

*На правах рукописи*

**АБАЗОВА АЗИДА ХАСАНОВНА**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЯ  
В ГАЛОГЕНИДНЫХ 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» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

**Научный руководитель:**

**Кушхов Хасби Билялович,**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Ямщиков Леонид Федорович,**  
доктор химических наук, профессор,  
Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России  
Б.Н.Ельцина, профессор кафедры редких металлов и наноматериалов

**Бове Андрей Леонидович,** кандидат  
химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии.

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала

Защита диссертации состоится «22» марта 2017 г. в 15:30 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, актовый зал.

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](mailto: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=7708](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=7708)

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Кулик Н.П.

**Актуальность темы.** Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения боридов, силицидов и интерметаллидов редкоземельных металлов (РЗМ) обусловлен замечательными свойствами этих соединений, на основе которых можно создавать материалы функционального назначения в таких отраслях как машиностроение, химическая промышленность, энергетика, электроника, военно-промышленный комплекс. Бориды силициды церия, интерметаллиды церия с кобальтом представляют значительный интерес как полупроводники в оптоэлектронике, являются важнейшими продуктами ферросплавленных производств, широко используются при лигировании сталей, для изготовления кислотоупорных изделий, полировальных порошков, керамик, люминофоров, катализаторов, мишметалла, ультрафиолетовых фильтров, постоянных магнитов, источников альфа-излучения.

К основным способам получения боридов, силицидов и интерметаллидов церия относятся методы физического и химического осаждения из пара, самораспостраняющийся высокотемпературный синтез (СВС) и высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в солевых расплавах.

Высокотемпературный электрохимический синтез имеет ряд преимуществ перед другими способами: сырье для него доступно и дешево; используемые реагенты малолетучи, неагрессивны, нетоксичны; не требуются промежуточные стадии подготовки порошкообразных церия, кобальта, бора и кремния. Этот метод позволяет управлять дисперсностью получаемых продуктов, которая в значительной степени определяет эксплуатационные свойства изготавливаемых из них изделий.

**Степень разработанности.** Однако к настоящему времени в литературе практически нет информации по процессам совместного электровосстановления иона церия с ионами бора, кремния и кобальта, которые могут быть положены в основу процессов электросинтеза боридов, силицидов церия, интерметаллидов церия с кобальтом. Имеется также весьма ограниченная информация по синтезу боридов церия и полностью отсутствуют сведения по электросинтезу силицидов церия, интерметаллидов церия с кобальтом, двойных боридов церия и кобальта.

Для разработки и освоения процессов высокотемпературного электрохимического синтеза необходимо наличие надежных сведений об электрохимическом поведении соединений церия в галогенидных расплавах, а также совместном электровосстановлении ионов церия с ионами других элементов.

Работа выполнена в рамках: ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы (госконтракт № 16.552.11.70 45 на 2011-2013гг.) и государственного задания Минобрнауки РФ № 2263 на 2014-2016 гг.

**Цель работы** состояла в установлении механизма многоэлектронных электродных процессов совместного электровыделения церия и бора (кремния, кобальта) из галогенидных расплавов и разработке способа электрохимического синтеза боридов и силицидов церия, интерметаллидов церия и кобальта, двойных боридов церия и кобальта.

*Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:*

- изучить процессы электровыделения из галогенидных расплавов церия совместно

- с бором, кремнием или кобальтом;
- разработать способы высокотемпературного электрохимического синтеза боридов и силицидов церия, а также двойных боридов церия и кобальта
  - получить наноразмерные порошки боридов и силицидов церия, а также индивидуальных двойных боридов церия и кобальта.

#### **Научная новизна:**

- установлен механизм и характер электродных процессов при электровосстановлении ионов церия на вольфрамовом электроде в эквимольном  $KCl-NaCl$  и эвтектическом  $KCl-NaCl-CsCl$  расплавах;
- рассчитаны коэффициенты диффузии хлоридных комплексов церия в эвтектическом  $KCl-NaCl-CsCl$  и эквимольном  $KCl-NaCl$  расплавах и гетерогенная константа скорости переноса заряда для реакции восстановления хлоридных комплексов церия до металлического церия;
- установлены закономерности процессов совместного электровыделения церия и бора, церия и кремния из эвтектического  $KCl-NaCl-CsCl$  и эквимольного  $KCl-NaCl$  расплавов;
- разработаны способы высокотемпературного электрохимического синтеза нано- и ультрадисперсных порошков боридов силицидов церия, а также двойных боридов церия и кобальта в галогенидных расплавах;
- определены оптимальные параметры электрохимического синтеза нано- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов церия, двойных боридов церия и кобальта: состав расплава, напряжение на ванне, продолжительность электролиза.

#### **Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы**

Установление механизмов электровосстановления ионов церия в хлоридных расплавах, совместного электровосстановления ионов церия с ионами кобальта, фторборат- и фторсиликат ионами в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах способствует разработке метода высокотемпературного электрохимического синтеза соединений церия необходимого состава в среде солевых расплавов.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии электрохимического получения нано- и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов церия, а также двойных боридов церия и кобальта, интерметаллидов церия и кобальта в хлоридно-фторидных расплавах.

**Методология и методы исследования.** При выполнении работы были использованы информативные электрохимические методы исследования: вольтамперометрия при стационарных и нестационарных условиях поляризации, циклическая вольтамперометрия. Нестационарные методы позволяют получать информацию о характере электродного процесса, лимитирующей стадии электродного процесса, получать информацию, связанную с кинетикой электродных процессов и транспортными свойствами расплавленного электролита. Для диагностики и характеристики фазового и гранулометрического состава, структуры синтезированных соединений церия использованы методы рентгеновского анализа, сканирующей электронной микроскопии и фотонной корреляционной спектроскопии.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследований процессов электровосстановления ионов церия на вольфрамовом электроде в хлоридных расплавах  $KCl-NaCl$  и  $KCl-NaCl-CsCl$ .

2. Результаты исследований процесса совместного электровосстановления ионов церия с фторборат - (фторсиликат-) ионами в галогенидных расплавах.
3. Результаты исследований процесса совместного электровосстановления ионов церия с кобальтом, а также ионов церия, кобальта с фторборат-ионами в галогенидных расплавах.
4. Результаты исследований по определению условий высокотемпературного электрохимического синтеза двух- и трехкомпонентных соединений на основе церия, кобальта, бора и кремния.
5. Результаты исследований фазового, элементного, гранулометрического состава и морфология синтезированных порошков боридов силицидов церия, интерметаллидов церия и кобальта, двойных боридов.

**Степень достоверности.** Экспериментальная часть работы выполнена с применением современного стандартизированного оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ. Полученные в работе результаты по электровосстановлению ионов церия согласуются с имеющимися в литературе данными для расплавов  $KCl-LiCl$ . Интерпретация механизма и характера электровосстановления ионов церия, совместного электровыделения церия с бором (кремнием, кобальтом) проведена с использованием общеизвестных диагностических критериев линейной и циклической вольтамперометрии. Выявленные закономерности совместного электровыделения церия с кобальтом, бором, кремнием, электро синтеза боридов и силицидов церия, интерметаллидов церия с кобальтом согласуются с имеющимся в литературе отрывочными данными по теме работы. Для всех экспериментально полученных результатов показана хорошая воспроизводимость.

**Личный вклад автора** 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.

**Апробация работы.** По материалам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, среди которых 4 статьи, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 4 публикаций в материалах конференций различного уровня, 1 тезис доклада на международной конференции и 3 патента РФ.

Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на следующих конференциях: XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2013); международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Тамбов, 2013); международной научной конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Перспектива, 2010» (Нальчик, 2010), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива, 2013» (Нальчик, 2013); международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013); II Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященная академику В.Т. Калининкову (Апатиты, 2015).

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изло-

жена на 111 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 47 рисунков, список цитируемой литературы включает 156 наименований.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность, практическая и научная значимость, сформулированы основные задачи работы.

**В первой главе** приведен аналитический обзор литературных источников по физико-химическим свойствам и строению индивидуальных и смешанных галогенидных расплавов, содержащих церий, кобальт, бор и кремний, а также по электрохимическому получению этих элементов и соединений на их основе из расплавленных солевых сред.

**Вторая глава** посвящена описанию использованных электрохимических и физико-химических методов исследования и аппаратуры. Для снятия циклических вольтамперограмм в стационарных и нестационарных условиях поляризации и проведения потенциостатического электролиза использовали электрохимический комплекс AUTOLAB PGSTAT 30. Для установления фазового состава полученных порошков - рентгенофазовый метод анализа на дифрактометре ДРОН 6. Исследования структуры, строения и размеров частиц, а также микроэлементный анализ поверхности исследуемых образцов проведены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Vega 3LMH и лазерного анализатора частиц Fritsch Analysette-22 Nanotech.

**Третья глава** посвящена исследованию электровосстановления ионов церия на вольфрамовом электроде, а также совместному электровосстановлению ионов церия с ионами кобальта, бора и кремния на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах.

### **Электровосстановление трихлорида церия на вольфрамовом электроде на фоне эквимольного KCl–NaCl при 973 К и на фоне эвтектического KCl–NaCl–CsCl при 823 К**

Поляризационные кривые процесса электровосстановления ионов церия, снимали на вольфрамовом электроде в расплавах KCl–NaCl и KCl–NaCl–CsCl относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения (рис. 1). При добавлении трихлорида церия в эквимольный расплав  $\sim 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> и в эвтектический расплав  $\sim 3,3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> на циклических вольтамперных зависимостях при потенциалах  $-(2,0 \div 2,2)$  В в эквимольном расплаве и  $-(2,4 \div 2,5)$  В в эвтектическом расплаве появляется одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов  $Ce^{3+}$  (рисунок 1а, кривые 2–5). Высота волны растет с увеличением концентрации трихлорида церия в расплаве. Увеличение скорости поляризации от 0,01 до 0,5 В/с приводит к смещению волны в область более отрицательных значений, а также к росту высоты волны. Однако ярко выраженного диффузионного пика на вольтамперных кривых не наблюдается. Очевидно, это обусловлено близостью потенциалов восстановления ионов церия и катионов фонового электролита.

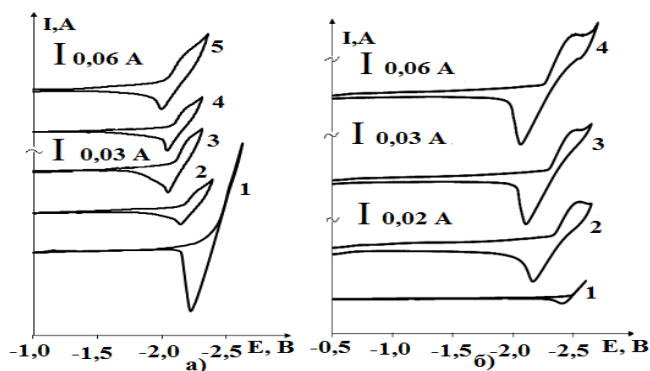


Рис. 1. Вольтамперные зависимости, полученные на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении трихлорида церия: а) 1 – фоновый электролит KCl – NaCl;  $C(\text{CeCl}_3) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: 2 - 2,33; 3 - 3,34; 4 - 4,30; 5 - 4,93.  $T = 973$  К.  $V = 0,1$  В/с.  $S = 0,21$  см<sup>2</sup>; б) 1 – фоновый электролит KCl–NaCl–CsCl;  $C(\text{CeCl}_3) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: 2 – 3,33; 3 – 4,29; 4 – 4,92.  $T = 823$  К.  $V = 0,2$  В/с.  $S = 0,13$  см<sup>2</sup>

Для выяснения механизма электровосстановления ионов церия в хлоридных расплавах KCl-NaCl и KCl–NaCl–CsCl нами были проанализированы вольтамперные зависимости, полученные на вольфрамовом электроде, по общеизвестным диагностическим критериям: был проведен расчет плотности тока, потенциалов пика и полупика, полуширины пика при различных концентрациях  $\text{CeCl}_3$  и скоростях поляризации. Эти данные представлены на рис. 2 и в таблицах 1 и 2.

Для квазистационарных режимов поляризации нами были рассчитаны соотношения  $i_d/nFC$ , характеризующие способ доставки частиц, участвующих в электродной реакции на поверхности электрода. Полученные значения  $i_d/nFC = (1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$  см/с в расплаве KCl–NaCl и  $(1,1 \div 2,1) \cdot 10^{-3}$  см/с в расплаве KCl–NaCl–CsCl соизмеримы с величиной диффузионной константы  $\chi$ . Эти результаты и прямо пропорциональная зависимость плотности тока электровосстановления ионов церия от концентрации трихлорида церия в расплаве KCl-NaCl (рис. 2а) и KCl–NaCl–CsCl (рис 2б) свидетельствуют о наличии диффузионного контроля электродного процесса в квазистационарных условиях поляризации.

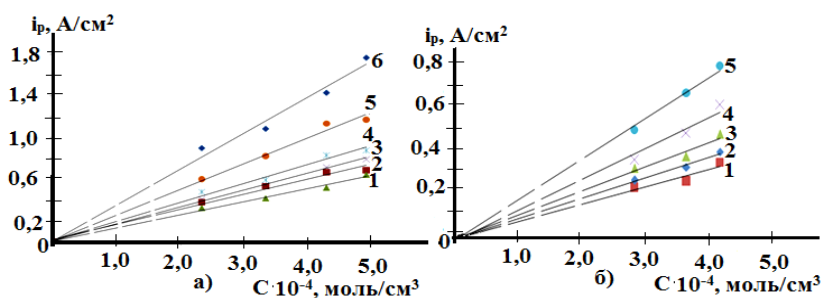


Рис. 2. Зависимость тока пика процесса электровосстановления  $\text{CeCl}_3$  в расплавах KCl–NaCl (а) и KCl–NaCl–CsCl (б) от концентрации  $\text{CeCl}_3$ : скорость поляризации  $V$ , В/с: а: 1 - 0,02; 2 - 0,03; 3 - 0,05; 4 - 0,07; 5 - 0,1; 6 - 0,2; б: 1–0,1; 2–0,2; 3–0,5; 4–1,0; 5–2,0

Таблица 1

Электрохимические параметры электровосстановления  $\text{CeCl}_3$  в расплавах KCl – NaCl и KCl–NaCl–CsCl (1:1) на вольфрамовом электроде при  $T = 973$ К

$C(\text{CeCl}_3) \cdot 10^{-4}$ моль/см <sup>3</sup>	$V$ , В/с	$i_p$ , А/см <sup>2</sup>	$\frac{i_p/V^{1/2}}{Ac^{1/2}}$ $B^{1/2} \text{ см}^2$	$-E_p$ , В	$-E_{p/2}$ , В	$\Delta E$ , В	$n$ ( $\Delta E = -\frac{2.2RT}{nF}$ )
3,3	0,03	0,418	2,412	2,209	2,147	0,062	2,9
	0,05	0,533	2,384	2,219	2,161	0,065	2,8
	0,07	0,543	2,051	2,229	2,160	0,069	2,7
	0,10	0,596	1,883	2,245	2,182	0,073	2,5
	0,20	0,821	1,837	2,268	2,186	0,082	2,2
4,29	0,05	0,237	1,06	2,488	2,430	0,058	2,7
	0,07	0,273	1,03	2,507	2,451	0,056	2,8
	0,10	0,330	1,04	2,535	2,475	0,06	2,6
	0,20	0,428	0,96	2,553	2,483	0,07	2,4

Диффузионный контроль электродного процесса в интервале скоростей развертки потенциала 0,02 - 0,1 В/с следует из зависимости плотности тока пика от скорости развертки потенциала. Значение  $i_p/V^{1/2}$  в интервале скоростей поляризации  $V = (0,02-0,1)$  В/с не зависит от  $V^{1/2}$  и электродный процесс можно считать обратимым (рис. 3).

При скоростях поляризации более 0,1В/с соотношение  $i_p/V^{1/2}$  уменьшается (рис. 3). При дальнейшем увеличении скорости развертки соотношение  $i_p/V^{1/2}$  стремится к постоянному значению, но его значение меньше таковых при скоростях поляризации меньше 0,1 В/с. Такой ход зависимости  $i_p/V^{1/2}$  от  $V^{1/2}$  указывает на переход к необратимому характеру стадии переноса заряда, т.е. смена лимитирующей стадии (от 0,1 до 0,5 В/с) приводит к искривлению критериальной зависимости Рендлса – Шевчика. Область искривления на зависимости  $i_p/V^{1/2}$  от  $V^{1/2}$  соответствует квазиобратимому характеру процесса.

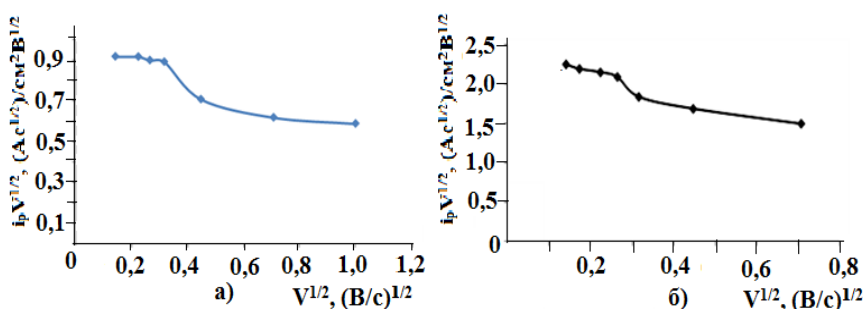


Рис. 3. Зависимость  $i_p/V^{1/2}$  от  $V^{1/2}$  процесса электровосстановления ионов церия в расплаве КСl–NaCl (а) при  $C(\text{CeCl}_3) = 2.3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> и в расплаве КСl–NaCl–CsCl (б) при  $C(\text{CeCl}_3) = 3.3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>.

Анализ полуширин пиков нестационарных вольтамперограмм при скоростях поляризации 0,02 ÷ 0,1В/с по уравнению  $E_p^c - E_{p/2}^c = \frac{2.2RT}{nF}$  дает число электронов  $n = (3,0 \pm 0,1)$ . Анализ стационарных вольтамперных кривых по уравнению Гейровского–Ильковича (рис. 4)  $E = E_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{i}{i_d - i}$  также дает число электронов, равное 3.

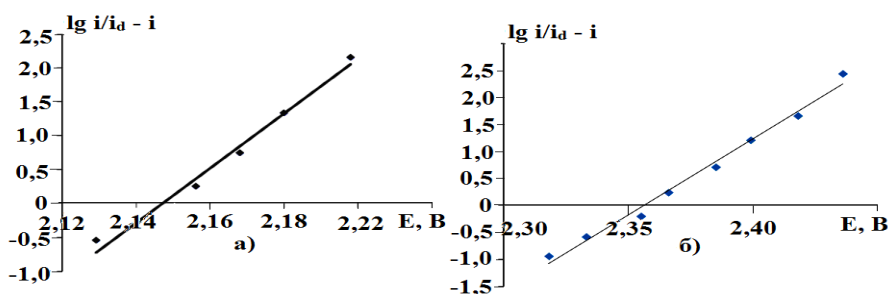


Рис. 4. Анализ квазистационарных вольтамперограмм по уравнению Гейровского–Ильковича: а) расплава КСl – NaCl – CeCl<sub>3</sub> V = 0,03 В/с; б) расплава КСl – NaCl – CsCl – CeCl<sub>3</sub> V = 0,05 В/с C(CeCl<sub>3</sub>) = 3,3 · 10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>

Коэффициенты диффузии  $D$  ионов церия  $\text{CeCl}_6^{3-}$  при температурах 973 К и 823 К в хлоридном расплаве. Расчет производили из значений соотношения  $i_p/V^{1/2}$  (рис. 3) при скоростях поляризации 0,02÷0,1 В/с, когда электродный процесс контролируется только диффузионной стадией. Величины  $D$  составили  $(1.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и  $(0.62 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с при 973К и 823К соответственно. Расчет гетерогенной константы скорости  $k_{\text{н}}^0$  для реакции восстановления ионов церия производили из зависимости  $E_p - \lg V$  (рис. 5) при скоростях поляризации выше 0,1 В/с, когда скорость переноса заряда лимитирует электродный процесс.



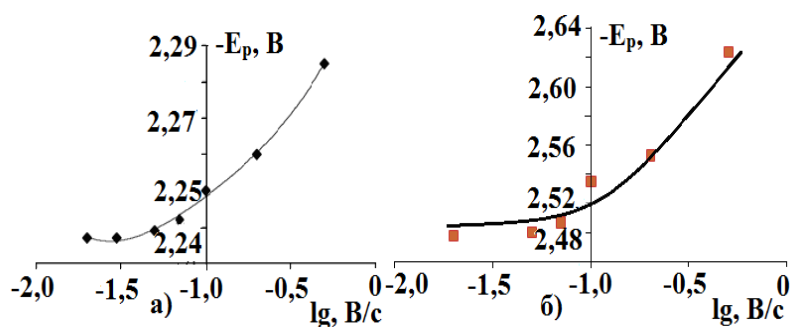
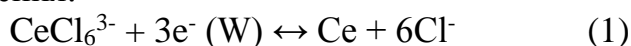


Рис. 5. Зависимость  $E_p$  от  $\lg V$  для процесса электровосстановления трихлорида церия в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3$  ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) (а) и в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CsCl-CeCl}_3$  ( $4,3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) (б)

Значения  $k_{\text{н}}^0$  в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  при потенциале электрода сравнения равен  $0,6 \cdot 10^{-20}$  см/с, а в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CsCl} \sim (1,8 \div 2,0) \cdot 10^{-18}$  см/с. Пересчет  $k_{\text{н}}^0$  при потенциале восстановления ионов церия  $-2,1\text{В}$  дает значение гетерогенной константы скорости  $k_{\text{н}}$  равное  $3,2 \cdot 10^{-14}$  см/с расплаве  $\text{KCl-NaCl}$ , а в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CsCl} \sim (6,2 \div 8,9) \cdot 10^{-13}$  см/с при  $E = -2,2\text{В}$ ,

Учитывая, что ионы церия находятся в расплаве в виде комплекса  $\text{CeCl}_6^{3-}$ , процесс электровосстановления хлоридных комплексов церия можно записать в виде следующего уравнения:



### Исследование процесса совместного электровосстановления ионов церия с фторборат-ионами в галогенидных расплавах

На рис. 6 представлены циклические вольтамперные зависимости расплава  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3-\text{KBF}_4$  на вольфрамовом электроде относительно стеклоуглеродного электрода сравнения.

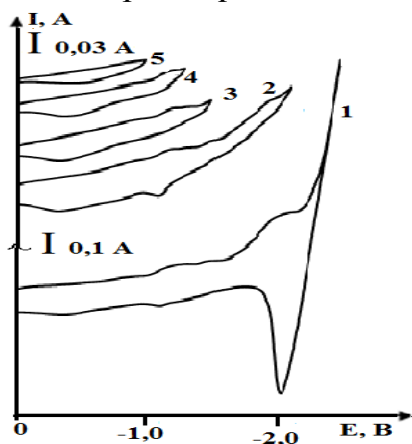


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3-\text{KBF}_4$ , полученные на вольфрамовом электроде при различных потенциалах возврата  $-E$ , В: 1 – 3,0; 2 – 2,6; 3 – 2,2; 4 – 2,0; 5 – 1,5.  $\text{CeCl}_3 - (3,1 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>);  $\text{KBF}_4 (6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>)  $V = 0,1$  В/с.  $T = 973\text{K}$ .  $S = 1,6$  см<sup>2</sup>

Добавление фторбората калия в электролит уже при мольном соотношении депполяризаторов 1:1 дает изменения катодной, и анодной частей вольтамперограмм (кривая 1) – наблюдается появление дополнительных волн восстановления при более положительных потенциалах, к тому же, происходит растягивание волн ионов церия по оси потенциалов. Волна восстановления фторборат-ионов наблюдается при потенциалах  $-(1,3-1,5)\text{В}$ . Анодное растворение катодного осадка описывается несколькими волнами, число которых зависит от концентрации фторбората калия при постоянной  $C(\text{CeCl}_3)$ .

При различных потенциалах возврата, наблюдали волны восстановления и окисления, связанных с образованием и растворением элементарного бора и различных соединений  $\text{B-Ce}$  (кривые 2-5).

С увеличением концентрации фторборат-иона по отношению к исходной концентрации хлоридных комплексов церия на циклической вольтамперограмме (рис. 7) происходит слияние волны электровосстановления фторборат-иона и хлоридных комплексов церия в растянутую по оси потенциалов волну восстановления, что мы связываем с образованием соединений церия с бором.

Дальнейшее увеличение концентрации фторборат-иона в расплаве приводит к образованию только боридных фаз. Данный вывод подтверждается характером анодного растворения продукта катодного цикла (рис. 7а, кривая 5).

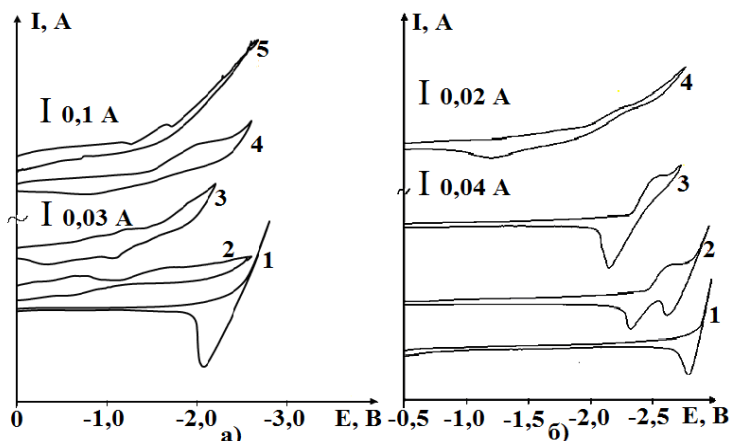


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении  $\text{KBF}_4$ : (а) 1- фоновый электролит; 2-5 -  $C(\text{CeCl}_3) = 3,1 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ ;  $C(\text{KBF}_4) \cdot 10^4$ , моль/ $\text{см}^3$ : 2 - 3,1; 3 - 6,0; 4 - 15,0; 5 - 30,0.  $T = 973\text{K}$ .  $V = 0,2$  В/с.  $S = 1,6\text{см}^2$ ; (б) расплава  $\text{NaCl-KCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  1 - фоновый электролит;  $C(\text{CeCl}_3) \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ : 2 - 1,9; 3,4 - 2,0;  $C(\text{KBF}_4) \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ : (1-3) - 0; 4 - 19,8.  $T = 823\text{K}$ .  $V = 0,07\text{В/с}$ .  $S = 0,128\text{см}^2$

Аналогичные исследования были проведены в расплаве  $\text{KCl-NaCl-CsCl}$  при температуре 823 К (рис. 7б). Из форм анодной части вольтамперных зависимостей при этих условиях трудно выделить процессы индивидуального окисления церия, бора и их соединений.

### Исследование процесса совместного электровосстановления ионов церия с ионами кремния в эквимольном расплаве $\text{KCl-NaCl}$

При содержании в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  только фторсиликата натрия порядка  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$  наблюдаются две волны восстановления ионов кремния при потенциалах  $-(1,0 \div 1,2)\text{В}$  и  $-(1,2 \div 1,5)\text{В}$  соответственно (рис. 8). Увеличение концентрации фторсиликат-иона в расплаве приводит к росту второй волны, в то время, как высота первой волны практически не изменяется.

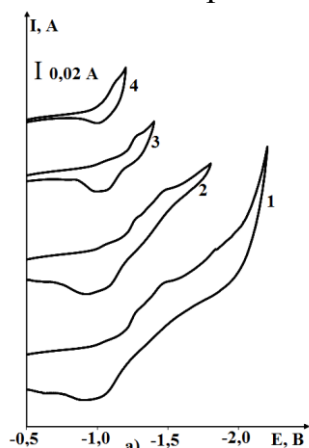


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{SiF}_6$  ( $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ ) на вольфрамовом электроде при различных потенциалах возврата -E, В: 1 - 2,2; 2 - 1,8; 3 - 1,4; 4 - 1,2.  $T = 973\text{K}$ .  $V = 0,1$  В/с.  $S = 1,6\text{см}^2$

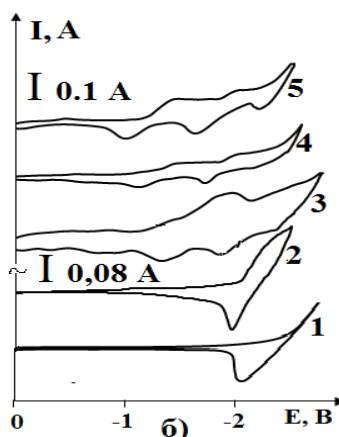


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3$  на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1 - фоновый электролит; 2 - 5 -  $C(\text{CeCl}_3) = 3,1 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6) \cdot 10^4$ , моль/ $\text{см}^3$ : 3 - 6,0; 4 - 9,0; 5 - 15,0.  $T = 973\text{K}$ .  $V = 0,2$  В/с.  $S = 1,6\text{см}^2$

При введении фторсиликат-иона порядка  $6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$  в расплав, содержащий хлорид церия, на вольтамперных кривых появляются волны восстановления ионов кремния при потенциалах  $-(1,0 \div 1,5)\text{В}$  (кривая 3, рис. 9). Потенциал вос-

становления ионов церия на вольфрамовом электроде отрицательнее при отсутствии ионов кремния в расплаве. Разность потенциалов выделения церия и кремния составляет около 1,0 В. Увеличение концентрации фторсиликат-иона в расплаве приводит к сближению потенциалов восстановления исследуемых ионов.

### Исследование процесса совместного электровосстановления ионов церия, кобальта и фторборат-ионов из галогенидных расплавов

Совместное электровыделение церия, кобальта и бора нами изучалось вольтамперометрическим методом в эквимольном расплаве  $KCl-NaCl$ , содержащем хлориды кобальта, церия и фторборат калия. Последовательность проведения измерений была такова: в эквимольный расплав  $KCl-NaCl$  добавляли определенное количество дихлорида кобальта и регистрировали вольтамперные зависимости расплава (рис. 10а, кривая 3,4). При потенциалах  $-(0,5-0,7)В$  появляется одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов кобальта, которая хорошо согласуется с литературными данными. Введение трихлорида церия в расплав, содержащий хлорид кобальта, приводит к появлению волны восстановления ионов церия при потенциалах  $-(2,0-2,2)В$  (рис.10а, кривая 4). Церий в этом случае выделяется на вольфрамовом электроде, покрытом металлическим кобальтом.

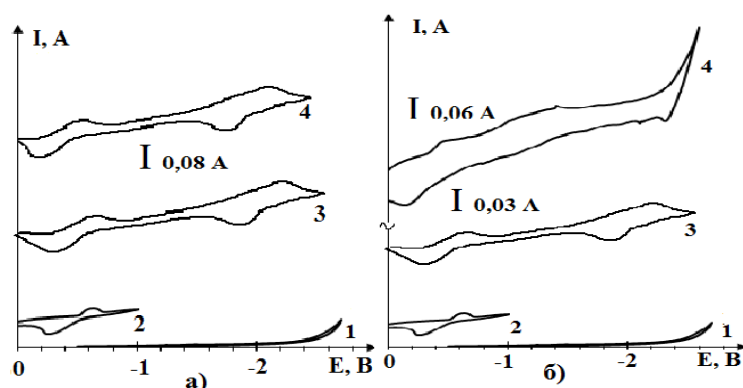


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы расплава  $KCl-NaCl-CoCl_2-CeCl_3-KBF_4$  на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении:  $CoCl_2$  и  $KBF_4$  а) 1 – фоновый электролит;  $C(CoCl_2) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: 2-4)-1,5;  $C(KBF_4) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: 3-2.0; 4-3.0; б) 1 – фоновый электролит; 2 –  $C(CoCl_2) = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>; 3 –  $C(CeCl_3) = 3,1 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, 4 –  $C(KBF_4) = 12,3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 973K$ .  $V = 0,1 В/с$ .  $S = 1,4 см^2$ .

Благодаря этому волна восстановления ионов церия более растянута по оси потенциалов и смещена в более положительную область потенциалов. Деполяризация выделения церия в хлоридном расплаве, содержащем хлорид кобальта, связана с образованием интерметаллидов церия с кобальтом. Из вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения кобальта на вольфрамовом электроде и церия на вольфрамовом электроде, покрытом предварительно выделившимся кобальтом, различаются более чем на 1,0В. Поэтому электросинтез интерметаллидов церия и кобальта возможен только в кинетическом режиме.

Введение фторбората калия в расплав содержащий хлориды кобальта и церия приводит к изменению циклических вольтамперных зависимостей. Как видно из рисунка 10б (кривая 4), введение фторбората калия приводит к появлению раздвоенной растянутой волны восстановления, находящейся между потенциалами восстановления ионов кобальта и церия. По-видимому, первая волна соответствует выделению бора на вольфрамовом электроде покрытой кобальтом, а вторая волна – выделению церия на предварительно выделившемся боре. При этом, деполяризация выделения церия на предварительно

выделившемся боре значительна, чем в случае выделения церия на вольфрамовом электроде, покрытой кобальтом. Это, по-видимому, связано с тем, что свободная энергия образования борида церия больше чем свободная энергия образования интерметаллидов церия и кобальта.

**В четвертой главе** приводятся результаты по электрохимическому синтезу боридов, силицидов церия, интерметаллидов церия и кобальта, а также двойных боридов церия и кобальта в галогенидных расплавах.

### Электрохимический синтез боридов и силицидов церия, двойных боридов церия и кобальта из галогенидных расплавов

Электрохимический синтез боридов церия осуществляли в расплавленной системе  $KCl-NaCl-CeCl_3-KBF_4$  при 973 К и  $KCl-NaCl-CsCl-CeCl_3-KBF_4$  при 823 К в потенциостатическом режиме или при постоянном напряжении на ванне. Катодом служил вольфрамовый стержень, анодом – стеклоуглеродный тигель. Электролиз расплава  $KCl-NaCl-CeCl_3-KBF_4$  и  $KCl-NaCl-CsCl-CeCl_3-KBF_4$  сопровождался формированием на катоде боридно-солевой «груши».

Отмывка продукта электролиза от электролита проводилась многократным кипячением в дистиллированной воде с последующей декантацией, после которой осадок центрифугировали и высушивали. Для определения массовой доли боридов церия в боридно-солевой «груше» определяли массу катодного осадка до и после отмывки. Массовая доля боридов церия в боридно-солевой груше составляла 16–20 %. Фаза гексаборида появляется в катодном осадке при мольном соотношении  $CeCl_3 : KBF_4 = 1 : 3$  в расплаве  $KCl-NaCl$  (рис. 11, таблица 3).

Таблица 3

Зависимость состава продукта электролиза системы  $KCl-NaCl-CeCl_3-KBF_4$  от молярного соотношения компонентов расплава. Напряжение на ванне 2,7 В.  $T=973K$

C( $KBF_4$ ), масс.%	C( $CeCl_3$ ), масс.%	C( $KBF_4$ ):C( $CeCl_3$ )	Состав продукта электролиза
6,77	4,50	1:3	$CeB_4, CeB_{5,64}, CeB_6$
8,70	4,50	1:4	$CeB_6, B$
12,70	4,30	1:6	$CeB_6, CeB_4$

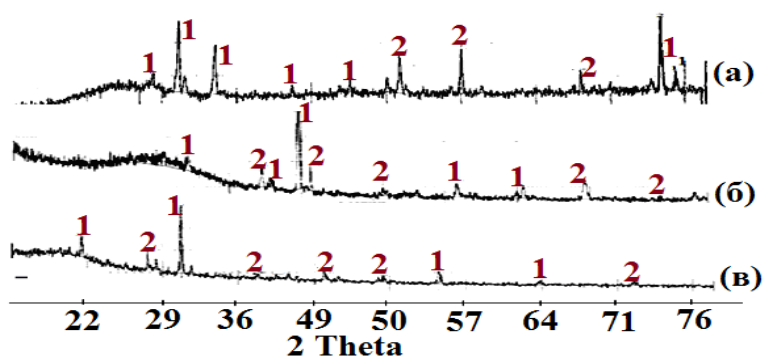


Рис. 11. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава  $KCl-NaCl-CeCl_3-KBF_4$  при  $KBF_4:CeCl_3 = 1:3$  (а); 1:4 (б); 1:6 (в): пики соответствуют  $CeB_6 - 1, CeB_4 - 2$ . Напряжение на ванне 2,7 В.  $T = 973 K$

Содержание боридных фаз в катодном осадке возрастает при повышении концентрации фторбората калия в расплаве. При мольном соотношении  $CeCl_3 : KBF_4$  выше чем 1 : 3 образуются в основном фаза гексаборида церия.

Проведенная нами серия экспериментов по синтезу боридов церия в расплавленной системе  $KCl-NaCl-CsCl-CeCl_3-KBF_4$  при  $T = 823 K$ , также показала

возможность получения фазы высшего гексаборида церия при соотношении концентрации  $\text{KBF}_4:\text{CeCl}_3=1:3$  (рис. 12, таблица 4).

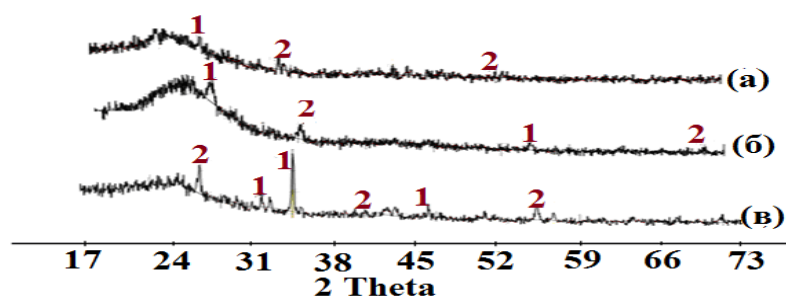


Рис. 12. Рентгенограммы продуктов электролиза расплава  $\text{KCl-NaCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  при разных соотношениях  $\text{C}(\text{KBF}_4) : \text{C}(\text{CeCl}_3)$ : а – (1 : 3); б – (1 : 4); в – (1 : 6). 1 – пик, соответствующий  $\text{CeB}_6$ , 2 –  $\text{CeB}_4$ . Напряжение на ванне 2,6 В.  $T = 823 \text{ K}$

Таблица 4

Зависимость состава продукта электролиза системы  $\text{KCl-NaCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  от молярного соотношения компонентов расплава. Напряжение на ванне 2,6В.  $T=823\text{K}$ .

$\text{C}(\text{KBF}_4)$ , масс.%	$\text{C}(\text{CeCl}_3)$ , масс.%	$\text{C}(\text{KBF}_4) : \text{C}(\text{CeCl}_3)$	Состав продукта электролиза
6,77	4,50	1:3	$\text{CeB}_6$
8,70	4,50	1:4	$\text{CeB}_6, \text{B}$
12,70	4,30	1:6	$\text{CeB}_6, \text{CeB}_4, \text{B}_{12}, \text{B}_{47,47}$

Была проведена также серия экспериментов при различных напряжениях на ванне. Продуктом потенциостатического электролиза расплавов  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  и  $\text{KCl-NaCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  при напряжении от 2,4В вплоть до потенциалов выделения щелочных металлов, является гексаборид церия (таблицы 5 и 6).

Таблица 5

Зависимость состава продукта электролиза расплава  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  от напряжения на ванне.  $T=973\text{K}$

Состав расплава, вес. %	Напряжение на ванне, В		
	2,4	2,5	2,7
$\text{KCl} - 48,60; \text{NaCl} - 38,20; \text{CeCl}_3 - 4,50; \text{KBF}_4 - 8,70$	$\text{CeB}_6$	$\text{CeB}_6, \text{CeB}_4$	$\text{CeB}_6, \text{CeB}_4$
$\text{KCl} - 46,50; \text{NaCl} - 36,50; \text{CeCl}_3 - 4,30; \text{KBF}_4 - 12,70$	$\text{CeB}_6, \text{CeB}_4, \text{B}$	$\text{CeB}_6, \text{B}$	$\text{CeB}_6, \text{B}$
$\text{KCl} - 49,69; \text{NaCl} - 39,04; \text{CeCl}_3 - 4,50; \text{KBF}_4 - 6,77$	$\text{CeB}_6$	$\text{CeB}_6$	$\text{CeB}_6$

Таблица 6

Зависимость состава продукта электролиза расплава  $\text{KCl-NaCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  от напряжения на ванне.  $T=823\text{K}$

Состав расплава, вес. %	Напряжение на ванне, В		
	2,4	2,6	2,7
$\text{KCl} - 14,43; \text{NaCl} - 13,87; \text{CsCl} - 60,62; \text{CeCl}_3 - 4,35; \text{KBF}_4 - 6,73$	$\text{CeB}_4$	$\text{CeB}_4$	$\text{CeB}_6$
$\text{KCl} - 14,10; \text{NaCl} - 13,60; \text{CsCl} - 59,40; \text{CeCl}_3 - 4,50; \text{KBF}_4 - 8,40$	$\text{CeB}_6, \text{CeB}_4$	$\text{CeB}_6, \text{B}$	$\text{CeB}_6$
$\text{KCl} - 14,56; \text{NaCl} - 14,00; \text{CsCl} - 57,90; \text{CeCl}_3 - 5,40; \text{KBF}_4 - 8,14$	$\text{CeB}_6, \text{CeB}_4, \text{B}$	$\text{CeB}_6, \text{B}$	$\text{CeB}_6, \text{B}$
$\text{KCl} - 13,52; \text{NaCl} - 13,00; \text{CsCl} - 56,80; \text{CeCl}_3 - 4,08; \text{KBF}_4 - 12,60$	$\text{CeB}_6, \text{B}_{12}, \text{B}_{47,47}$	$\text{CeB}_6, \text{B}_{12}, \text{B}_{47,47}$	$\text{CeB}_6, \text{B}_{12}, \text{B}_{47,47}$

Нами был проведены ряд экспериментов, позволивших выявить, при каких условиях можно получить наноразмерные порошки боридных фаз. Найдены оптимальные соотношения концентраций трихлорида церия и фторбората калия, а также напряжения на ванне для получения наноразмерного порошка гексаборида церия (рис. 13).

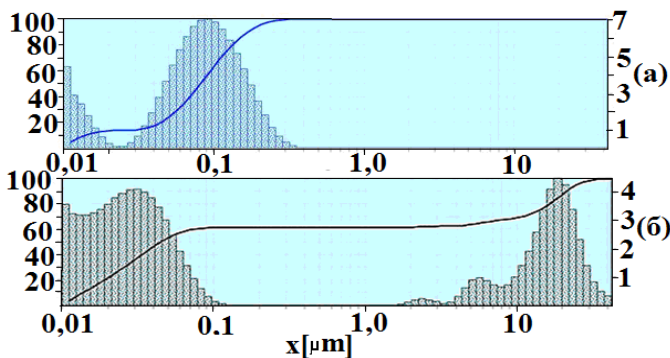


Рис. 13. Диаграммы распределения по размерам частиц порошка гексаборида церия, полученных в системах: (а) KCl(48,60)–NaCl(38,20);CeCl<sub>3</sub>(4,50)–KBF<sub>4</sub>(8,70 массовых частей), T = 973K (б)KCl(14,56)–NaCl(14,00)–CsCl(57,90);CeCl<sub>3</sub>(5,40)–KBF<sub>4</sub>(8,14 массовых частей) T = 823K. Напряжения на ванне 2,7В

Полученные результаты показывающие зависимость размера частиц продукта электролиза расплавов KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> и KCl–NaCl–CsCl–CeCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> от состава и напряжения на ванне представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7

Зависимость среднего размера частиц порошка гексаборида церия от состава расплава и напряжения на ванне

Состав расплава, масс. %	Напряжение на ванне, В	Доля частиц меньше 100 нм, %
KCl – 48,60; NaCl – 38,20; CeCl <sub>3</sub> – 4,50; KBF <sub>4</sub> – 8,70	2,4	40
KCl–46,50; NaCl–36,50; CeCl <sub>3</sub> –4,30;KBF <sub>4</sub> –12,70	2,5	40
KCl –49,69; NaCl–39,04; CeCl <sub>3</sub> –4,50; KBF <sub>4</sub> –6,77	2,6	50
KCl – 48,89; NaCl – 39,99; CeCl <sub>3</sub> – 2,34; KBF <sub>4</sub> –10,78	2,7	60
KCl–13,52;NaCl–13,00;CsCl–56,80;CeCl <sub>3</sub> –4,08;KBF <sub>4</sub> –12,60	2,4	40
KCl–14,10; NaCl–13,60; CsCl–59,40; CeCl <sub>3</sub> –4,50;KBF <sub>4</sub> –8,40	2,5	40
KCl–14,43;NaCl–13,87; CsCl–60,62;CeCl <sub>3</sub> –4,35;KBF <sub>4</sub> – 6,73	2,6	50

На микрофотографиях, анализируемых образцов продуктов электросинтеза гексаборида церия фазы идентифицируются в «трубчатой» структурной модификации (рис. 14).

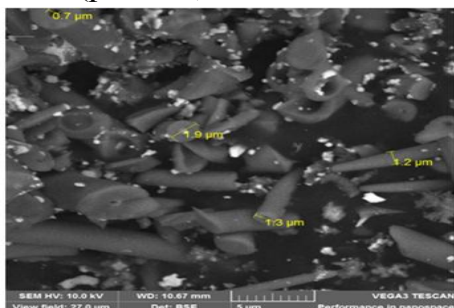


Рис. 14. Микрофотография образца CeB<sub>6</sub>, полученного электролизом в расплаве KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub>. Напряжение на ванне 2,7 В, продолжительность электролиза – 80 мин, T =973 К

Разработанный способ электрохимического получения nano- и ультрадисперсных порошков гексаборида церия защищены патентами РФ (№2466090; №2540277).

## Электрохимический синтез силицидов церия в расплаве KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

Электролиз силицидов церия осуществляли в расплавленной смеси KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 973К на вольфрамовом электроде. В этой системе в зависимости от состава и параметров электролиза основным продуктом является высший силицид церия CeSi<sub>2</sub>. Появление фазы силицида начинается при молярном соотношении CeCl<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>=1:1. Оптимальная концентрация Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> составляет порядка 3,0·10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>.

В целом процесс электролиза силицидов церия определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой (таблица 9), (рис 16).

Таблица 9

Влияние параметров электролиза расплава KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>  
на состав катодного продукта

Состав расплава, мас. %	Напряжение на ванне	Продолжительность электролиза, час	Состав продукта электролиза
KCl(46,41)-NaCl(36,63)-CeCl <sub>3</sub> (4,47)-Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (12,49)	2,3	2	CeSi <sub>2</sub>
KCl(48,06)-NaCl(37,82)-CeCl <sub>3</sub> (4,43)-Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (9,80)	2,5	1	CeSi <sub>2</sub>
KCl(39,20)-NaCl(30,80)-CeCl <sub>3</sub> (3,63)-Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (26,37)	2,6	1,5	CeSi <sub>2</sub>
KCl(39,22)-NaCl(30,82)-CeCl <sub>3</sub> (3,60)-Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (26,36)	2,7	3	CeSi <sub>2</sub>
KCl(49,35)-NaCl(38,77)-CeCl <sub>3</sub> (4,52)-Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (7,36)	2,8	2,5	CeSi <sub>2</sub>

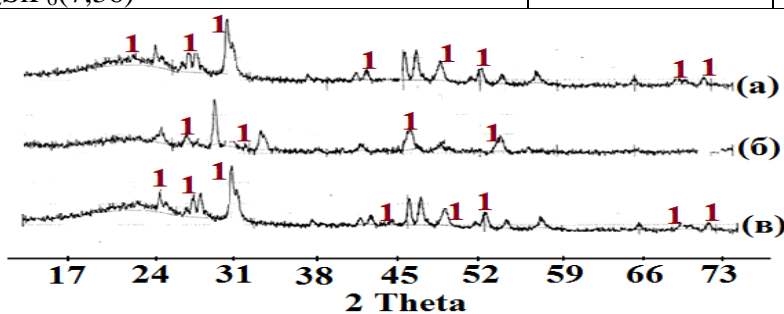


Рис. 16. Рентгенограмма порошка силицида церия, полученного из расплава KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при разных соотношениях C(CeCl<sub>3</sub>): C(Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>): а – (1 : 2); б – (1 : 3); в – (1 : 6). 1 – пик, соответствующий CeSi<sub>2</sub>

Размер частиц порошка силицида церия и составляет 10-800 нм (рис. 17).

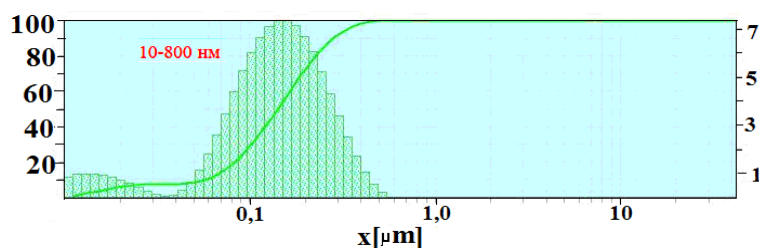


Рис. 17. Диаграмма распределения по размерам частиц порошка силицида церия, полученного электрохимическим синтезом при 973 К в расплаве KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

На способ электрохимического получения наноразмерного порошка дисилицида церия выдан патент РФ (№2539523).

## Электрохимический синтез интерметаллидов и двойных боридов церия и кобальта

Электросинтез интерметаллидов церия и кобальта осуществляли в расплавленной смеси  $KCl-NaCl-CoCl_2-CeCl_3$  при температуре 973K на вольфрамовом электроде. При выборе концентрационных соотношений  $CoCl_2$  и  $CeCl_3$  необходимо принимать во внимание первую стадию электросинтеза, в течение которой идет выделение более электроположительного компонента кобальта. Выделение же церия начинается по мере выработки хлорида кобальта.

Оптимальная продолжительность электролиза для получения фаз  $Ce_xCo_y$  составляет 60÷120 минут. В целом процесс электросинтеза  $Ce_xCo_y$  определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой (таблица 10).

Важным, по нашему мнению, является способность продукта электролиза удерживаться на электроде в виде катодно-солевой груши. Это объясняется не только тем, что общий выход по току снижается за счет частичного растворения в расплаве упавшего с электрода продукта, но и общими трудностями очистки полученного осадка. В случае образования устойчивой катодно-солевой «груши» значительно упрощаются процессы извлечения осадка из электролизной ванны и последующая отмывка от фонового электролита.

Отмывка катодного продукта осуществляется в горячей дистиллированной воде с последующей многократной декантацией. Полученный порошок после отмывки обладает магнитными свойствами.

Таблица 10

Зависимость состава продукта электролиза расплава  $KCl-NaCl-CoCl_2-CeCl_3$   
от напряжения на ванне и продолжительности электролиза.  $T=973K$

Состав расплава, мас.%	Напряжение на ванне, В	Продолжительность электролиза, час	Состав продукта электролиза
а) $NaCl(42,19)-KCl(53,69)-CeCl_3(2,60)-CoCl_2(1,52)$	2,5	1	$CeCo_2$ $CeCo_5$
б) $NaCl(42,91)-KCl(54,62)-CeCl_3(0,77)-CoCl_2(1,70)$	2,6	1,5	$Ce_5Co_{17}$
в) $NaCl(42,51)-KCl(54,11)-CeCl_3(0,97)-CoCl_2(2,41)$	2,7	2	$Ce_5Co_{19}$

Состав продуктов электролиза определен рентгенофазовым анализом (рис. 18).

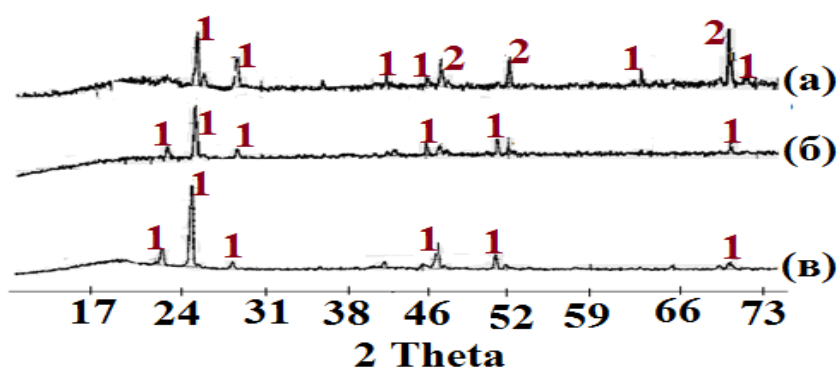


Рис. 18. Рентгенограмма порошка интерметаллида церия и кобальта, полученного в расплаве  $KCl-NaCl-CeCl_3-CoCl_2$ . Линии: а) 1 –  $CeCo_2$ , 2 –  $CeCo_5$ ; б) 1 –  $Ce_5Co_{17}$ ; в) 1 –  $Ce_5Co_{19}$



Электросинтез двойных боридов церия и кобальта проводили в расплавленной смеси  $\text{KCl-NaCl-CoCl}_2\text{-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  при температуре 973К на вольфрамовом электроде. При молярном соотношении  $\text{CoCl}_2 : \text{CeCl}_3 : \text{KBF}_4 = 1:1:1$  начинается появление фазы  $\text{Ce}_x\text{Co}_y\text{B}_z$ . Поскольку именно потенциал определяет ход реакций и природу реакции осаждения электросинтез  $\text{Ce}_x\text{Co}_y\text{B}_z$  проводили в потенциостатическом режиме. Оптимальная продолжительность электролиза для получения  $\text{Ce}_x\text{Co}_y\text{B}_z$  фаз составляет 60÷120 минут. В целом, процесс электросинтеза  $\text{Ce}_x\text{Co}_y\text{B}_z$  определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой (таблица 11).

Таблица 11

Зависимость состава продукта электролиза расплава  $\text{KCl-NaCl-CoCl}_2\text{-CeCl}_3\text{-KBF}_4$  от различных параметров электролиза.  $T=973\text{K}$

Состав электролита, масс.%	Напряжение E, В	Время $\tau$ , мин	Фаза	Размер частиц
1. Молярное отношение $\text{CeCl}_3:\text{CoCl}_2:\text{KBF}_4 = 1 : 2 : 6$				
$\text{NaCl} - 48,00; \text{KCl} - 38,00; \text{CeCl}_3 - 4,30; \text{CoCl}_2 - 1,10; \text{KBF}_4 - 8,60$	2.5	60	$\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ $\text{CeCo}_4\text{B}$	100–110 нм
2. Молярное отношение $\text{CeCl}_3:\text{CoCl}_2:\text{KBF}_4 = 1 : 2 : 6$				
$\text{NaCl} - 41,00; \text{KCl} - 33,00; \text{CeCl}_3 - 4,20; \text{CoCl}_2 - 3,60; \text{KBF}_4 - 18,20$	2.5	180	$\text{CeCo}_3\text{B}_2$	100–110 нм
3. Молярное отношение $\text{CeCl}_3: \text{CoCl}_2:\text{KBF}_4 = 1 : 1 : 3$				
$\text{NaCl} - 46,00; \text{KCl} - 36,00; \text{CeCl}_3 - 2,54; \text{CoCl}_2 - 3,30; \text{KBF}_4 - 5,70$	2.6	180	$\text{CeCo}_3\text{B}_2$ $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{B}_3$	100–110 нм

Фазовый анализ продуктов электролиза представлен на рентгенограммах (рис. 19).

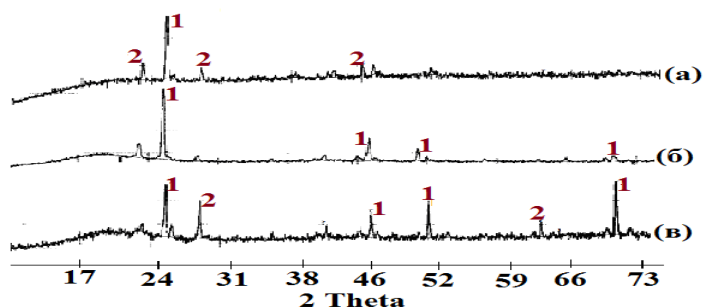


Рис. 19. Рентгенограмма  $\text{Ce}_x\text{Co}_y$  порошка, полученного из расплава  $\text{KCl-NaCl-CeCl}_3\text{-CoCl}_2$  на вольфрамовом электроде. Линии: а) 1 –  $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ , 2 –  $\text{CeCo}_4\text{B}$ ; б) 1 –  $\text{CeCo}_3\text{B}_2$ ; в) 1 –  $\text{CeCo}_3\text{B}_2$ , 2 –  $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{B}_3$

Размер частиц порошка двойного борида церия и кобальта представлен на (рис. 20) и составляет 10-800 нм.

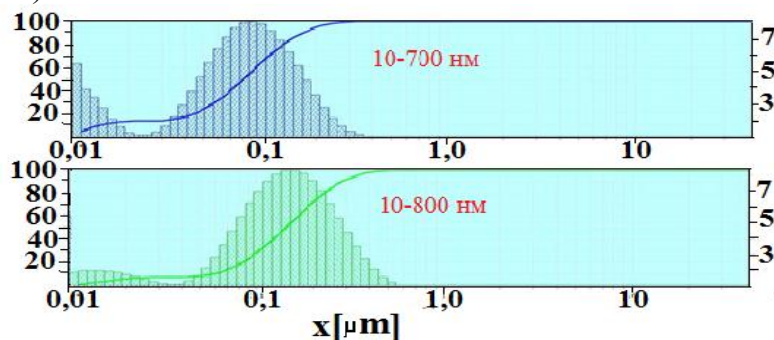


Рис. 20. Диаграмма распределения по размерам частиц  $\text{Ce}_x\text{Co}_y$  (а) и  $\text{Ce}_x\text{Co}_y\text{B}_z$  (б) полученных при 973К электрохимическим синтезом

Комбинацией сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора удалось получить информацию о структуре

(морфологии) и химическом составе частиц порошка интерметаллида церия и кобальта.

Так параллельный микроэлементный анализ исследуемой поверхности образца интерметаллида даёт возможность устанавливать локализацию изучаемых фаз на электронных микроснимках.

Рентгеновский элементный анализ показывает преобладание в интерметаллиде кобальтового компонента (74 %).

Этот факт мы связываем с кинетикой процесса электросинтеза, механизм которой состоит в выделении более электроотрицательного компонента (церия) на предварительно выделенном более электроположительном (кобальте). На способ получения двойного бориды церия и кобальта подано заявление о выдаче патента РФ (№ 2016121370).

### Выводы

1. Исследовано электровосстановление иона церия до металла на инертном вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия и в эвтектическом расплаве хлорида калия, натрия и цезия при температурах 973 и 823 К. На основании диагностических критериев циклической вольтапмерометрии установлен механизм электровосстановления ионов церия. Показано, что при стационарных и нестационарных условиях до скоростей развертки потенциала 0,1 В/с электродный процесс лимитируется стадией диффузионной доставки, при скоростях развертки потенциала больше 0,5В/с сказывается замедленность стадии переноса заряда.
2. Рассчитаны значения коэффициента диффузии хлоридных комплексов церия, гетерогенной константы скорости переноса заряда  $k_{\text{н}}$  в эквимольном KCl-NaCl и эвтектическом KCl-NaCl-CsCl расплавах при 973 и 823К соответственно. Возрастание коэффициента диффузии ионов церия в расплаве KCl-NaCl по сравнению с расплавом KCl-NaCl-CsCl, связано с увеличением поляризующей силы катионов расплава - растворителя и температуры.
3. Найдены условия совместного электровосстановления ионов церия с ионами бора и кремния в хлоридно-фторидных расплавах. Из-за значительной разности потенциалов выделения бора (кремния) и церия из хлоридно-фторидных расплавов реализовать электрохимический синтез боридов и силицидов церия удастся только в кинетическом режиме. Разработана методика электрохимического синтеза нано-и ультрадисперсных порошков боридов и силицидов церия в хлоридно-фторидных расплавах.
4. Установлены зависимости состава продуктов электролиза расплавов KCl-NaCl-KBF<sub>4</sub>-CeCl<sub>3</sub>, KCl-NaCl-CsCl-CeCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>, KCl-NaCl-CeCl<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> от температуры, соотношения компонентов электролизной ванны, напряжения на ванне, продолжительности электролиза. Определены оптимальные параметры электрохимического синтеза CeB<sub>6</sub>, CeB<sub>4</sub>, CeSi<sub>2</sub>.
5. Впервые осуществлено совместное электровосстановление ионов кобальта, церия и бора в хлоридно-фторидных расплавах KCl-NaCl-CoCl<sub>2</sub>-CeCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> при 973К и установлены его закономерности, позволившие реализовать электрохимический синтез интерметаллидов церия и кобальта, двойных боридов церия и кобальта.

**По теме диссертационной работы опубликованы  
следующие работы:**

**а) Статьи в журналах из перечня ВАК**

1. Кушхов, Х. Б. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов церия и фторсиликат – ионов на вольфрамовом электроде и синтез соединений на их основе в эквимольном расплаве K, Na//Cl при 973K / Х.Б. Кушхов, **А.Х. Абазова**, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева // Расплавы –2014. – № 5. – С. 54 – 63.
2. Кушхов, Х. Б. Исследование механизма электровосстановления ионов церия и фторборат – ионов на вольфрамовом электроде и синтез соединений на их основе в эвтектическом расплаве K, Na, Cs/Cl при 823 K / Х. Б. Кушхов, М. К. Виндижева, Р.А. Мукожева, **А.Х. Абазова**, З.Х. Кярова // Известия Кабардино – Балкарского государственного университета. – Нальчик. – 2016. – Том IV. – №1. – С. 52 – 59.
3. Кушхов, Х. Б. Исследование процесса совместного электровосстановления ионов церия с ионами кобальта и бора, и электрохимический синтез двойных боридов церия и кобальта из галогенидных расплавов / Х. Б. Кушхов, **А.Х. Абазова**, М. К. Виндижева, Р.А. Мукожева, А.А. Кяров, З.Х. Кярова // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета. – Нальчик. – 2016. – Том IV. – №1. – С. 60 – 66.

**б) Статьи в других журналах**

1. Kushkhov, H. B. Electrochemical Synthesis of CeB<sub>6</sub> Nanotubes / H. B. Kushkhov, R. A. Mukozheva, M. K. Vindizheva, **A. H. Abazova**, M. R. Tlenkopachev // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2014. – № 2. – С. 57 – 62.

**в) 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, **А. Х. Абазова**, З.Х. Кярова // Труды Кольского научного центра. РАН. Химия и материаловедение. II Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная академику В.Т. Калининскому. – № 1. – Апатиты. – 2015. – С. 247 – 250.
2. Кушхов, Х. Б. Исследование совместного электровосстановления ионов церия (лантана) и фторсиликат – ионов в эквимольном расплаве NaCl-KCl при T=973 K / Х. Б. Кушхов, Р. А. Мукожева, М. К. Виндижева, **А. Х. Абазова**, М. Н. Нафонова, Б. В. 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.
3. Кушхов, Х.Б. Исследование процесса совместного электровосстановления ионов церия и фторборат-иона на серебряном и вольфрамовом электродах в эквимольном расплаве NaCl-KCl при T=973 K / Х. Б. Кушхов, Р. А. Мукожева, М. К. Виндижева, М. Н. Нафонова, **А. Х. Абазова**, Б. В. Бала // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых // «Перспектива». – 2013. – Том II. – Нальчик. – С. 175 – 179.
4. Кушхов, Х. Б. Исследование совместного электровосстановления ионов церия, кобальта и бора в галогенидных расплавах / Х. Б. Кушхов, Р. А. Мукоже-

ва, М. К. Виндижева, **А. Х. Абазова**, М. Н. Калибатова, Б. В. Бала //XVI Российская конференция (с международным участием). Материалы докладов том I – Екатеринбург – 2013. – С. 172 – 173.

#### г) 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 научно-технический прогресс» – Новосибирск. – 2013. – С. 92.

#### д) Патенты

1. Пат. Российская Федерация. Электрохимический способ получения ультрадисперсного порошка гексаборида церия / Х. Б. Кушхов, Р. А. Мукожева, М. К. Виндижева, А. С. Узденова, М. Р. Тленкопачев, **Абазова А. Х.** // Заявитель и патентообладатель Кабардино – Балкарский госуниверситет РФ № 2466090; Заявл. 2011119429/07; Оpubл. 10.11.2012. Бюл. № 31. С.53-55.
2. Пат. Российская Федерация. Электрохимический способ получения наноразмерного порошка дисилицида церия / Кушхов Х. Б., Мукожева Р. А., Виндижева М. К., **Абазова А. Х.** // Заявитель и патентообладатель Кабардино – Балкарский гос. университет № 2539523; Заявл. 2013143705; Оpubл. 20.01.2015. Бюл. № 2. С. 545.
3. Пат. Российской Федерация. Электролитический способ получения наноразмерного порошка гексаборида церия / Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., **Абазова А.Х.** // Заявитель и патентообладатель Кабардино – Балкарский гос. университет № 2540277; Заявл. 2013143704; Оpubл. 10.02.2015. Бюл. №4.