие **задачи**:

- Изучить процессы электрохимического восстановления ионов неодима (празеодима) в хлоридных расплавах на инертном вольфрамовом электроде;
- Установить влияние анионного состава расплава на электрохимическое восстановление ионов празеодима (неодима) в галогенидных расплавах;
- Установить закономерности протекания процессов совместного электровосстановления ионов неодима (празеодима) с фторборат-ионами и ионами металлов триады железа в галогенидных расплавах;
- Определить условия электрохимического синтеза наноразмерных порошков боридов неодима и празеодима из галогенидных расплавов;
- Разработать процессы высокотемпературного электрохимического синтеза тройных интерметаллических соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа из галогенидных расплавов.

**Научная новизна:**

- Осуществлен процесс совместного электровосстановления ионов неодима (празеодима) с ионами бора и металлов триады железа из хлоридно-фторидных расплавов при 973К;
- Реализован высокотемпературный электрохимический синтез наноразмерных порошков боридов неодима и празеодима при 973К из галогенидных расплавов;
- Реализован высокотемпературный электрохимический синтез порошков интерметаллических соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа при 973К из галогенидных расплавов;
- Определены оптимальные параметры электрохимического синтеза наноразмерных порошков боридов неодима и празеодима: состав расплава, потенциал электролиза, плотность катодного тока, продолжительность электролиза.

### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследований процессов электровосстановления ионов неодима и празеодима на вольфрамовом электроде в хлоридных расплавах.
2. Результаты исследований влияния анионного состава электролита на механизм электровосстановления ионов неодима и празеодима.
3. Результаты исследований процесса совместного электровосстановления ионов неодима и празеодима с фторборат-ионами и ионами металлов триады железа в галогенидных расплавах.
4. Результаты исследований по определению условий высокотемпературного электрохимического синтеза двух- и трёхкомпонентных соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа.

**Практическая значимость.** Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии получения наноразмерных порошков боридов неодима и празеодима и тройных интерметаллических соединений на основе неодима (празеодима) с бором и металлами триады железа методом электрохимического синтеза.

**Личный вклад** соискателя состоит в анализе литературных данных, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Определение темы и задач диссертационной работы, анализ, обсуждение и обобщение результатов выполнены автором совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором Х.Б. Кушховым.

Фазовый и гранулометрический состав, морфологию нанодисперсных порошков боридов неодима и празеодима и тройных соединений на их основе исследовали на оборудовании ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» ФГБОУ ВПО КБГУ.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены на EUCHEM 2006 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids

(Тунис, 2006), XXV научной конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева (Новомосковск, 2006), 2008 Joint Symposium on Molten Salts, (Япония, 2008), Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009), Межрегиональном Пагоушском симпозиуме, (Грозный, 2010), XV конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2010).

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в 12 печатных работах, в том числе в 1 статье, 9 тезисах докладов и 2 патентах РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 51 рисунок, список цитируемой литературы включает 111 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** приведен обзор литературных источников по строению и физико-химическим свойствам расплавов, содержащих ионы неодима (празеодима), бора и металлов триады железа, а также по электрохимическому получению этих элементов и соединений на их основе из расплавленных солевых сред.

**Во второй главе** приведены методики экспериментов и подготовки реактивов, описаны конструкции электрохимической ячейки и электродов. Для решения поставленных задач использовались методы: циклическая вольтамперометрия, потенцио- и гальваностатический электролиз, рентгенофазовый метод анализа продуктов электролиза и лазерный дифракционный анализ размера частиц. В качестве растворителей использовали расплавы: KCl-NaCl (эквимольный) и KCl-NaCl-CsCl (эвтектический). Неодим, празеодим и металлы триады железа вводили в расплав в виде безводных хлоридов, очищенных от следов влаги и оксихлоридов с помощью

тетрахлорида углерода по известной методике. Фторборат калия перекристаллизовывали в HF и промывали в спирте. Все исследования проводились в атмосфере очищенного и осушенного аргона.

Вольтамперные зависимости были получены с помощью электрохимических комплексов AUTOLAB PGSTAT 30 и PAR 2273, сопряженных с компьютером. В качестве рабочего электрода применялась вольфрамовая проволока (диаметром 0,5 мм). Анодом и контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения был использован квазиобратимый стеклоуглеродный электрод (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм). Потенциал такого электрода, определяется редокс-процессами в расплаве и зависит от его состава и температуры. Использование стеклоуглеродного квази-электрода позволило избежать изменения состава расплава в результате коррозии оксидных материалов, которые используют в качестве мембран в конструкции классических электродов сравнения.

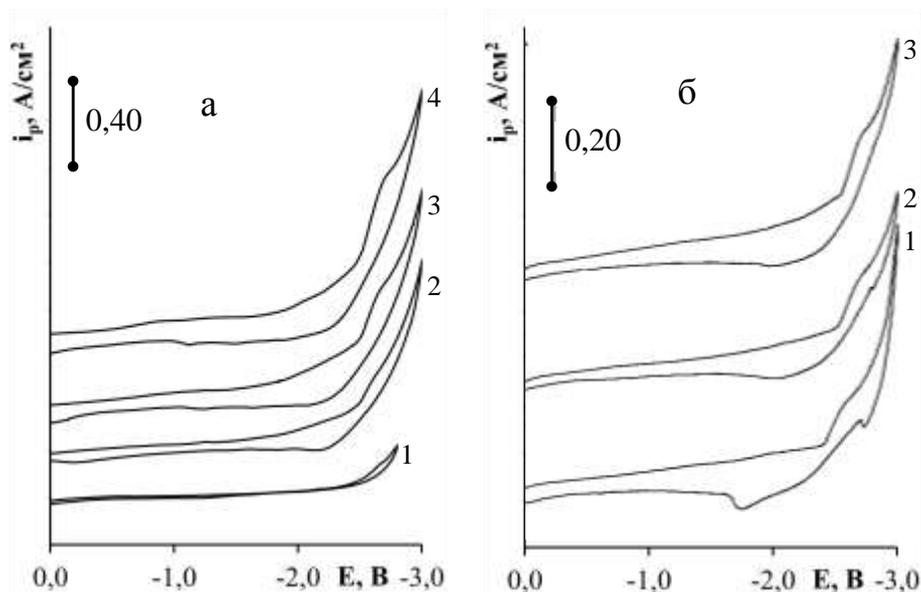
Рентгенофазовый анализ полученных катодных продуктов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (Россия). Размер частиц исследовали лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech (Германия). Морфология полученных порошков исследована на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 LMX.

**В третьей и четвертой главах** приведены экспериментальные исследования по совместному электровосстановлению ионов неодима (празеодима) с фторборат-ионами и ионами металлов триады железа, а также по синтезу боридов неодима и празеодима и тройных соединений с металлами триады железа и обсуждение их результатов.

**Исследование процессов восстановления ионов неодима и празеодима в эквимольном KCl-NaCl и эвтектическом KCl-NaCl-CsCl расплавах на вольфрамовом электроде**

На рисунке 1 приведены вольтамперограммы электровосстановления

ионов неодима и празеодима на вольфрамовом электроде в расплаве NaCl-KCl при 973К относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения.

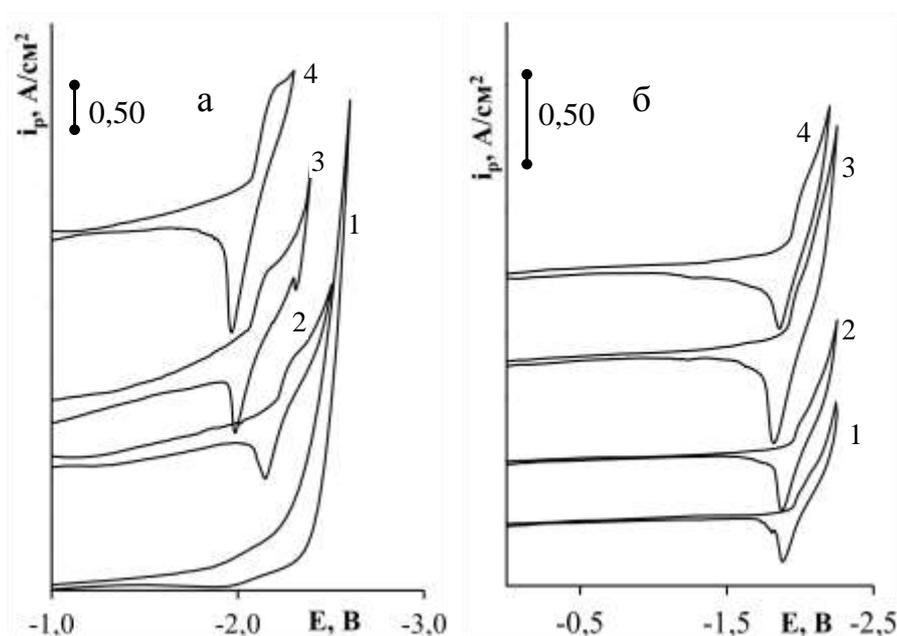


**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl на вольфрамовом электроде при добавлении а)  $\text{NdCl}_3$ ;  $C(\text{NdCl}_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>: 1 – фон; 2 – 1,1; 3 – 1,9; 4 – 2,9, б)  $\text{PrCl}_3$ ;  $C(\text{PrCl}_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>: 1 – 0,9; 2 – 1,5; 3 – 2,6,  $V = 0,5$  В/с,  $T = 973\text{K}$

Волны восстановления ионов неодима (рис. 1а) и празеодима (рис. 1б) появляются при потенциалах близких к потенциалам выделения щелочных металлов. Высота волны в обоих случаях растёт с увеличением концентрации деполаризатора. Добавка к фоновому электролиту порядка  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> хлорида неодима приводит к появлению волны процесса электровосстановления ионов неодима. Перед основной волной при потенциалах порядка  $-(2,1 \div 2,2)\text{В}$  наблюдается перегиб. Волна восстановления ионов празеодима (рис. 1б) наблюдается при потенциалах порядка  $-(2,4 \div 2,5)\text{В}$  и находится примерно на  $100 \div 150\text{мВ}$  положительнее потенциалов восстановления ионов неодима. Волна восстановления не очень четко выражена, поэтому перед проведением расчета кинетических параметров проводилось дифференцирование вольтамперной кривой.

С целью выяснения влияния температуры процесса на электровосстановление ионов неодима и празеодима нами были проведены исследования на фоне расплава NaCl-KCl-CsCl при температуре 823К (рис.2). На вольтамперной зависимости наблюдается лишь одна волна – волна процесса

восстановления ионов неодима (празеодима). Высота волны растет с увеличением их концентрации. На фоне низкотемпературного расплава NaCl-KCl-CsCl как волны электровосстановления ионов неодима и празеодима, так и волны окисления продуктов катодного цикла ярче выражены, чем в эквимольном расплаве NaCl-KCl и смещены в положительную область потенциалов. Последнее связано, по-видимому, с изменением потенциала квазиэлектрода сравнения.



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CsCl на вольфрамовом электроде при добавлении а)  $\text{NdCl}_3$ ;  $\text{C}(\text{NdCl}_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>: 1 – фон; 2 – 1,72; 3 – 2,35; 4 – 2,83, б)  $\text{PrCl}_3$ ;  $\text{C}(\text{PrCl}_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>: 1 – 1,29; 2 – 1,89; 3 – 2,43,  $V = 0,5 \text{ В/с}$ ,  $T = 823 \text{ К}$

### Анализ вольтамперограмм процесса электровосстановления ионов неодима и празеодима в хлоридных расплавах

Для выяснения характера электродных процессов нами были проанализированы вольтамперные зависимости электровосстановления ионов неодима и празеодима по общеизвестным диагностическим критериям. Был проведен расчет следующих параметров: потенциалы пика и полупика, предельный ток и ток пика, количество электронов в электродном процессе. В таблицах 1-2 приведены рассчитанные нами на основании экспериментальных данных параметры восстановления ионов неодима и празеодима на вольфрамовом электроде на фоне хлоридных расплавов.

**Таблица 1.**

Электрохимические параметры процесса восстановления  $\text{NdCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$ .  $T = 973\text{K}$

$C, \cdot 10^4$ МОЛЬ/Л	V, В/с	$i_p, \text{A/cm}^2$	$\varphi_p, \text{В}$	$\varphi_{p/2}, \text{В}$	$\Delta\varphi, \text{В}$	n, ( $\alpha n_\alpha$ )
2,9	1,0	0,31	-2,885	-2,781	-0,104	1,85
	0,5	0,23	-2,827	-2,736	-0,091	2,12
	0,1	0,13	-2,704	-2,626	-0,078	2,47
	0,05	0,10	-2,690	-2,617	-0,073	2,64
1,9	1,0	0,22	-2,841	-2,734	-0,107	1,80
	0,5	0,16	-2,778	-2,683	-0,095	2,03
	0,1	0,09	-2,642	-2,565	-0,077	2,50
	0,05	0,07	-2,635	-2,562	-0,073	2,64
1,1	1,0	0,10	-2,708	-2,602	-0,106	1,82
	0,5	0,08	-2,671	-2,578	-0,093	2,07
	0,1	0,05	-2,590	-2,514	-0,076	2,54
	0,05	0,04	-2,590	-2,519	-0,071	2,72

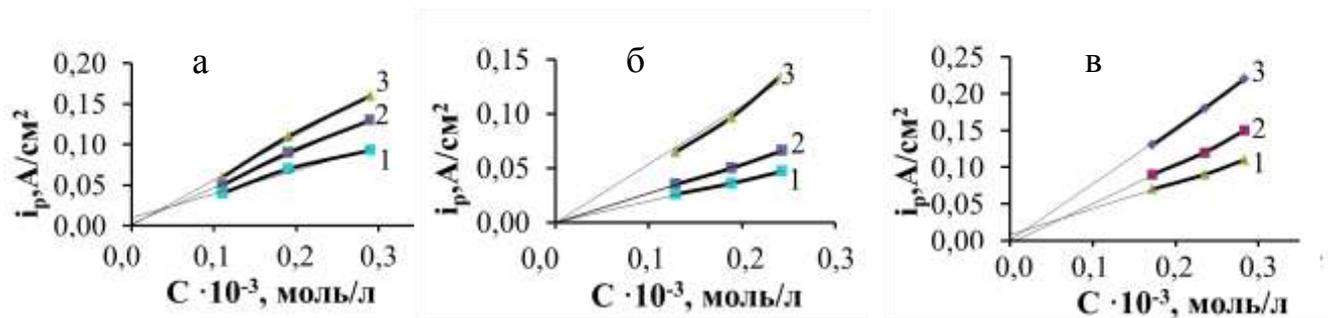
**Таблица 2.**

Электрохимические параметры процесса восстановления  $\text{PrCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CsCl}$ .  $T = 823\text{K}$

$C, \cdot 10^4$ МОЛЬ/Л	V, В/с	$i_p, \text{A/cm}^2$	$-\varphi_p, \text{В}$	$\varphi_{p/2}, \text{В}$	$\Delta\varphi, \text{В}$	n, ( $\alpha n_\alpha$ )
1,29	10,0	0,282	-2,176	-2,091	-0,085	2,27
	1,0	0,130	-2,06	-1,985	-0,075	2,57
	0,1	0,052	-2,036	-1,966	-0,07	2,75
1,89	10,0	0,442	-2,22	-2,119	-0,101	1,91
	1,0	0,194	-2,106	-2,029	-0,077	2,50
	0,1	0,072	-2,075	-2,005	-0,07	2,75
2,43	10,0	0,566	-2,311	-2,214	-0,097	1,99
	1,0	0,272	-2,182	-2,107	-0,075	2,57
	0,1	0,094	-2,127	-2,059	-0,068	2,84

Рассчитанные нами значения соотношения  $\frac{i_d}{nFC} = (1,19-1,27) \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$  для ионов неодима и  $(1,32-1,38) \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$  для ионов празеодима при стационарных условиях поляризации близки к значениям диффузионной константы. Этот факт, а также прямо пропорциональная зависимость тока пика от концентрации хлоридов неодима и празеодима (рис. 3) указывают на то, что

скорость электрохимического процесса при стационарных условиях поляризации лимитируется скоростью диффузионной стадии.

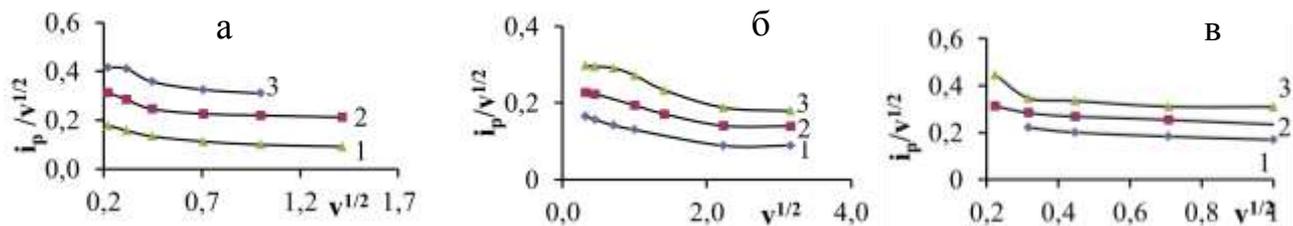


**Рис. 3.** Зависимость плотности тока пика от концентрации:

- а) восстановление  $\text{NdCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl-NaCl-NdCl}_3$  при  $V$  : 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2 В/с.  $T = 973\text{K}$
- б) восстановление  $\text{PrCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CsCl-PrCl}_3$  при  $V =$  : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,5 В/с.  $T = 823\text{K}$
- в) восстановление  $\text{NdCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CsCl-NdCl}_3$  при  $V =$  : 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2 В/с.  $T = 823\text{K}$

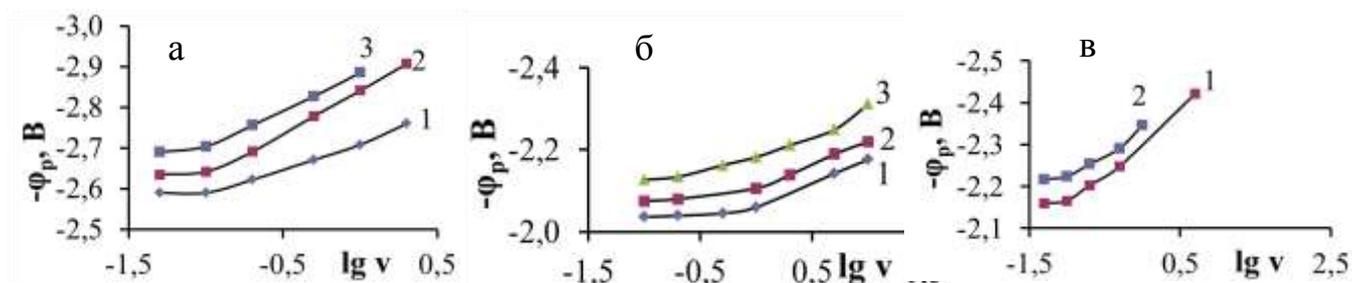
С увеличением скорости поляризации соотношение  $i_p/V^{1/2}$  сохраняет постоянное значение вплоть до скорости 0,2В/с (рис. 4, 5). В зависимости от концентрации депольризатора характеристический перегиб на кривой зависимости  $i_p/V^{1/2}$  от  $V^{1/2}$  меняет положение – с возрастанием концентрации обратимость процесса может быть сохранена при больших скоростях поляризации. Участки кривых, параллельные оси абсцисс, свидетельствуют о том, что при скорости до 0,05 – 0,1 В/с имеет место диффузионный контроль электродного процесса электровосстановления ионов неодима (празеодима).

При увеличении скорости поляризации до 0,1 – 0,5 В/с электродный процесс носит квазиобратимый характер, а при скоростях выше 0,5 В/с переходит в режим лимитирующей стадии переноса заряда. Из вольтамперных измерений в условиях, когда электродный процесс обратим ( $V \leq 0,2$  В/с), с использованием уравнения Рендлса–Шевчика были вычислены коэффициенты диффузии ионов неодима и празеодима (табл. 3).



**Рис. 4.** Зависимости  $i_p/V^{1/2}$  от  $V^{1/2}$ :

- а) восстановление  $NdCl_3$  в расплаве  $KCl-NaCl-NdCl_3$  при  $C(NdCl_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/ $см^3$ : 1 – 1,1; 2 – 1,9; 3 – 2,9,.  $T = 973K$   
 б) восстановление  $PrCl_3$  в расплаве  $KCl-NaCl-CsCl-PrCl_3$  при  $C(PrCl_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/ $см^3$ : 1 – 1,3; 2 – 1,9; 3 – 2,4.  $T = 823K$   
 в) восстановление  $NdCl_3$  в расплаве  $KCl-NaCl-CsCl-NdCl_3$  при  $C(NdCl_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/ $см^3$ : 1 – 1,72; 2 – 2,35; 3 – 2,83.  $T = 823K$



**Рис. 5.** Зависимость потенциала пика циклических вольтамперограмм от десятичного логарифма скорости поляризации:

- а) восстановление  $NdCl_3$  в расплаве  $KCl-NaCl-NdCl_3$  при  $C(NdCl_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/ $см^3$ : 1 – 1,1; 2 – 1,9; 3 – 2,9,.  $T = 973K$   
 б) восстановление  $PrCl_3$  в расплаве  $KCl-NaCl-CsCl-PrCl_3$  при  $C(PrCl_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/ $см^3$ : 1 – 1,3; 2 – 1,9; 3 – 2,4.  $T = 823K$   
 в) восстановление  $NdCl_3$  в расплаве  $KCl-NaCl-CsCl-NdCl_3$  при  $C(NdCl_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/ $см^3$ : 1 – 1,72; 2 – 2,35; 3 – 2,83.  $T = 823K$

**Таблица 3.**

Значения коэффициента диффузии  $D$  для разных составов расплава.

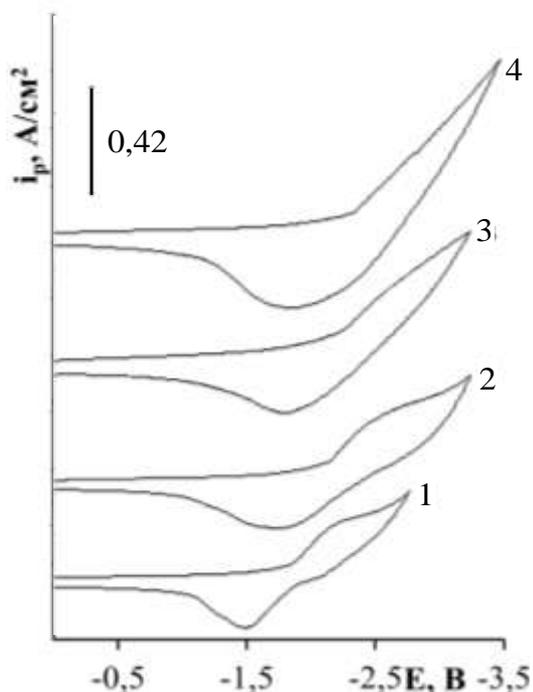
Состав расплава и температура	$D \cdot 10^5, см^2/с$
$KCl-NaCl-NdCl_3, 973K$	3,5-4,0
$KCl-NaCl-PrCl_3, 973K$	3,1-3,7
$KCl-NaCl-CsCl-NdCl_3, 823K$	2,5-3,0
$KCl-NaCl-CsCl-PrCl_3, 823K$	2,1-2,4

По рассчитанному количеству электронов сделан вывод о том, что суммарный процесс электровыделения неодима – трехэлектронный. Наличие дополнительной волны на кривых восстановления ионов неодима может

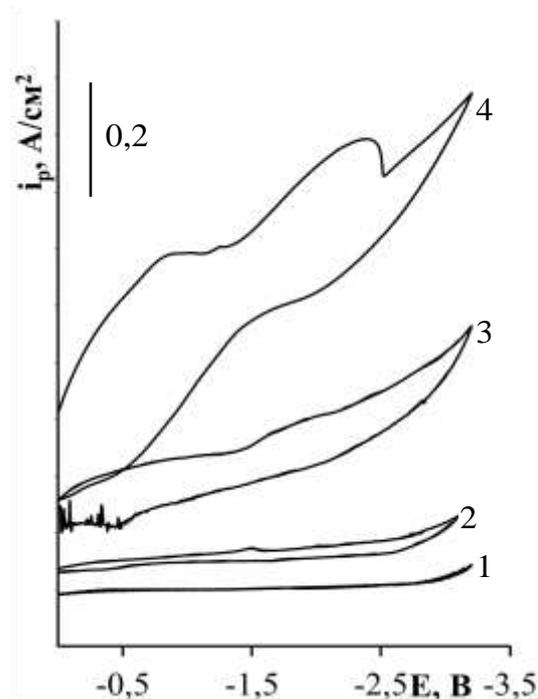
свидетельствовать о его двухстадийности:  $\text{Nd}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Nd}^{2+}$  и  $\text{Nd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Nd}^0$ . Для празеодима механизм одностадиен и сопровождается переносом трех электронов:  $\text{Pr}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Pr}^0$ .

### Влияние фторид-ионов ( $\text{NaF}$ , $\text{KBF}_4$ ) на электровосстановление ионов неодима и празеодима в расплавах $\text{KCl-NaCl}$ и $\text{KCl-NaCl-CsCl}$ на вольфрамовом электроде

Фторид-ион вводили в хлоридный расплав в виде фторида натрия и фторбората калия. При концентрации фторид-иона меньше концентрации ионов неодима и празеодима не наблюдается заметного влияния на ход вольтамперных зависимостей (рис. 6).



**Рис. 6.** Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl-KCl-CsCl-NdCl}_3$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ ) на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении  $\text{NaF}$ ;  $C(\text{NaF}) \cdot 10^4$ , моль/ $\text{см}^3$ : 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3.  $V = 0,2$  В/с,  $T = 823$  К



**Рис. 7.** Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl-KCl-CsCl}$  на вольфрамовом электроде 1 – фон; 2 –  $C(\text{KBF}_4) 1,6 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{см}^3$ ; 3 –  $C(\text{KBF}_4) 3,2 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 4 –  $C(\text{PrCl}_3) 4,6 \cdot 10^{-5}$ , моль/ $\text{см}^3$ ,  $V = 0,2$  В/с,  $T = 823$  К

При повышении концентрации фторид-иона происходит уширение катодной волны, что может свидетельствовать о восстановлении электрохимически активных комплексов различного состава с близкими потенциалами восстановления. Схему образования электрохимически активных частиц можно представить следующей реакцией:



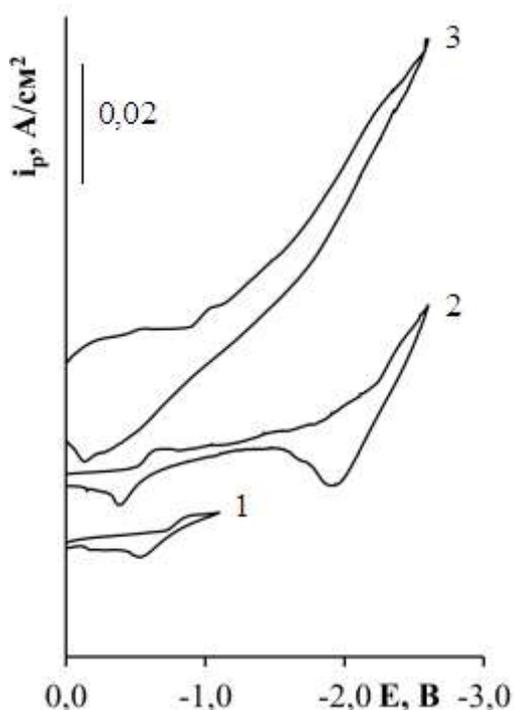
При большом избытке фторид-иона возможно образование чисто фторидного комплекса  $Nd(Pr)F_6^{3-}$ .

Уменьшение наклона волны восстановления ионов неодима (празеодима) свидетельствует об изменении характера электродного процесса и переходе от обратимого (для процесса электровосстановления хлоридных комплексов) к необратимому (при электровосстановлении хлоридно-фторидных и чисто фторидных комплексов).

Влияние добавок фторбората калия на ход вольтамперных кривых восстановления ионов неодима (празеодима) схоже с влиянием NaF – волна восстановления растягивается по оси потенциалов (рис. 7). Добавки фторбората калия приводят к появлению волны совместного восстановления ионов бора с ионами неодима и празеодима с образованием элементного бора и различных фаз боридов. Как следует из рисунка 7, волна электровыделения бора появляется при потенциалах около -1,5В (кривые 2 и 3). При высоких концентрациях фторбората калия волны сильно растянуты по оси потенциалов. С возрастанием температуры волны становятся менее четкими. В интервале концентраций фторбората калия  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> и при температурах 823-973К вольтамперные кривые совместного электровосстановления неодима и празеодима с бором схожи и малоинформативны.

## Совместное электровосстановление ионов неодима (празеодима) с фторборат-ионами и ионами металлов триады железа в расплавах KCl-NaCl и KCl-NaCl-CsCl на вольфрамовом электроде

При добавлении к фоновому электролиту NaCl-KCl хлорида железа на вольтамперной кривой появляется волна восстановления ионов железа в области потенциалов порядка  $-0,8\text{В}$  (рис. 8, кривая 1). Добавка хлорида неодима в расплав, содержащий ионы железа, приводит к появлению волны восстановления ионов неодима при потенциалах около  $-(2,2\div 2,4)\text{В}$  (кривая 2). После добавления фторборат-иона в расплав, содержащий ионы железа и неодима, общий ток резко возрастает, а волны восстановления ионов неодима и



**Рис. 8.** Вольтамперные зависимости расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>-KBF<sub>4</sub>.

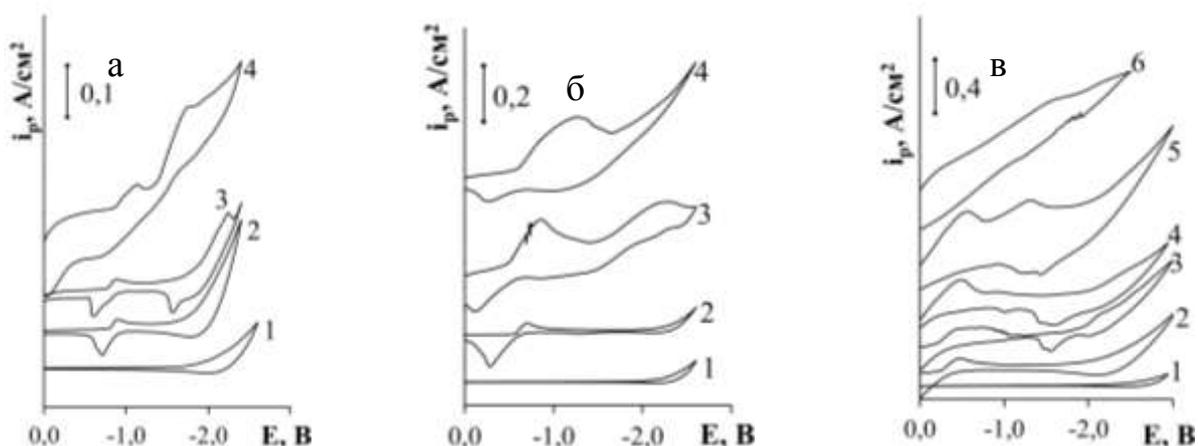
- 1 –  $C(\text{FeCl}_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>,  
 2 –  $C(\text{NdCl}_3) = 3,4 \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>,  
 3 –  $C(\text{KBF}_4) = 6,8 \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>.  
 $V=0,2\text{В/с}$ .  $T=973\text{К}$

железа перестают различаться. На анодном участке циклических вольтамперограмм также не наблюдается отдельных волн окисления.

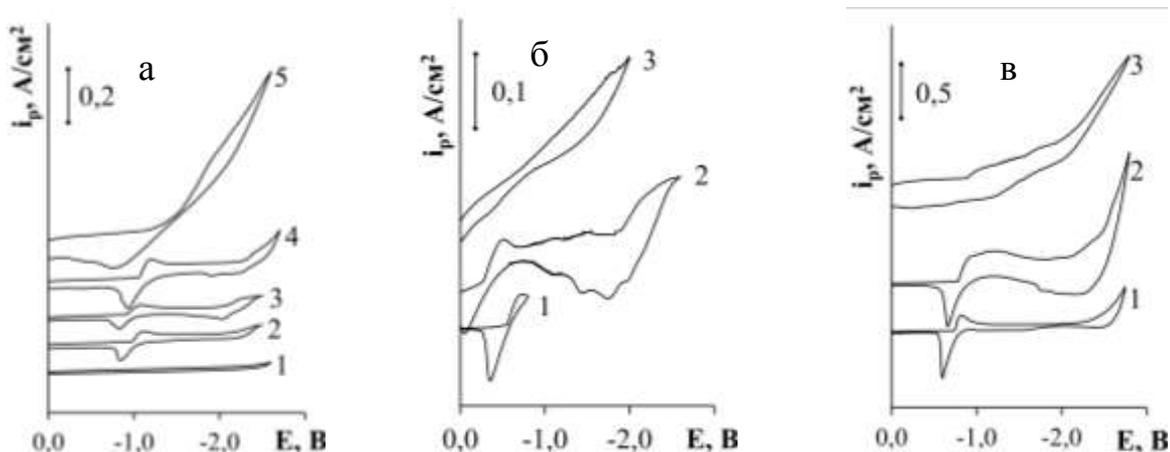
При различных соотношениях концентраций компонентов в расплаве вид вольтамперных кривых совместного электровосстановления может отличаться. Так, на рисунке 9а приведены вольтамперограммы с небольшой концентрацией ионов железа (порядка  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>). Волны на кривой 4 (рис. 9а) – по всей видимости, волны совместного восстановления ионов железа и бора, а также бора и неодима. Это подтверждают данные

рентгенофазового анализа. В состав продуктов электролиза входят в основном бориды железа и неодима (празеодима). Вольтамперограммы совместного восстановления ионов неодима и празеодима с ионами никеля представлены на

рисунках 9б и 9в.



**Рис. 9.** Циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl на вольфрамовом электроде: а) 1 – фон; 2 –  $C(\text{FeCl}_2) 5,1 \cdot 10^{-5}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 3 –  $C(\text{PrCl}_3) 0,77 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 4 –  $C(\text{KBF}_4) 3,88 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ,  $V = 0,2$  В/с; б) 1 – фон; 2 –  $C(\text{NiCl}_2) 0,65 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 3 –  $C(\text{NiCl}_2) 0,86 \cdot 10^{-4}$  и  $C(\text{NdCl}_3) 0,52 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 4 –  $C(\text{KBF}_4) 2,6 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ;  $V = 0,5$  В/с; в) 1 – фон; 2 –  $C(\text{NiCl}_2) 0,8 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 3 –  $C(\text{PrCl}_3) 1,2 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 4 –  $C(\text{KBF}_4) 1,2 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 5 –  $C(\text{KBF}_4) 2,4 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 6 –  $C(\text{KBF}_4) 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ ;  $V = 0,5$  В/с.  $T = 973\text{K}$



**Рис. 10.** Циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CsCl на вольфрамовом электроде: а) 1 – фон; 2 –  $C(\text{FeCl}_2)=4,2 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{см}^3$ ; 3 –  $C(\text{NdCl}_3)=1 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 4 –  $C(\text{FeCl}_2)=4,6 \cdot 10^{-5}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 5 –  $C(\text{KBF}_4)=2,4 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ,  $V = 0,5$  В/с; б) 1 –  $C(\text{NiCl}_2)=8,3 \cdot 10^{-5}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 2 –  $C(\text{NdCl}_3)=1,25 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 3 –  $C(\text{KBF}_4)=6,25 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ,  $V = 0,2$  В/с; в) 1 –  $C(\text{CoCl}_2)=7,6 \cdot 10^{-5}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 2 –  $C(\text{NdCl}_3)=0,96 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ; 3 –  $C(\text{KBF}_4)=3,86 \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{см}^3$ ,  $V = 0,2$  В/с.  $T = 823\text{K}$

При температуре 823К в расплаве NaCl-KCl-CsCl (рис. 10) волна восстановления ионов железа появляется на вольтамперограмме при содержании в расплаве хлорида железа порядка  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> в области потенциалов  $-(1,0 \div 1,1)$ В. При добавлении хлорида неодима волна восстановления его ионов наблюдается при потенциалах  $-(2,0 \div 2,2)$ В, то есть в более положительной области, чем восстановление ионов неодима в отсутствие ионов железа. Аналогичная картина наблюдается и при содержании в расплаве хлоридов никеля и кобальта (рис. 10 б,в).

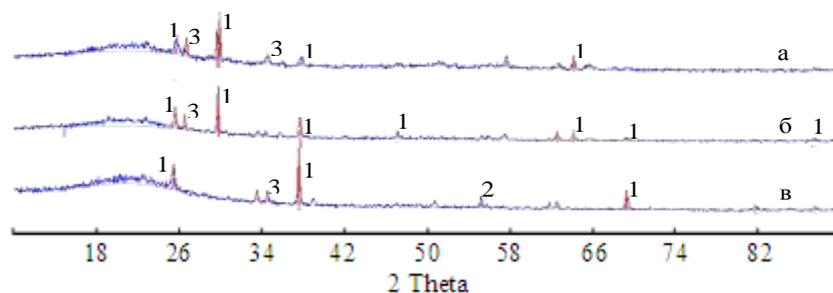
Из приведенных вольтамперных измерений следует, что электрохимический синтез соединений  $\text{Pr}(\text{Nd})_x\text{-Fe}(\text{Ni},\text{Co})_y\text{-B}_z$  при совместном электровосстановлении ионов неодима (празеодима), бора и металлов триады железа в хлоридно-фторидных расплавах возможен только в кинетическом режиме.

### **Электрохимический синтез наноразмерных порошков гексаборидов неодима и празеодима и тройных соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа из хлоридно-фторидных расплавов**

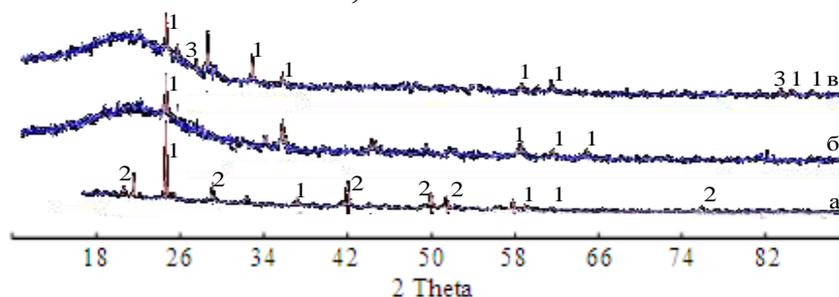
С целью определения оптимальных условий процесса электрохимического синтеза боридов неодима и празеодима было изучено влияние состава расплава, потенциала, плотности тока и температуры на состав катодных осадков.

В исследуемых системах в зависимости от состава и параметров электролиза были получены как индивидуальная фаза бора, фаза высшего бориды  $\text{NdB}_6$ , так и смеси этих фаз, включая  $\text{NdB}_4$ . Оптимизация процесса электросинтеза боридов сводилась к определению режимов получения высшего бориды  $\text{NdB}_6$ , обладающего наиболее ценными свойствами. Проведены электролизы расплавов состава  $\text{KCl-NaCl}(1:1)\text{-Nd}(\text{Pr})\text{Cl}_3(0,5 \div 3,0)\text{-KBF}_4(0,5 \div 12$

масс. %). Рентгенофазовый анализ продуктов потенциостатического электролиза расплава показан в таблице 4 и на рисунках 11, 12.



**Рис. 11.** Рентгенограммы продуктов электролиза системы NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub>(1,6-3,0)-KBF<sub>4</sub>(3,0-11,5 масс.%) при разных соотношениях концентраций C(KBF<sub>4</sub>):C(PrCl<sub>3</sub>): а – 2, б – 6, в – 8. Стандартные линии: 1 – PrB<sub>6</sub>, 2 – PrB<sub>4</sub>, 3 – В. E=2,6 В. T = 973К



**Рис. 12.** Рентгенограммы продуктов электролиза расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>(1,6-3,0)-KBF<sub>4</sub>(3,0-11,5масс.%) при разных соотношениях концентраций C(KBF<sub>4</sub>):C(NdCl<sub>3</sub>): а – 2, б – 6, в – 8. Стандартные линии: 1 – NdB<sub>6</sub>, 2 – NdB<sub>4</sub>, 3 – В. E=2,6В. T = 973К

**Таблица 4.**

Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза систем NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> и NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> от молярного соотношения компонентов расплава при E=-2,6 В. T = 973К

C(KBF <sub>4</sub> ) масс.%	C(Nd(Pr)Cl <sub>3</sub> ) масс.%	C(KBF <sub>4</sub> ): C(Nd(Pr)Cl <sub>3</sub> )	Состав продукта электролиза	
1,6	1,5	2	PrB <sub>6</sub> , PrB <sub>4</sub> (следы)	NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>
4,7	1,6	6	PrB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>
6,2	1,6	8	PrB <sub>6</sub> , В(следы)	NdB <sub>6</sub> , В, NdB <sub>4</sub> (следы)

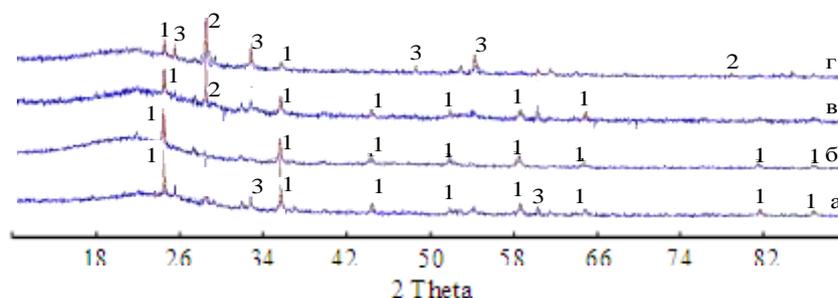
По данным рентгенофазового анализа полученных катодных осадков из расплавленных систем NaCl-KCl-CsCl-NdCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> и NaCl-KCl-CsCl-PrCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> при 823К можно сделать вывод о том, что температура 823К не обеспечивает полноты взаимодействия выделяющихся элементов.

Были проведены серии электролизов в потенциостатическом режиме при различных потенциалах относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения. Продуктом потенциостатического электролиза расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> при потенциалах от -2,4В до потенциалов, соответствующих выделению металлов фонового электролита, является гексаборид неодима (табл. 5, рис. 13).

**Таблица 5.**

Зависимость состава продукта электролиза расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> от потенциала электролиза. T=973К

Состав расплава, масс. %	Потенциал электролиза, В					
	-2,3	-2,4	-2,5	-2,6	-2,7	-2,8
KCl(41,4)-NaCl(49,2)-KBF <sub>4</sub> (6,3)-NdCl <sub>3</sub> (3,1)	В	В, NdB <sub>4</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , В(следы)	NdB <sub>6</sub> , В
KCl(40,5)-NaCl(48,1)-KBF <sub>4</sub> (7,9)-NdCl <sub>3</sub> (3,5)	В	В, NdB <sub>4</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , В(следы)	NdB <sub>6</sub> , В
KCl(39,3)-NaCl(46,8)-KBF <sub>4</sub> (9,7)-NdCl <sub>3</sub> (4,2)	В, NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> (следы)	В, NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , В(следы)	NdB <sub>6</sub> , В
KCl(37,9)-NaCl(45,2)-KBF <sub>4</sub> (11,9)-NdCl <sub>3</sub> (5,0)	В, NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> (следы)	В, NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , В(следы)	NdB <sub>6</sub> , В



**Рис. 13.** Рентгенограммы продуктов электролиза расплава NdCl<sub>3</sub>(5,0)-KBF<sub>4</sub>(11,1)-KCl(38,2)-NaCl(45,5 масс. %) при разных потенциалах: а – 2,7 В, б – 2,6 В, в – 2,5 В, г – 2,3 В. Стандартные линии: 1 – NdB<sub>6</sub>, 2 – NdB<sub>4</sub>, 3 – В. T=973К

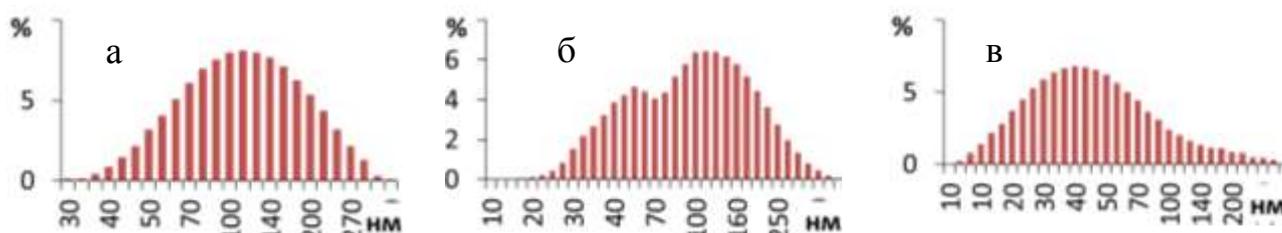
Аналогично получается и гексаборид празеодима при потенциостатическом электролизе расплава NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> в интервале потенциалов -(2,4÷2,8)В. Результаты рентгенофазового анализа продуктов гальваностатического электролиза приведены в таблице 6.

**Таблица 6.**

Зависимость состава продукта электролиза расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> от плотности тока. T=973K

Состав расплава, масс. %	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>					
	0,1	1,0	2,0	2,6	3,4	4,0
KCl(41,4)-NaCl(49,2)- KBF <sub>4</sub> (6,3)-NdCl <sub>3</sub> (3,1)	NdB <sub>6</sub> , B	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub>	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub>
KCl(40,4)-NaCl(48,0)- KBF <sub>4</sub> (7,96)-NdCl <sub>3</sub> (3,5)	NdB <sub>6</sub> , B	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub>	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub>
KCl(39,2)-NaCl(46,7)- KBF <sub>4</sub> (9,7)-NdCl <sub>3</sub> (4,2)	NdB <sub>6</sub> , B	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub> (след)	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub> (след)
KCl(37,9)-NaCl(45,2)- KBF <sub>4</sub> (11,9)-NdCl <sub>3</sub> (5,0)	NdB <sub>6</sub> , B	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub> (след)	NdB <sub>6</sub> , NdB <sub>4</sub> (след)

Найдены оптимальные соотношения концентраций C(KBF<sub>4</sub>):C(NdCl<sub>3</sub>), интервалы плотностей тока и напряжения на ванне для получения наноразмерного порошка гексаборида неодима.



**Рис. 14.** Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных при 973K электрохимическим синтезом из расплавов состава, масс. %:  
 а) KCl(37,9) - NaCl(45,2) - KBF<sub>4</sub>(11,9) - NdCl<sub>3</sub>(5,0);  $i=0,3\text{A}/\text{cm}^2$   
 б) KCl(41,1) - NaCl(48,9) - KBF<sub>4</sub>(7,96) - NdCl<sub>3</sub>(3,5);  $i=0,1\text{A}/\text{cm}^2$   
 в) KCl(40,2) - NaCl(47,9) - KBF<sub>4</sub>(8,15) - NdCl<sub>3</sub>(3,5);  $i=1,0\text{A}/\text{cm}^2$

**Таблица 7.**

Зависимость среднего размера частиц гексаборида неодима от состава расплава и плотности тока. T=973K

Состав расплава, масс. %	Плотность катодного тока, А/см <sup>2</sup>	Размер, нм
KCl(41,1) - NaCl(48,9) - KBF <sub>4</sub> (7,96) - NdCl <sub>3</sub> (3,5)	0,1	180
KCl(37,9) - NaCl(45,2) - KBF <sub>4</sub> (11,9) - NdCl <sub>3</sub> (5,0)	0,3	120
KCl(40,9) - NaCl(48,7) - KBF <sub>4</sub> (6,87) - NdCl <sub>3</sub> (3,4)	0,6	120
KCl(40,2) - NaCl(47,9) - KBF <sub>4</sub> (8,15) - NdCl <sub>3</sub> (3,5)	1,0	40

Зависимость среднего размера частиц продукта гальваностатического электролиза расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> от состава и плотности тока представлена в таблице 7. На рисунке 14 представлены распределения по размерам частиц гексаборида неодима из данных таблицы 7.

Из тройных соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа наиболее перспективными являются соединения, образующиеся в трехкомпонентной системе Nd-Fe-B. Поэтому было изучено влияние соотношения компонентов расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>-FeCl<sub>2</sub>, плотности тока и потенциала электролиза на состав катодных осадков. Из этих расплавов были получены тройные соединения различного состава, а также фаза элементарного бора, смеси боридов железа и неодима. Оптимизация процесса электросинтеза сводилась к определению режимов электролиза с получением Nd<sub>1,1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> и наименьшим содержанием других фаз. Из таблиц 8 и 9 следует, что оптимальными для синтеза указанного соединения являются следующие условия: концентрации в расплаве C(NdCl<sub>3</sub>)= 1,5÷4,6; C(FeCl<sub>2</sub>)= 0,8÷1,1; C(KBF<sub>4</sub>)= 3,1÷3,8 масс.%, потенциал -(2,7÷2,9)В, ток электролиза 1÷1,5 А/см<sup>2</sup>.

**Таблица 8.**

Зависимость состава продукта электролиза расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>-KBF<sub>4</sub> от потенциала электролиза. T=973K

Концентрация, масс.%	Потенциал электролиза, В			
	-2,3	-2,5	-2,7	-2,9
NdCl <sub>3</sub> – 1,5; FeCl <sub>2</sub> – 0,8; KBF <sub>4</sub> – 6,1;	В, Fe <sub>2</sub> B(следы)	В, NdB <sub>6</sub>	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , В(ам.)	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , В(ам.)
NdCl <sub>3</sub> – 2,3; FeCl <sub>2</sub> – 0,8; KBF <sub>4</sub> – 3,1;	Fe <sub>2</sub> B, В	Fe <sub>8</sub> B, В	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , В <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Nd, В	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , В <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Nd, NdB <sub>6</sub> (следы)
NdCl <sub>3</sub> – 4,6; FeCl <sub>2</sub> – 0,8; KBF <sub>4</sub> – 3,1;	Fe <sub>2</sub> B, В	Fe <sub>8</sub> B, NdB <sub>6</sub>	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , В <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Nd(следы) В(следы)	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>
NdCl <sub>3</sub> – 0,8; FeCl <sub>2</sub> – 2,0; KBF <sub>4</sub> – 3,1;	Fe, Fe <sub>8</sub> B	Fe, Fe <sub>8</sub> B	Fe, Fe <sub>8</sub> B, Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> ,	Fe, Fe <sub>8</sub> B, Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>

**Таблица 9.**

Зависимость состава продукта электролиза расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>-KBF<sub>4</sub> от плотности тока при T=973K

Концентрация, масс.%	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>		
	0,2	1,0	3,0
NdCl <sub>3</sub> – 2,3; FeCl <sub>2</sub> – 0,8; KBF <sub>4</sub> – 3,1;	Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , Fe <sub>8</sub> B	Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> (следы)	Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> (следы), Fe <sub>8</sub> B(следы)
NdCl <sub>3</sub> – 4,6; FeCl <sub>2</sub> – 0,8; KBF <sub>4</sub> – 3,1;	Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>	Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> , Fe <sub>8</sub> B
NdCl <sub>3</sub> – 2,3; FeCl <sub>2</sub> – 1,9; KBF <sub>4</sub> – 3,1;	Fe, Fe <sub>8</sub> B, NdB <sub>6</sub> (следы)	Fe, Fe <sub>8</sub> B Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	Fe, Fe <sub>8</sub> B Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>

Помимо указанных выше фаз Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> и В<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>Nd из хлоридно-фторидных расплавов состава NaCl-KCl-CsCl-PrCl<sub>3</sub>(1,5-2,3)-KBF<sub>4</sub>(3,1-3,9)-CoCl<sub>2</sub>(0,8-1,2) масс.% при потенциале -2,7 В были получены порошки тройных соединений Co<sub>4</sub>PrB<sub>4</sub> и Co<sub>2</sub>PrB<sub>2</sub>, а из расплава NaCl-KCl-CsCl-NdCl<sub>3</sub>(0,8)-KBF<sub>4</sub>(5,6)-CoCl<sub>2</sub>(1,6) масс.% – соединение NdCo<sub>4</sub>B<sub>4</sub>.

### Выводы

1. Исследованы процессы электровосстановления ионов неодима и празеодима в эквимольном KCl-NaCl (при 973K) и эвтектическом KCl-NaCl-CsCl (при 823K) расплавах на вольфрамовом электроде. Установлено, что выделение празеодима и неодима из хлоридных расплавов является первичным электрохимическим процессом. Показано, что процесс электровосстановления хлоридных комплексов неодима протекает в две стадии с перезарядом, а для празеодима механизм – одностадийный и сопровождается переносом трех электронов.
2. Установлено, что введение фторид-иона в хлоридный расплав смещает потенциал электровосстановления ионов неодима и празеодима в отрицательную область потенциалов и изменяет характер электродного процесса: наблюдается переход от обратимого при электровосстановлении

хлоридных комплексов к необратимому процессу для хлоридно-фторидных комплексов.

3. Установлены закономерности совместного электровосстановления ионов празеодима и неодима с ионами бора в хлоридно-фторидных расплавах, положенные в основу разработки способа электрохимического синтеза порошков гексаборидов празеодима и неодима. Определены оптимальные параметры процесса электрохимического синтеза наноразмерных порошков гексаборидов неодима и празеодима со средним размером частиц 40-180 нм: состав электролизной ванны, соотношение концентраций компонентов  $C(\text{KBF}_4):C(\text{Nd}(\text{Pr})\text{Cl}_3)=4\div 6$ , плотность тока  $1\div 3 \text{ А/см}^2$  и потенциал электролиза  $-(2,5\div 2,6)\text{В}$ , температура 973К.
4. Найдены условия совместного электровыделения празеодима (неодима), бора и металлов триады железа из хлоридно-фторидных расплавов при температурах  $823\div 973\text{К}$ , что позволило впервые реализовать электрохимический синтез соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа.
5. Определены оптимальные параметры процесса электрохимического синтеза порошков соединений  $\text{NdCo}_4\text{B}_4$ ,  $\text{Co}_4\text{PrB}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{PrB}_2$ ,  $\text{B}_3\text{Fe}_3\text{Nd}$ ,  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ . Для  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  оптимальными условиями синтеза являются: состав электролизной ванны, масс. %:  $\text{KCl}(57,0\div 60,0)\text{-NaCl}(33,0\div 35,0)\text{-NdCl}_3(1,5\div 4,6)\text{-KBF}_4(3,1\div 3,8)\text{-FeCl}_2(0,8\div 1,1)$ , потенциал  $-(2,7\div 2,9)\text{В}$ , плотность тока электролиза  $1\div 1,5 \text{ А/см}^2$ , температура 973К.

**По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И. Электровосстановление ионов неодима и празеодима в эквимольном  $\text{KCl-NaCl}$  и эвтектическом  $\text{KCl-NaCl-CsCl}$  расплавах на вольфрамовом электроде// Расплавы. – 2013. – № 3. – С. 87-96

2. Патент РФ 2389684. Электролитический способ получения наноразмерных порошков гексаборида неодима. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Адамокова М.Н., Чуксин С.И. Опубликовано: 20.05.2010. Бюл. № 14
3. Патент РФ 2393115. Электролитический способ получения гексаборида празеодима. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Адамокова М.Н., Чуксин С.И. Опубликовано: 27.06.2010. Бюл. № 18
4. Kushkhov H., Zhanikaeva Z., Chuksin S. The Investigation of Joint Electroreduction of Nd, B, Fe, Co, Ni-ions from Chloride Melts // Abstracts of Conference on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM 2006. – Hammamet. – 2006. – P. 192
5. Kushkhov H., Zhanikaeva Z., Chuksin S. The Electroreduction of Neodymium Ions in Chloride-Fluoride Melts // Abstracts of Conference on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM 2006. – Hammamet. – 2006. – P. 263
6. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И. Электровосстановление ионов неодима на серебряном электроде в хлоридном и хлоридно-фторидном расплавах при 973 К // Тез. докл. XXV научной конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Новомосковск. – 2006. – С. 7
7. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И. Электровосстановление ионов празеодима и неодима в хлоридных расплавах на различных электродах // Тез. докл. XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург. – 2007. – С. 125
8. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Zhanikaeva Z.A., Chuksin S.I., Shumilov K.A. Research of Joint Electroreduction of Pr and Nd-ions in Halide Melts // Abstracts of 2008 Joint Symposium on Molten Salts. – Kobe. – 2008. – P. 115
9. Кушхов Х.Б., Шогенова Д.Л., Желигаштов Х.А., Чуксин С.И., Шумилов К.А., Козырева М.Р. Электрохимический синтез боридов и силицидов во фторидно-хлоридных расплавах // Тез. докл. Всероссийской конференции

«Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение». – Москва. – 2009. – С. 148

10. Жаникаева З.А., Чуксин С.И., Шумилов К.А., Барышникова Н.А. Исследование процессов электровосстановления ионов неодима и бора и синтез гексаборида неодима из хлоридного расплава // Тез. докл. Межрегионального Пагоушского симпозиума. – Грозный. – 2010. – С. 158
11. Кушхов Х.Б., Чуксин С.И., Жаникаева З.А., Барышникова Н.А. Электрохимический синтез наноразмерных частиц гексаборидов празеодима и неодима из хлоридно-фторидных расплавов // Тез. докл. XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Нальчик. – 2010. – С. 182
12. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И. Электрохимический синтез нанопорошков трехкомпонентных сплавов на основе празеодима (неодима), бора и металлов триады железа // Вторая Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Москва. – 2011. – С. 155