

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Х. Б. Кушхов, М. Р. Тленкопачев*

*Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова,
ул. Чернышевского 173, Нальчик, 360004 Россия
e-mail: tlenkopachev83@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 сентября 2020 г.
После доработки 9 ноября 2020 г.
Принято к печати 20 ноября 2020 г.

Обзор посвящен электрохимическому синтезу интерметаллических и тугоплавких соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа, бором и кремнием в ионных расплавах. Представлены результаты исследований электрохимического поведения хлоридных комплексов лантаноидов, железа, кобальта, никеля, а также фторборат- и фторсиликат-ионов в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. Рассмотрены особенности протекания процессов совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов с ионами металлов триады железа, фторборат- и фторсиликат-ионами. Приведены оптимальные параметры электросинтеза двойных и тройных соединений на основе редкоземельных металлов. Обозначены перспективы развития высокотемпературной электрохимии редкоземельных металлов и технологических решений в области электросинтеза соединений редкоземельных металлов из расплавленных солевых сред.

Ключевые слова: интерметаллиды, ионный расплав, электровосстановление, электросинтез, тугоплавкие соединения, редкоземельные металлы

DOI: 10.31857/S0044460X21010141

1. Введение	302
2. Электровосстановление ионов редкоземельных металлов в хлоридных расплавах	303
3. Электровосстановление ионов металлов триады железа в хлоридных расплавах	305
4. Электровосстановление ионов бора в хлоридно-фторидных расплавах	306
5. Электровосстановление ионов кремния в хлоридно-фторидных расплавах	307
6. Совместное электровосстановление ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) с ионами металлов триады железа M (Fe, Co, Ni)	307
7. Совместное электровосстановление ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) с фторборат-ионами BF_4^-	308
8. Совместное электровосстановление ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) с фторсиликат-ионами SiF_6^{2-}	308

9. Исследование совместного электровосстановления ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) с ионами металлов триады железа (Fe, Co, Ni) и фторборат- ионами BF_4^-	309
10. Электрохимический синтез интерметаллических соединений редкоземельных металлов и металлов триады железа	310
11. Электрохимический синтез тугоплавких соединений боридов и силицидов редкоземельных металлов	312
12. Заключение	318

1. ВВЕДЕНИЕ

Наличие у многих материалов, покрытий и сплавов требуемых характеристик обусловлено использованием в их составе редкоземельных металлов, придающих им уникальные физико-химические свойства. Основными сферами применения редкоземельных металлов и их соединений являются высокоэнергетические постоянные магниты, современные конструкционные материалы, катализаторы для автомобильной промышленности, высококачественная оптика и стекло. Без материалов нового поколения на основе редкоземельных металлов трудно представить развитие современной энергетики, космической промышленности и электроники. Соединения редкоземельных металлов все чаще используются в экологии (фильтры), медицине (диагностика) и сельском хозяйстве (удобрения) [1].

Наиболее динамично развивающейся сферой потребления лантаноидов является производство постоянных магнитов. На основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа и бором получают высокостабильные постоянные магниты с высокими (мощными) магнитными характеристиками [2].

Тугоплавкие соединения (бориды, силициды) редкоземельных металлов – это высокотемпературные материалы с особыми физическими и технологическими свойствами (полупроводниковыми, огнеупорными, каталитическими, коррозионными), обеспечивающими им широкое применение в технике высоких температур, электронике, атомной промышленности [3].

Гексабориды редкоземельных металлов (за исключением самария) являются металлическими проводниками. Так, гексаборид лантана LaB_6 по эмиссионной способности значительно превосходит чистые металлы. Из боридов редкоземельных металлов изготавливаются катоды для электронных микроскопов, термоэлектронные преобразователи

ядерных реакторов, радиационные экраны. Силициды редкоземельных металлов используются в производстве полупроводниковых материалов, эксплуатирующихся в агрессивных средах.

Основным способом получения интерметаллидов и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов является сплавление (спекание) отдельных компонентов при высоких температурах с последующим диспергированием в инертной атмосфере [4]. Эти процессы технологически сложны, протекают при высоких температурах ($>1200^\circ\text{C}$), многостадийны. В связи с этим весьма актуальна разработка эффективных методов получения соединений на основе лантаноидов. Таким перспективным способом синтеза, на наш взгляд, является электрохимический синтез в расплавленных солевых средах. В основе электрохимического синтеза лежат процессы совместного электровыделения компонентов синтезируемого соединения (интерметаллиды, тугоплавкие соединения) на катоде и последующее взаимодействие на атомарном уровне с образованием нано-, субмикро-, микродисперсных порошков интерметаллидов и тугоплавких соединений. Преимущества электрохимического метода синтеза, в первую очередь, состоят в низких энергозатратах, упрощении процесса синтеза, возможностях управления и контроля процессом синтеза, составом и морфологией продукта.

Управление процессом электрохимического синтеза соединений на основе редкоземельных металлов и его эффективное использование на практике возможны только при знании механизма электровосстановления как самого редкоземельных металлов, так и процессов совместного электровыделения лантаноида с компонентами синтезируемых соединений из ионных расплавов. Поэтому выяснение механизма электрохимического синтеза и получения двойных и тройных соединений на основе редкоземельных металлов возможно на

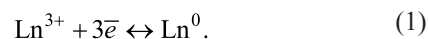
основании исследования электрохимического поведения хлоридных расплавов, содержащих ионы лантаноидов, металлов триады железа, бора, кремния.

В данном обзоре затронуты такие общехимические вопросы, как кинетика и механизм многоэлектронных процессов электровосстановления ионов редкоземельных металлов, металлов триады железа, бора и кремния, совместного электровосстановления ионов двух и более компонентов (металлов и неметаллов) в ионных расплавах, установления механизма и управления процессом электрохимического синтеза двух- и более компонентных интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов, разработка и реализация процессов электрохимического синтеза нано-, субмикрон- и микродисперсных порошков интерметаллических и тугоплавких соединений редкоземельных металлов и их характеристика (элементный и фазовый состав, микроструктура, гранулометрический состав и т. д.).

2. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Процессы электрохимического восстановления ионов редкоземельных металлов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y) исследованы в расплавленных системах LiCl–KCl [5–34], NaCl–KCl [35–53], NaCl–KCl–CsCl [54–59], NaCl–CaCl₂ [14, 32, 33, 60], NaCl–CsCl [38, 61–63], NaCl–KCl–LiCl [64] и в расплавах индивидуальных солей KCl [20, 35], NaCl [20], CsCl [35, 65] на различных электродных материалах в диапазоне температур 619–1135 К. В этих работах различными методами (циклическая вольтамперометрия, конволюционная вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, хронопотенциометрия) исследовано электрохимическое поведение LnCl₃, изучен характер и механизм восстановления хлоридных комплексов редкоземельных металлов и рассчитаны кинетические параметры процесса электровосстановления (числа электронов, переносимых в электродном процессе, коэффициенты диффузии ионов Ln, значения константы скорости переноса заряда и т. д.).

Авторами [6, 9–13, 15, 17, 18, 36, 51, 65] установлено, что процесс электровосстановления ионов Ln (кроме Sm) протекает в одну трехэлектронную стадию и имеет квазиобратимый характер (1).



Однако в ряде работ авторами [5, 25, 51, 62, 65, 66] делается вывод о двухстадийном механизме электровосстановления ионов некоторых редкоземельных металлов (Ce, Nd, Dy).



Практически во всех исследованиях по электровосстановлению ионов самария в работах [20, 29, 61] авторами делается вывод о двухстадийном механизме восстановления со стадиями перезаряда Sm³⁺/Sm²⁺ и разряда Sm²⁺/Sm согласно уравнениям (2) и (3).

Результаты исследований вышеуказанных работах свидетельствуют, что при стационарных условиях поляризации (скорость развертки потенциала ниже 0.1 В/с) электровосстановление ионов редкоземельных металлов лимитируется стадией диффузии, а при нестационарных режимах (скорость развертки потенциала выше 0.2 В/с) лимитирующей стадией является перенос заряда.

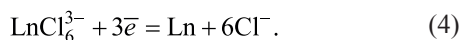
Авторами [42–50, 54–59] для установления характера и механизма электродного процесса электровосстановления ионов Ln в этих расплавах были проанализированы стационарные и нестационарные вольтамперные зависимости по общеизвестным диагностическим критериям и результаты анализов представлены в табл. 1 и 2.

В работах [42–50, 54–59] выявлена прямо пропорциональная зависимость предельного тока электровосстановления ионов лантаноида от концентрации LnCl₃ в расплавах KCl–NaCl и KCl–NaCl–CsCl. Такой характер зависимости тока пика от концентрации трихлорида лантаноида в исследуемых расплавах и значение соотношения (i_d/nFC) ~ 10⁻³ см/с, соизмеримое с величиной диффузионной константы χ , позволило авторам сделать вывод о диффузионном контроле процесса электрохимического восстановления ионов редкоземельных металлов при стационарных режимах поляризации.

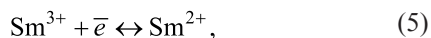
Согласно полученным авторами [42–50, 54–59] данным, процесс электровосстановления ионов редкоземельных металлов (кроме самария) в хлоридных расплавах можно представить уравнением (4).

Таблица 1. Электрохимические параметры процесса электровосстановления LnCl_3 полученные в расплаве KCl-NaCl-CsCl на вольфрамовом электроде при 823 К

Ln	$c(\text{LnCl}_3) \times 10^{-4}$, моль/см ³	V , В/с	i_p , А/см ²	$i_p/V^{1/2}$, (А·с) ^{1/2} /(В ^{1/2} ·см ²)	$-E_p$, В	$-E_{p/2}$, В	$\Delta E_{p/2}$, В	n (αn_a)		
Sm	$\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$	0.05	0.038	0.170	1.295	1.121	0.174	0.90		
		0.1	0.046	0.145	1.306	1.163	0.143	1.09		
		0.2	0.053	0.119	1.286	1.152	0.134	1.16		
		0.5	0.076	0.108	1.315	1.153	0.162	0.96		
		1.0	0.099	0.099	1.309	1.151	0.158	0.99		
	Sm^{2+}/Sm Катод Ag	0.05	0.221	0.988	2.488	2.425	0.063	2.48		
		0.1	0.311	0.984	2.518	2.445	0.073	2.14		
		0.2	0.437	0.978	2.518	2.436	0.082	1.90		
		0.5	0.679	0.960	2.564	2.451	0.113	1.38		
		1.0	1.206	1.206	2.648	2.513	0.135	1.16		
	Gd	2.9	0.01	0.045	0.450	2.293	2.239	0.054	2.9	
			0.02	0.060	0.424	2.308	2.254	0.054	2.9	
			0.03	0.065	0.375	2.321	2.257	0.064	2.4	
			0.05	0.080	0.357	2.330	2.263	0.067	2.3	
0.07			0.095	0.359	2.342	2.275	0.067	2.3		
0.1			0.090	0.284	2.366	2.299	0.067	2.3		
0.2			0.125	0.279	2.370	2.302	0.068	1.9		
0.5			0.195	0.275	2.398	2.326	0.072	1.9		
1.0			0.255	0.255	2.415	2.336	0.079	1.7		
Dy			4.6	0.02	0.037	0.262	2.852	2.800	0.052	3.0
				0.05	0.060	0.267	2.896	2.830	0.066	2.4
				0.07	0.064	0.243	2.894	2.830	0.064	2.5
				0.1	0.094	0.298	2.890	2.824	0.066	2.4
				0.2	0.108	0.243	2.943	2.850	0.093	1.4
La	1.7	0.5	0.155	0.220	2.986	2.886	0.100	1.3		
		1.0	0.198	0.198	3.071	2.941	0.130	1.0		
		0.02	0.100	0.709	2.375	2.327	0.048	3.2		
		0.05	0.141	0.629	2.380	2.331	0.049	3.2		
		0.1	0.153	0.484	2.390	2.341	0.049	3.2		
		0.2	0.182	0.407	2.407	2.357	0.050	3.1		
		0.5	0.205	0.290	2.427	2.375	0.052	2.5		
1.0	0.275	0.275	2.445	2.380	0.065	2.0				



Электровосстановление ионов самария протекает в две стадии: перезаряда (5) и сплавообразования (6).



Из нестационарных измерений в условиях, когда электродный процесс обратим ($V \leq 0.1$ В/с) с использованием уравнения Рендлса–Шевчика

был рассчитан коэффициент диффузии ионов Ln (табл. 3) [42–50, 54–59]. При скоростях поляризации, когда скорость переноса заряда контролирует электродный процесс, была рассчитана гетерогенная константа скорости (табл. 3).

Авторами [42–50, 54–59] установлено также, что процесс электровосстановления ионов Ln на активных электродных материалах (никелевом, платиновом, серебряном и алюминиевом электродах) осложняется процессом сплавообразования с материалом электрода.

Таблица 2. Электрохимические параметры процесса электровосстановления LnCl_3 полученные в расплаве KCl-NaCl на вольфрамовом электроде при 973 К

Ln	$c(\text{LnCl}_3) \times 10^{-4}$, моль/см ³	V , В/с	i_p , А/см ²	$i_p/V^{1/2}$, (А·с) ^{1/2} /(В ^{1/2} ·см ²)	$-E_p$, В	$-E_{p/2}$, В	$\Delta E_{p/2}$, В	n (an_α)
Sm ($\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$)	1.64	0.1	0.058	0.186	1.210	1.031	0.179	1.02
		0.2	0.066	0.148	1.248	1.060	0.188	0.98
		0.5	0.081	0.114	1.225	1.005	0.220	0.84
		1.0	0.110	0.110	1.240	1.013	0.227	0.81
		2.0	0.125	0.088	1.232	0.989	0.243	0.76
Gd	3.0	0.01	0.088	0.624	-2.362	-2.303	0.059	3.15
		0.05	0.141	0.632	-2.373	-2.312	0.061	3.05
		0.07	0.171	0.649	-2.373	-2.314	0.059	3.15
		0.1	0.170	0.538	-2.373	-2.310	0.063	2.95
		0.2	0.253	0.566	-2.382	-2.316	0.066	2.36
Dy	3.8	0.5	0.350	0.495	-2.362	-2.304	0.058	3.20
		1.0	0.465	0.465	-2.439	-2.349	0.090	1.73
		0.02	0.281	1.987	2.053	2.005	0.048	3.2
		0.03	0.318	1.838	2.072	2.021	0.051	3.0
		0.1	0.494	1.563	2.085	2.026	0.059	3.1
La	4.0	0.5	0.963	1.362	2.182	2.094	0.088	2.1
		1.0	1.212	1.212	2.216	2.113	0.103	1.8
		0.01	0.184	1.840	2.329	2.271	0.058	3.2
		0.02	0.234	1.660	2.339	2.277	0.062	3.0
		0.03	0.322	1.919	2.351	2.285	0.066	3.0
Ce	3.3	0.05	0.394	1.759	2.370	2.301	0.069	2.7
		0.07	0.410	1.547	2.390	2.317	0.073	2.5
		0.1	0.510	1.614	2.400	2.327	0.073	2.5
		0.2	0.638	1.427	2.420	2.333	0.087	2.1
		0.5	0.935	1.322	2.450	2.342	0.108	1.4
		1.0	1.187	1.187	2.491	2.353	0.138	1.1
		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

3. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Изучению электровосстановления ионов металлов триады железа в ионных расплавах посвящено весьма ограниченное число работ. Хлоридно-фторидные расплавы являются наиболее подходящей средой для получения порошков и покрытий на основе металлов триады железа. Так, авторами [67] исследованы закономерности электровосстановления ионов кобальта в расплавленных системах

NaCl-CoCl_2 , NaCl-KCl-CoCl_2 и рассчитаны коэффициенты диффузии [D (2.12–2.59) $\times 10^{-5}$ см²/с] и подвижность ионов Co^{2+} .

В работе [68] методами линейной и циклической вольтамперометрии исследованы расплавы NaCl-KCl-FeCl_2 (CoCl_2 , NiCl_2) и NaCl-KCl-NaF (5 мол%)– FeCl_2 (CoCl_2 , NiCl_2) при 973 К. Установлен характер процесса электровосстановления ионов никеля, кобальта, железа, и сделано заключение о диффузионном контроле электродного процесса электровосстановления ионов металлов

Таблица 3. Значения коэффициента диффузии D хлоридных комплексов LnCl_6^{3-} и гетерогенной константы скорости k_{th} для различных электродов в расплаве $\text{KCl-NaCl-CsCl-SmCl}_3$ при 823 К

Ln	Материал электрода	T, K	$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$	$k_{\text{th}}, \text{cm}/\text{c}$
Sm	W	823	2.5	0.9×10^{-8}
	Mo		2.7	20.0×10^{-8}
	Pt		5.6	0.9×10^{-8}
	Ni		13.0	3.0×10^{-8}
	Ag		3.3	0.1×10^{-8}
La	W	823	1.7 ± 0.5	0.6×10^{-20} (при потенциале электрода сравнения)/ $(4.6-7.2) \times 10^{-3}$ (при 2.1 В)
		973	2.46 ± 0.02	–
Ce	W	823	0.62 ± 1.0	$1.8-2.0 \times 10^{-18}$ (при потенциале электрода сравнения)/ $(6.2-8.9) \times 10^{-13}$ (при 2.2 В)
		973	1.3 ± 0.5	0.6×10^{-20} (при потенциале электрода сравнения)/ 3.2×10^{-14} (при 2.2 В)
Gd	W	973	0.9 ± 0.2	–
Dy	W	823	0.5 ± 0.2	–
		973	1.6 ± 0.2	–
Nd	W	823	$2.5 \div 3.0$	–
		973	$3.5 \div 4.0$	–
Pr	W	823	$2.1 \div 2.4$	–
		973	$3.1 \div 3.7$	–

триады железа [68]. Согласно результатам исследований [69], в элементарном акте процессов восстановления ионов железа, кобальта и никеля, как в хлоридных, так и хлоридно-фторидных расплавах, участвуют два электрона. Необратимость двухэлектронного процесса электровосстановления ионов Me (Fe, Co, Ni) связывают со специфической адсорбцией атомов железа (кобальта, никеля) на поверхности электрода [69]. Отмечается, что введение фторид-ионов в хлоридные расплавы металлов триады железа вызывает повышение необратимости процесса в связи с образованием более устойчивых хлоридно-фторидных и фторидных комплексов [69].

4. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ БОРА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Электроосаждение бора из различных фторборатсодержащих галогенидных расплавов: LiF-NaF-KF-KBF_4 , LiF-KF-KBF_4 , $\text{NaCl-KCl-NaF-KBF}_4$, NaCl-KCl-KBF_4 , KCl-KF-KBF_4 , KCl-NaCl-NaBF_4 , $\text{BF}_3\text{-LiF-KF}$, $\text{B}_4\text{C-NaCl-KF-KBF}_4$, $\text{KBF}_4\text{-KCl}$, $\text{KBF}_4\text{-KCl}$ исследовано в работах [70–78]. Авторами [79] определено влияние соотношения концентрации бора и фтора на структуру, состав и электрохимическое поведение комплек-

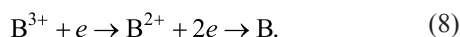
сов бора. Сделано заключение, что расплавы, содержащие натриевые и литиевые соли $\text{KBF}_4\text{-NaCl}$ и LiCl-KBF_4 не могут быть использованы в качестве рабочего электролита из-за неустойчивости фторборат-иона в этих системах [80]. Установлено, что избыток фторид-ионов в расплаве ограничивает образование BF_3 и стабилизирует расплав [70].

В работах [64, 81] отмечено также сохранение структуры комплекса BF_4^- , описан состав хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фторборат-ионы, и предложена схема образования электрохимически активных частиц $[\text{BF}_{4-x}\text{Cl}_x]^-$ и $[\text{BF}_{4-x}]^{x-1}$ (где $x = 1-3$).

Общее уравнение реакции электроосаждения бора имеет следующий вид (7) [72].



В работах [82, 83] установлено, что электровосстановление комплексов бора является одностадийным трехэлектронным процессом и носит необратимый характер. Сделан вывод о том, что электровосстановление комплексов бора контролируется скоростью переноса заряда и предложена схема восстановления ионов бора из расплава LiCl-KCl-KBF_4 (8).



Авторами [79] отмечается инертность серебряного электрода, на котором восстановление ионов бора протекает в одну необратимую стадию. С увеличением концентрации KBF_4 (более 5.7×10^{-2} мол%). По мнению авторов [82], электродный процесс сопровождается образованием и растворением боридов щелочных металлов. В качестве лимитирующего фактора процесса электровосстановления бора рассматривается омический поверхностный контроль. Коэффициент диффузии BF_4^- при $700^\circ C$ составляет 2.06×10^{-5} cm^2/c [82].

Использование смешанных борсодержащих хлоридно-фторидных расплавов позволяет получать бор достаточно высокой степени чистоты при относительно низких температурах расплава и относительно низкой коррозии. Предлагается получать бор высокой чистоты электролизом с применением расплава, состоящего из KBF_4 и KI с добавлением KCl или $NaCl$ [84].

5. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ КРЕМНИЯ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фторсиликат калия, был электроосажден кремний на никелевом [85], стальном [86], молибденовом [87], графитовом [88], платиновом [89], стеклоуглеродном [90, 91] и серебряном [92] катодах в диапазоне температур $673-1273$ К. Получен кремний и электролизом расплава с растворимым анодом [93].

В хлоридных [87], хлоридно-фторидных [94] и фторидных [95, 96] расплавах электровосстановление $Si(IV)$ осуществляется последовательными одноэлектронными стадиями с образованием нескольких промежуточных соединений, в том числе комплексов $Si(II)$ [97].

Предлагается также двухстадийный механизм процесса электровыделения кремния с переносом двух электронов на каждой стадии [92, 98]. Делается вывод о том, что на первом этапе происходит обратимое электровосстановление с образованием растворимой формы в расплаве. Указывается на протекание реакции диспропорционирования (9), (10) [98].



В работах [88, 93, 99–105] исследовано влияние различных факторов (температурный режим, плотность тока, материал подложки) на структуру кремниевых осадков при их электроосаждении в смешанных хлоридно-фторидных расплавах в диапазоне температур $903-1123$ К. Показана принципиальная возможность электролитического получения поликристаллических и монокристаллических осадков кремния и сделано заключение о том, что ключевыми параметрами электролиза являются подложка и температура.

Проведен электросинтез наноигл кремния из расплава $NaCl-KCl-NaF(10 \text{ мас}\%)-K_2SiF_6$ [106, 107]. Некоторыми исследователями предлагается одностадийный механизм разряда ионов Si^{4+} из расплавов $KF-LiF-K_2SiF_6$ [108] и $KF-KCl-K_2SiF_6$ [107] по уравнению (11). При этом лимитирующей стадией процесса может быть как диффузия ионов кремния [108], так и стадия замедленного разряда [107].



Рассчитаны коэффициенты диффузии $Si(IV)$ в расплаве $KF-KCl-K_2SiF_6$ при 700 ($D 4.15 \times 10^{-5}$ cm^2/c) и $725^\circ C$ ($D 4.84 \times 10^{-5}$ cm^2/c).

6. СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА (M = Fe, Co, Ni)

Согласно диаграммам состояния в системах $M-Ln$ [109] возможно образование широкого спектра интерметаллических соединений в области температур $823-1000$ К. Имеется ограниченное число публикаций по совместному электровосстановлению ионов редкоземельных металлов и металлов триады железа. В основном, имеющаяся литература посвящена диффузионному насыщению металлов триады железа редкоземельным металлом с образованием диффузионных покрытий

В работах [110–112] совместное электровосстановление ионов Ln (Sm, Ce, La, Ho) и M (Co, Fe, Ni) изучалось на фоне эквимольного расплава $KCl-NaCl$ (973 К) и эвтектического расплава $KCl-NaCl-CsCl$ (823 К) на различных электродных материалах. Показано, что восстановление ионов M происходит в одну стадию, которой соответствует

четкая волна на катодной части (см. дополнительные материалы, рис. 1а, кривая 3) при потенциалах $-0.4 \div -1.0$ В.

Растворению катодного продукта на анодной ветви вольтамперограммы также соответствует одна волна (см. дополнительные материалы, рис. 1а, кривая 3). Концентрация ионов М не должна быть слишком большой, так как при высоком значении предельного тока более электроположительного компонента М не может быть достигнут ток выделения редкоземельных металлов.

Большая разница между потенциалами восстановления ионов М и редкоземельных металлов (порядка 1.0–1.5 В) делает возможным их совместное электровыделение только в кинетическом режиме [113].

7. СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) С ФТОРБОРАТ-ИОНАМИ BF_4^-

Совместное электровосстановление ионов лантаноидов с фторборат-ионами исследовано в работах [114–117]. Так, показано, что введение фторборат-ионов в Ln-содержащий эквимольный расплав KCl-NaCl (973 К) приводит к изменению формы вольтамперограмм как катодного, так и анодного участков (см. дополнительные материалы, рис. 2). На катодной части вольтамперных кривых при потенциалах $-1.3 \div -1.6$ В появляется волна восстановления фторборат-ионов, которая растет с увеличением концентрации KBF_4 . При более отрицательных потенциалах $-1.7 \div -1.8$ В (см. дополнительные материалы, рис. 2) отмечается волна восстановления Ln на восстановленном боре. С увеличением концентрации фторборат-ионов по отношению к исходной концентрации хлоридных комплексов Ln на циклической вольтамперограмме происходит слияние волны электровосстановления фторборат-иона и хлоридных комплексов Ln в одну растянутую по оси потенциалов волну восстановления, что можно связать с образованием боридных фаз Ln.

На рис. 2а, 3 (см. дополнительные материалы) отмечены волны А, В, С соответствующие процессам выделения элементарного бора (А), восстановления Ln на выделившемся боре (В) и выделения Ln на бориде лантаноида (С). Возникающую деполяризацию при выделении Ln авторы объяс-

няют его взаимодействием с бором. Особенность волн восстановления фторборат-ионов состоит в их неярком выраженном характере и растянутости по оси потенциалов.

На циклических вольтамперограммах анодному растворению катодного осадка соответствуют несколько волн, число которых зависит от концентрации фторбората калия (натрия) при постоянной концентрации LnCl_3 . Дальнейшее увеличение избытка фторборат-иона по отношению к содержанию трихлорида редкоземельных металлов в расплаве приводит к образованию только боридных фаз.

Аналогичные исследования были проведены авторами [115, 117–119] в расплаве NaCl-KCl-CsCl при 823 К (см. дополнительные материалы, рис. 3). Из форм анодной части вольтамперных зависимостей на этих вольтамперограммах трудно выделить процессы, соответствующие индивидуальному окислению бора, Ln и их соединений.

Вольтамперные зависимости расплавов $\text{KCl-NaCl-LnCl}_3\text{-KBF}_4$ и $\text{KCl-NaCl-CsCl-LnCl}_3\text{-KBF}_4$ при различных потенциалах возврата позволили проследить соответствие катодной и анодной ветвей и выделить волны восстановления и окисления как для различных соединений Ln–В (см. дополнительные материалы, рис. 2б, кривые 1–4), так и для индивидуального бора (см. дополнительные материалы, рис. 2б, кривая 5) [115–117]. На основании этих данных сделан вывод о том, что электросинтез боридов редкоземельных металлов можно провести только в кинетическом режиме.

8. СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) С ФТОРСИЛИКАТ-ИОНАМИ SiF_6^{2-}

Совместное электровосстановление ионов лантаноидов с фторсиликат-ионами исследовано в работах [120–122]. Как показано авторами, на вольтамперограммах в расплавах $\text{KCl-NaCl-LnCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (Na_2SiF_6) наблюдается существенное различие в потенциалах выделения Ln и Si (см. дополнительные материалы, рис. 4). При введении фторсиликат-иона порядка 10^{-4} моль/см³ в расплав, содержащий хлорид редкоземельных металлов, на вольтамперных кривых появляются волны восстановления ионов кремния при потенциалах $-1.0 \div -1.5$ В (см. дополнительные материалы,

рис. 4а, г, кривая 3). Потенциал восстановления ионов Ln на вольфрамовом электроде отрицательнее при отсутствии ионов кремния в расплаве. Разность потенциалов выделения Ln и кремния составляет около 1.0 В.

Анодному растворению продукта катодного цикла соответствует несколько волн, число которых зависит от концентрации K_2SiF_6 (Na_2SiF_6) при постоянной концентрации $LnCl_3$ (см. дополнительные материалы, рис. 4б). Предволна, наблюдаемая на вольтамперных кривых перед волной восстановления иона Ln, соответствует его выделению на осажденном Si. Наблюдаемая деполяризация может быть вызвана взаимодействием Ln и кремния (см. дополнительные материалы, рис. 4б).

Авторами [120–122] для определения механизма совместного электровыделения Si и Ln была проведена поляризация вольфрамового электрода до потенциалов возврата, соответствующих потенциалу восстановления ионов Si, потенциалу совместного Si и Ln и потенциалу выделения Ln (см. дополнительные материалы, рис. 4б).

Увеличение концентрации фторсиликат-иона в расплаве приводит к сближению потенциалов восстановления исследуемых ионов. При большом избытке K_2SiF_6 (Na_2SiF_6) в расплаве катодная ветвь представляет собой растянутую по оси потенциалов волну, и выделить индивидуальные области кривой, соответствующие восстановлению ионов кремния или Ln практически невозможно (см. дополнительные материалы, рис. 4). Из вольтамперных измерений авторами сделан вывод о том, что электрохимический синтез силицидов редкоземельных металлов в хлоридно-фторидных расплавах возможен также в кинетическом режиме.

9. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА (Fe, Co, Ni) И ФТОРБОРАТ- ИОНАМИ BF_4^-

Возможность осуществления совместного электровосстановления ионов лантаноидов с ионами металлов триады железа и фторборат-ионами исследована в работах [111, 112, 115, 117, 123, 124]. В этих работах совместное электровыделение Ln, M (Co, Fe, Ni) и бора изучалось в эквимольном расплаве KCl–NaCl (973 К), содержащем хлориды M, Ln и фторбората калия.

В эквимольном расплаве KCl–NaCl (973 К), содержащем определенное количество хлорида M, регистрировали вольтамперные зависимости расплава при потенциалах $-0.5 \div -0.8$ В и отмечали появление одной хорошо воспроизводимой волны восстановления ионов M (см. дополнительные материалы, рис. 5). Введение трихлорида редкоземельных металлов в расплав, содержащий хлорид M, приводит к появлению волны восстановления ионов Ln при потенциалах $-2.0 \div -2.4$ В (см. дополнительные материалы, рис. 5). Редкоземельный металл в этом случае выделяется на вольфрамовом электроде, покрытом металлом (Fe, Co, Ni). Благодаря этому, волна восстановления ионов Ln более растянута по оси потенциалов и смещена в более положительную область потенциалов. Деполяризация выделения Ln в хлоридном расплаве, содержащем хлорид Ln, связана с образованием интерметаллидов Ln с M. Из вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения M на вольфрамовом электроде и Ln на вольфрамовом электроде, покрытом предварительно выделившимся M, различаются более чем на 1.0 В. Авторы [111, 112, 115, 117, 123, 124] делают вывод о том, что электросинтез интерметаллидов Ln и M возможен только в кинетическом режиме.

Введение фторбората калия в расплав, содержащий хлориды M(Co) и Ln(Ce), приводит к изменению циклических вольтамперных зависимостей (см. дополнительные материалы, рис. 5г). Как видно из рис. 5г, кривая 4 (см. дополнительные материалы) введение фторбората калия приводит к появлению раздвоенной растянутой волны восстановления, находящейся между потенциалами восстановления ионов Co и Ce. По-видимому, первая волна соответствует выделению бора на вольфрамовом электроде покрытой Co, а вторая волна – выделению Ce на предварительно выделившемся боре. При этом, деполяризация выделения Ln на предварительно выделившемся боре значительнее, чем в случае выделения Ln(Ce) на вольфрамовом электроде, покрытом кобальтом. Это, по-видимому, связано с тем, что свободная энергия образования бориды церия больше, чем свободная энергия образования интерметаллидов церия и кобальта.

Отмечено, что после добавления фторборат-иона в расплав, содержащий ионы железа и неодима (празеодима), общий ток резко возрастает, а волны

восстановления ионов неодима (празеодима) и железа перестают различаться (см. дополнительные материалы, рис. 5а, кривая 3) [124]. На анодном участке циклических вольтамперограмм также не наблюдается отдельных волн окисления.

При 823 К в расплаве NaCl–KCl–CsCl (см. дополнительные материалы, рис. 6а, г) волна восстановления ионов железа появляется на вольтамперограмме при содержании в расплаве хлорида железа порядка 2×10^{-5} моль/см³ в области потенциалов $-1.0 \div -1.1$ В. При добавлении хлорида неодима (празеодима) волна восстановления его ионов наблюдается при потенциалах $-2.0 \div -2.2$ В, т. е. в более положительной области, чем восстановление ионов неодима в отсутствие ионов железа. Аналогичная картина наблюдается и при содержании в расплаве хлоридов никеля и кобальта (см. дополнительные материалы, рис. 6б, в).

Из приведенных вольтамперных измерений авторы [115, 117, 123, 124] делают вывод о том, что электрохимический синтез соединений $L_n M_y B_z$ при совместном электровосстановлении ионов Ln, бора и металлов триады железа в хлоридно-фторидных расплавах возможен только в кинетическом режиме.

10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Электрохимический синтез интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа в литературе реализован в трех вариантах. Первый вариант – электроосаждение редкоземельных металлов на подложках металлов триады железа (Fe, Ni, Co) и образование интерметаллида происходит в результате реакционной диффузии вглубь материала электрода с образованием диффузионных покрытий [125, 126]. Второй вариант состоит в использовании в качестве источника ионов металлов триады железа растворимого железного, никелевого и кобальтового расходного анода. Получаемые при анодном процессе ионы железа, никеля, кобальта восстанавливаются на инертном катоде, на котором выделяется редкоземельных металлов, и в результате реакционной диффузии образуется интерметаллид. Третий вариант: в расплавленный фоновый

электролит (смеси хлоридов щелочных металлов) вводят хлориды редкоземельных металлов и металлов триады железа. В результате совместного электровосстановления ионов Ln и M (Fe, Co, Ni) на катоде и последующего их взаимодействия на атомарном уровне образуется интерметаллид в виде высокодисперсных порошков.

Процессы диффузионного насыщения металлической подложки (Fe, Co, Ni) и использование растворимого анода (источник иона металлов) неэффективны для целей получения интерметаллида редкоземельных металлов с металлами триады железа. В первом случае получается диффузионное покрытие, а во втором отсутствует возможность контролирования процесса электросинтеза. И лишь при одновременном содержании ионов металла триады железа и редкоземельного металла в электролизной ванне становится возможным управление и контроль процесса электрохимического синтеза с получением катодного продукта постоянного состава.

Авторами [127] электролизом низкотемпературных расплавов фторид редкоземельного металла–LiF (иногда с добавкой BaF₂) с растворимыми анодами из Fe, Co и Mn были получены сплавы редкоземельных металлов с 3d-металлами: Fe–Dy, Fe–Y, Co–Y, Co–Sm, Co–Pr, Co–Nd, Mn–Gd и Mn–Y.

Интерметаллические соединения диспрозия с железом (Dy₂Fe₁₇, Dy₆Fe₂₃, DyFe₃ и DyFe₂) [26, 128], диспрозия с никелем (DyNi₂, DyNi₂, DyNi₃, Dy₂Ni₇ и DyNi₅) [27, 40, 129–131] в виде пленочных покрытий были получены из расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих ионы диспрозия. Сплавы-покрытия DyNi₂, Dy₄Co₃ и DyCo₂ синтезированы методом бестокового диффузионного насыщения на поверхности никелевых и кобальтовых образцов в интервале 773–973 К и времени 1–8 ч в эвтектическом расплаве LiCl–KCl, содержащем хлорид диспрозия [125].

Сплавы на основе лантана и кобальта (никеля) получены методом прямого электроосаждения ионов лантана и кобальта в неводных системах [132]: расплав мочевины–бромид натрия (393 К) [133], расплав ацетамида–мочевина–бромид натрия (353 К) [134]. Диффузионным насыщением металлического кобальта лантаном в расплаве LiCl–

KCl–LaCl₃–CoCl₂ при 700°C в течение 4 ч [127] получены интерметаллические лантан-кобальтовые покрытия толщиной в несколько десятков микрон.

Исследован механизм совместного электровосстановления ионов самария и кобальта и осуществлен синтез соединений на их основе [135–137]. В расплавленной системе LiCl–KCl–SmCl₃ (0.5 мол%)–CoCl₂ (0.1 мол%) при 723 К синтезированы фазы интерметаллических покрытий SmCo₃, Sm₂Co₁₇ [135] на медном и SmCo₂ (Li_xSm₄Co₆ при $x \sim 3$) [138, 139] на кобальтовом катодах. Изучена зависимость состава интерметаллической фазы и толщина покрытия от параметров электросинтеза (потенциал электролиза, плотность тока, продолжительность процесса). В литературе также имеется информация о получении сплавов и интерметаллических соединений путем электровыделения самария на жидких электродах (Zn, Al) [140, 141] и на твердых электродах (Co, Ni) [142].

Авторами [143] предложены оптимальные условия получения интерметаллических соединений самария и кобальта из расплава LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ методом потенциостатического электролиза: состав электролита, температурный режим; потенциал электролиза; продолжительность процесса электролиза и т. д.

Показана принципиальная возможность создания интерметаллических соединений гольмия и никеля путем диффузионного насыщения никелевого электрода ионами гольмия в расплаве в KCl–HoCl₃ [144, 145]. В работе [146] исследовано получение интерметаллидов гольмия и никеля диффузионным насыщением металлического никеля гольмием в расплаве KCl–NaCl.

Электрохимическому получению сплавов интерметаллических соединений на основе празеодима и неодима в галогенидных расплавах методом диффузионного насыщения посвящены работы [147–149]. В то же время лишь в единичных работах рассматриваются процессы электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений неодима и празеодима путем совместного электровыделения компонентов синтезируемых соединений [150, 151].

Методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза в расплаве KCl при добавлении YCl₃ (5 мас%) при 750°C на

кобальтовом электроде исследовано электровосстановление ионов иттрия и получены иттрий-кобальтовые сплавы-покрытия разного состава [152]. Интерметаллическое соединение Co₃Y синтезировано при потенциале –2.05 В; покрытия состава Co₂Y и Co₃Y получены при –2.15 В.

Результаты исследований электрохимического поведения хлоридных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов и металлов триады железа, были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического интерметаллидов Ln_xM_y [110, 153–157].

Анализируя вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов, металлов триады железа авторы приходят к выводу о том, что процесс электросинтеза в этих галогенидных системах, состоит из последовательности стадий:

- выделение более электроположительного компонента (металл триады железа);
- выделение более электроотрицательного компонента (лантаноид) на предварительно выделенном (металл триады железа);
- взаимная диффузия более электроположительного компонента и более электроотрицательного компонента с образованием различных по составу двойных интерметаллических фаз Ln_xM_y.

Оптимизация процесса электросинтеза соединений редкоземельных металлов сводилась к определению режимов получения интерметаллических соединений, обладающих наиболее ценными свойствами (SmCo₅, Sm₂Co₁₇ и т. д.).

Электрохимический синтез интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов в работах [110, 111, 123, 153–158] проводился из расплавленных смесей NaCl–KCl–LnCl₃–MCl₂ при 973 К и NaCl–KCl–CsCl–LnCl₃–MCl₂ при 823 К. В целях изучения зависимости фазового состава и размерности частиц продукта электролиза от плотности катодного тока в этих работах также была проведена серия экспериментов в гальваностатическом режиме.

Установлено, что содержание интерметаллидов увеличивается с повышением концентрации хлорида лантаноида в расплаве и с ростом соотношения концентраций LnCl₃:MCl₂. При соотношении

Таблица 4. Зависимость фазового состава катодного продукта Ln_xM_y от параметров электрохимического синтеза

Ln	Состав расплава (мас%)	Мольное соотношение компонентов $\text{LnCl}_3:\text{MCl}_2$	Напряжение на ванне, В (плотность тока, A/cm^2)	τ , ч	T , К	Продукты электролиза
Sm	$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SmCl}_3$ (1.53–8.23%)– CoCl_2 (0.19–3.26%)		2.2–2.5	1.0–2.5	973	Sm_5Co_2 , SmCo_3 , SmCo_5
La	NaCl (39.49%)– KCl (50.26%)– LaCl_3 (7.33%)– CoCl_2 (2.92%)		2.4 2.6 2.8		973	Co_{13}La Co_7La_2 , Co_{13}La Co_{13}La
Ce	NaCl (42.19)– KCl (53.69)– CeCl_3 (2.60)– CoCl_2 (1.52)		2.5	1	973	CeCo_2 , CeCo_5
	NaCl (42.91)– KCl (54.62)– CeCl_3 (0.77)– CoCl_2 (1.70)		2.6	1.5		$\text{Ce}_5\text{Co}_{17}$
	NaCl (42.51)– KCl (54.11)– CeCl_3 (0.97)– CoCl_2 (2.41)		2.7	2		$\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$
Ho	NaCl (42.68)– KCl (54.36)– HoCl_3 (2.00)– NiCl_2 (0.96)	1:1	(1.2)	1.0	973	HoNi , HoNi_5 , HoNi_3
	NaCl (41.84)– KCl (53.28)– HoCl_3 (3.94)– NiCl_2 (0.94)	2:1				
	NaCl (41.01)– KCl (52.23)– HoCl_3 (5.83)– NiCl_2 (0.93)	3:1				
	NaCl (40.21)– KCl (50.21)– HoCl_3 (7.66)– NiCl_2 (0.92)	4:1				
	NaCl (39.44)– KCl (50.22)– HoCl_3 (9.43)– NiCl_2 (0.91)	5:1	(0.5)		973–1073	HoNi , HoNi_5 , HoNi_3 , HoNi_2 HoNi , HoNi_5 , HoNi_3 Ho , Ni , HoNi_5 , $\text{Ho}_2\text{Ni}_{17}$
			(1.2) (1.9)			

$c(\text{LnCl}_3):c(\text{MCl}_2) = 1:1$ в катодном осадке преобладает металлическая фаза М. С увеличением этого соотношения (3:1) доля М в катодном осадке уменьшается, а содержание интерметаллидов возрастает. Дальнейшее увеличение соотношения (5:1) концентраций LnCl_3 и MCl_2 приводит к преобладанию фаз с большим содержанием редкоземельных металлов. Зависимость фазового состава катодного продукта Ln_xM_y от параметров электрохимического синтеза приведена в табл. 4.

Авторами показано, что продукты электросинтеза идентифицируются в различных структурных модификациях, о чем свидетельствуют результаты исследования морфологии частиц образцов синтезированных соединений, представленные микрофотографическими снимками (рис. 1).

Образование высокодисперсных (микро-, субмикро- и наноразмерных) порошков фаз интерметаллидов редкоземельных металлов подтвержда-

ется соответствующими рентгенограммами (рентгенофазовый анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 8, 9) и диаграммами распределения по размерам частиц (гранулометрический анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 10).

Оптимальные соотношения концентраций компонентов расплава (хлорида редкоземельных металлов и хлорида М), а также плотности тока для получения наноразмерных порошков интерметаллидов редкоземельных металлов из расплавов $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{HoCl}_3-\text{NiCl}_2$, представлены в табл. 5.

11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ БОРИДОВ И СИЛИЦИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гексабориды лантана и церия были получены электролизом галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов [159–162]. В работе [163] изучен

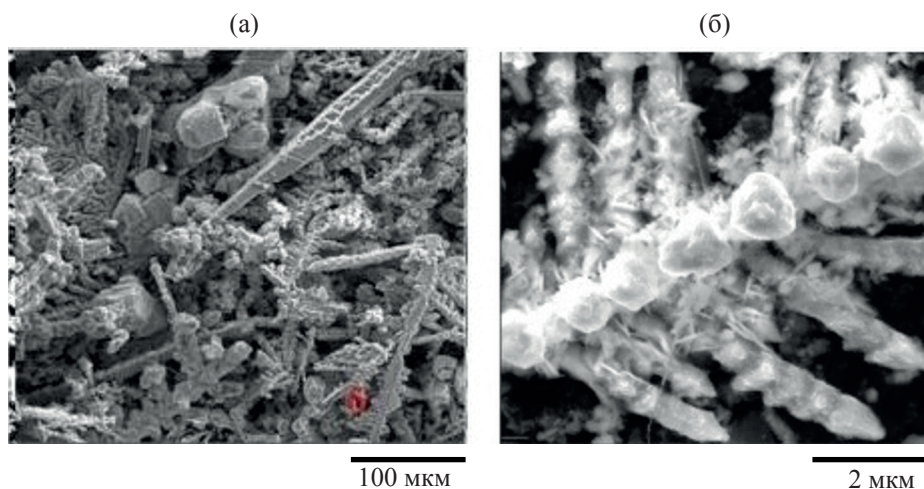


Рис. 1. Микрофотографии поверхности (а) образца, полученного потенциостатическим электролизом (973 К) расплава NaCl (39.88%)–KCl (50.76%)–LaCl₃ (7.4%)–CoCl₂ (1.96%) при напряжении на ванне E 2.8 В, и (б) образца, полученного гальваностатическим электролизом (973 К) расплава NaCl (39.44%)–KCl (50.22%)–HoCl₃ (9.43%)–NiCl₂ (0.91 мас%), i_k 1.2 А/см² (подложка – вольфрам).

механизм и параметры электрохимического синтеза борида гадолиния в расплаве KCl–NaCl (1:1)–NaF (10 мас%)–GdF₃ (0.5–2.5 мас%)–KBF₄ (0.5–3.0 мас%). Продукт потенциостатического электролиза на молибденовом катоде был идентифицирован как микро- и нанотрубки гексаборида гадолиния. Было подтверждено, что процесс осаждения борида гадолиния протекает в кинетическом режиме.

Авторами [164] совместным электроосаждением самария и бора на молибденовом катоде в расплаве Sm₂O₃–Na₂B₄O₇–LiF (1173 К) получен гексаборид самария SmB₆. Изучено влияние плотности тока и соотношения концентраций реагентов на морфологию кристаллов SmB₆.

Силициды редкоземельных металлов получены электролизом фторидных расплавов [165]. Дисилицид лантана получали электролизом расплавленной смеси из La₂O₃–SiO₂–CaCO₃–CaF₂–CaCl₂

при 1100°C и при токе 30 А [166]. Катодный продукт представляет собой грушеобразный осадок, состоящий из силикатов с включениями силицида лантана.

Результаты исследований электрохимического поведения хлоридных-фторидных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов, бора (кремния), были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического синтеза тугоплавких соединений Ln_xB_y [118, 121, 138, 139, 167–177], Ln_xSi_y [120–122, 178].

Анализ вольтамперограмм совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов, бора, кремния позволили сделать заключение о том, что процесс электросинтеза боридов и силицидов в галогенидных расплавах, состоит из следующих стадий:

- выделение более электроположительного компонента (бор, кремний);

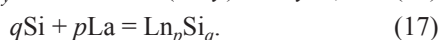
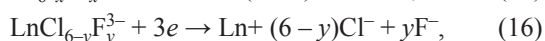
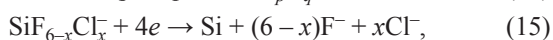
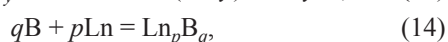
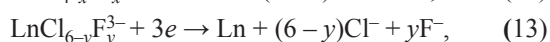
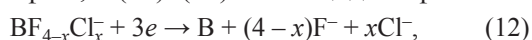
Таблица 5. Зависимость среднего размера частиц порошка продукта электросинтеза от состава расплава и плотности тока

Ln	Состав расплава (мас%)	Плотность тока, А/см ²	Доля частиц, <100 нм, %	T , К	Продукт электролиза
Ho	NaCl (39.44)–KCl (50.22)–HoCl ₃ (9.43)–NiCl ₂ (0.91)	0.5	34	973	Ni, HoNi ₅ , HoNi, HoNi ₃ , HoNi ₂ , HoNi, HoNi ₅ , HoNi ₃ , Ho, Ni, HoNi ₅ , Ho ₂ Ni ₁₇
		1.2	69		
		1.9	73		

– выделение более электроотрицательного компонента (лантаноид) на предварительно выделенном (бор, кремний);

– взаимная диффузия более электроположительного компонента и более электроотрицательного компонента с образованием различных по составу тугоплавких боридных, силицидных фаз Ln_xB_y , Ln_xSi_y .

Электрохимические процессы, протекающие при синтезе соответствующих боридных и силицидных фаз соединений редкоземельных металлов, можно представить уравнениями (12)–(14) – боридная фаза, и (15)–(17) – силицидная фаза.



В работах [118–122, 138, 139, 167–178] электрохимический синтез тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов осуществляли из расплавленных смесей $\text{NaCl-KCl-LnCl}_3\text{-KBF}_4$, $\text{NaCl-KCl-LnCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (Na_2SiF_6) при 973 К и $\text{NaCl-KCl-CsCl-LnCl}_3\text{-KBF}_4$, $\text{NaCl-KCl-CsCl-LnCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (Na_2SiF_6) при 823 К. С целью определения оптимальных условий процесса электрохимического синтеза тугоплавких фаз боридов, силицидов редкоземельных металлов авторами изучено влияние концентрации исходных компонентов синтеза в расплаве, напряжения на ванне (E), плотности катодного тока (i_k), продолжительности (τ) процесса электросинтеза на состав продукта электролиза (табл. 5, 6). Оптимизация процесса электросинтеза соединений редкоземельных металлов с бором и кремнием сводилась к определению режимов получения тугоплавких соединений, обладающих наиболее ценными свойствами (высших боридов LnB_6 , силицидов LnSi_2). Наиболее оптимальное соотношение концентраций $c(\text{LnCl}_3)$, $c(\text{KBF}_4)$, $c(\text{K}_2\text{SiF}_6)$ для достижения совместного электровосстановления ионов Ln, бора, кремния авторами устанавливалось варьированием концентрационных соотношений компонентов (LnCl_3 , KBF_4 , K_2SiF_6). Для определения оптимальных концентраций LnCl_3 , KBF_4 , $\text{K}_2\text{SiF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$ учитывалось, что в течение первой стадии электросинте-

за идет выделение более электроположительного компонента – бора, кремния. Электровосстановление ионов лантаноида начинается по мере выработки фторбората калия, фторсиликата натрия/калия. Авторами отмечено, что при плотности тока выше предельного тока выделения бора (кремния) выделяется и лантаноид. Состав катодного осадка в этих условиях зависит от соотношения парциальных токов выделения бора, кремния и лантаноида.

Авторами установлено, что появление фазы борида в катодном осадке начинается при мольном соотношении $\text{LnCl}_3:\text{KBF}_4 = 1:1$. При дальнейшем повышении содержания фторбората калия в расплаве увеличивается содержание боридных фаз в катодном осадке. При мольном соотношении $\text{LnCl}_3:\text{KBF}_4 = 1:3$ и выше – до 1:6 происходит образование высшего борида LnB_6 . Продуктом электролиза при напряжениях на ванне от 2.4 В до потенциалов выделения щелочных металлов является LnB_6 . Оптимальное время синтеза для получения порошка LnB_6 составляет 1.0–2.5 ч.

Авторами [118–122, 138, 139, 167–178] также отмечено образование силицидов редкоземельных металлов в катодном осадке при мольном соотношении $\text{LnCl}_3:\text{K}_2\text{SiF}_6 = 1:1$ (или $\text{LnCl}_3:\text{Na}_2\text{SiF}_6 = 1:1$) и увеличение содержания силицидных фаз при дальнейшем повышении концентрации фторсиликата в расплаве. Установлено, что продолжительность ведения процесса электролиза оказывает существенное влияние на состав образующихся силицидных фаз редкоземельных металлов.

Продукты электросинтеза идентифицируются в различных структурных модификациях, о чем свидетельствуют результаты исследования морфологии частиц образцов синтезированных соединений, представленные микрофотографическими снимками (рис. 2, 3). Зависимость фазового состава катодных продуктов Ln_xB_y , Ln_xSi_y от параметров электрохимического синтеза приведена в табл. 6, 7.

Результаты исследований электрохимического поведения хлоридно-фторидных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов, металлов триады железа и бора, были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического синтеза двойных боридов $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{B}_z$. С целью определения оптимальных условий процес-

Таблица 6. Зависимость фазового состава катодного продукта Ln_xB_y от параметров электрохимического синтеза

Ln	Состав расплава (мас%)	Мольное соотношение компонентов $LnCl_3:KBF_4$	Напряжение на ванне, В (плотность тока, А/см ²)	τ , ч	T, К	Продукты электролиза	
Gd	NaCl (38.6)–KCl (49.2)–GdCl ₃ (5.5)–KBF ₄ (2.5)	1:1	2.4	1.0–1.5	973	GdB ₄	
	NaCl (35.7)–KCl (44.6)–GdCl ₃ (10.0)–KBF ₄ (9.7)	1:2	2.7–2.9			GdB ₆ , GdB ₂	
	NaCl (38.78)–KCl (49.36)–GdCl ₃ (5.5)–KBF ₄ (7.8)	1:3	2.4, 2.9		GdB ₆ , GdB ₂		
	CsCl (57.75)–NaCl (15.20)–KCl (15.70)–GdCl ₃ (6.30)–KBF ₄ (5.05)	1:2	2.7, 2.8		GdB ₆		
	CsCl (54.97)–NaCl (14.10)–KCl (14.57)–GdCl ₃ (6.70)–KBF ₄ (9.66)	1:3	2.4–2.9		GdB ₆		
	CsCl (57.90)–NaCl (14.00)–KCl (14.56)–GdCl ₃ (5.40)–KBF ₄ (8.14)	1:2	2.4–2.6		823	GdB ₄	
	CsCl (62.10)–NaCl (13.70)–KCl (14.20)–GdCl ₃ (3.40)–KBF ₄ (6.60)	1:3	2.7–3.0		GdB ₆		
	NaCl (39.51)–KCl (50.28)–GdCl ₃ (5.26)–KBF ₄ (4.95)	1:6	2.4–2.6		GdB ₆ , GdB ₂		
	NaCl (37.04)–KCl (47.14)–GdCl ₃ (4.15)–KBF ₄ (11.67)	1:3	2.7–3.0		GdB ₆		
	NaCl (31.88)–KCl (40.58)–GdCl ₃ (7.54)–KBF ₄ (20.00)	1:4	2.4		GdB ₆ , GdB ₂		
Dy	CsCl (51.91)–NaCl (18.12)–KCl (20.91)–DyCl ₃ (3.62)–KBF ₄ (5.44)	1:3.2	2.6–3.0	0.75	823	GdB ₆	
	CsCl (47.29)–NaCl (16.51)–KCl (19.05)–DyCl ₃ (5.97)–KBF ₄ (11.18)	1:4	2.4–3.0			GdB ₆	
	CsCl (51.62)–NaCl (18.02)–KCl (20.79)–DyCl ₃ (4.02)–KBF ₄ (5.55)	1:3	2.6–3.0		GdB ₆ , GdB ₂		
	CsCl (47.96)–NaCl (16.75)–KCl (19.32)–DyCl ₃ (6.66)–KBF ₄ (9.31)	1:3	2.4–3.0		GdB ₆		
	NaCl (39.51)–KCl (50.28)–GdCl ₃ (5.26)–KBF ₄ (4.95)	1:1.8	2.6		973	DyB ₂ , DyB ₄	
	NaCl (37.04)–KCl (47.14)–GdCl ₃ (4.15)–KBF ₄ (11.67)	1:6	2.7		1.5	DyB ₄	
	NaCl (31.88)–KCl (40.58)–GdCl ₃ (7.54)–KBF ₄ (20.00)	1:6	2.8		2.0	DyB ₆	
	CsCl (51.91)–NaCl (18.12)–KCl (20.91)–DyCl ₃ (3.62)–KBF ₄ (5.44)	1:3.2	2.7		0.75	823	DyB ₂ , DyB ₆
La	NaCl (38.52)–KCl (49.02)–LaCl ₃ (3.12)–KBF ₄ (9.34)	1:6	2.7	1	973	DyB ₆	
	NaCl (39.7)–KCl (50.5)–LaCl ₃ (3.2)–KBF ₄ (6.6)	1:4	2.9			DyB ₆	
Sm	NaCl (40.01–36.76)–KCl (50.95–46.81)–SmCl ₃ (4.38–5.95)–KBF ₄ (4.66–10.48)	1:2, 1:3, 1:4, 1:5	2.85	1	973	DyB ₂ , DyB ₆	
	NaCl (38.20)–KCl (48.60)–CeCl ₃ (4.50)–KBF ₄ (8.70)	1:4	3.0			DyB ₆	
Ce	NaCl (36.50)–KCl (46.50)–CeCl ₃ (4.30)–KBF ₄ (12.70)	1:6	2.0–2.8	1.0–2.0	973	DyB ₆	
	NaCl (39.04)–KCl (49.69)–CeCl ₃ (4.50)–KBF ₄ (6.77)	1:3	2.0–2.4			LaB ₆	
	NaCl (39.04)–KCl (49.69)–CeCl ₃ (4.50)–KBF ₄ (6.77)	1:3	2.6–2.8		SmB ₆ , SmB ₄		
	CsCl (60.62)–NaCl (13.87)–KCl (14.43)–CeCl ₃ (4.35)–KBF ₄ (6.73)	1:3	2.7–3.0		0.5–1.5	973	LaB ₆
	CsCl (60.62)–NaCl (13.87)–KCl (14.43)–CeCl ₃ (4.35)–KBF ₄ (6.73)	1:3	2.4–2.7		823	CeB ₄	

Таблица 6. (Продолжение)

Ln	Состав расплава (мас%)	Мольное соотношение компонентов $\text{LnCl}_3:\text{KBF}_4$	Напряжение на ванне, В (плотность тока, A/cm^2)	τ , ч	T , К	Продукты электролиза
Ce	CsCl (59.40)–NaCl (13.60)–KCl (14.10)– CeCl_3 (4.50)– KBF_4 (8.40)	1:3.7	2.4–2.6 2.7		823	CeB_6 , CeB_4 CeB_6
	CsCl (57.90)–NaCl (14.00)–KCl (14.56)– CeCl_3 (5.40)– KBF_4 (8.14)	1:3	2.4 2.6–2.7			CeB_6 , CeB_4 CeB_6
	CsCl (56.80)–NaCl (13.00)–KCl (13.52)– CeCl_3 (4.08)– KBF_4 (12.60)	1:6	2.4–2.7			CeB_6
	NaCl (49.2)–KCl (41.4)– NdCl_3 (3.1)– KBF_4 (6.3)	1:4.2	2.4 (3.4–4.0)			NdB_4
Nd	NaCl (48.1)–KCl (40.5)– NdCl_3 (3.5)– KBF_4 (7.9)	1:4.5	2.5–2.8 (0.1–2.6)		973	NdB_6
	NaCl (46.8)–KCl (39.3)– NdCl_3 (4.2)– KBF_4 (9.7)	1:4.5	2.3–2.4			NdB_4 , NdB_6
	NaCl (45.2)–KCl (37.9)– NdCl_3 (5.0)– KBF_4 (11.9)	1:4.7	2.5–2.8 (0.1–2.6)			NdB_6
	NaCl–KCl– PrCl_3 (1.5–1.6)– KBF_4 (1.6–6.2)	1:2.1:6.1:8				973

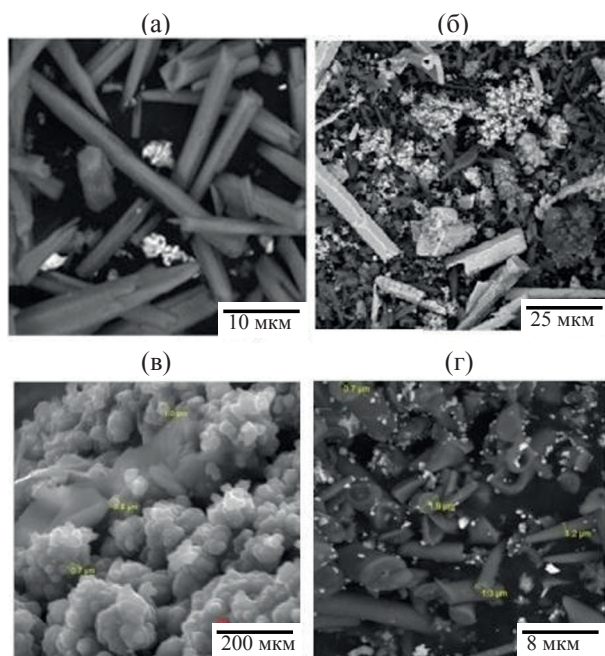


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов GdB_6 (а), DyB_6 (б), LaB_6 (в) и CeB_6 (г), полученных потенциостатическим электролизом расплава (973 К): (а) NaCl – KCl – GdCl_3 – KBF_4 при E 2.9 В; (б) KCl – NaCl – DyCl_3 – KBF_4 при E 2.8 В (τ 120 мин, подложка – вольфрам); (в) NaCl (38.52%)– KCl (49.02%)– LaCl_3 (3.12%)– KBF_4 (9.34%) при E 2.6 В (подложка – вольфрам); (г) KCl – NaCl – CeCl_3 – KBF_4 при E 2.7 В (τ 80 мин).

са электрохимического синтеза интерметаллидов лантаноидов с металлами триады железа и бором авторами [111, 123, 124, 158] изучено влияние концентрации исходных компонентов синтеза в расплаве, напряжения на ванне, плотности катодного тока, продолжительности процесса электросинтеза на состав продуктов электролиза (табл. 8).

Наиболее оптимальное соотношение концентраций $c(\text{LnCl}_3)$, $c(\text{MCl}_2)$, $c(\text{KBF}_4)$ для достижения совместного электровосстановления ионов Ln, M, бора устанавливалось варьированием концентрационных соотношений компонентов (LnCl_3 , MCl_2 , KBF_4). Для определения оптимальных концентраций LnCl_3 и MCl_2 (KBF_4) учитывалось, что в течение первой стадии электросинтеза идет выделение более электроположительного компонента – M, а затем бора. Электровосстановление ионов лантаноида начинается по мере выработки хлорида M и фторбората калия. При плотности тока выше предельного тока выделения M и бора выделяется и лантаноид. Состав катодного осадка в этих условиях будет зависеть от соотношения парциальных токов выделения M, бора и лантаноида. Зависимость фазового состава катодного продукта $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{B}_z$ от параметров электрохимического синтеза приведена в табл. 8.

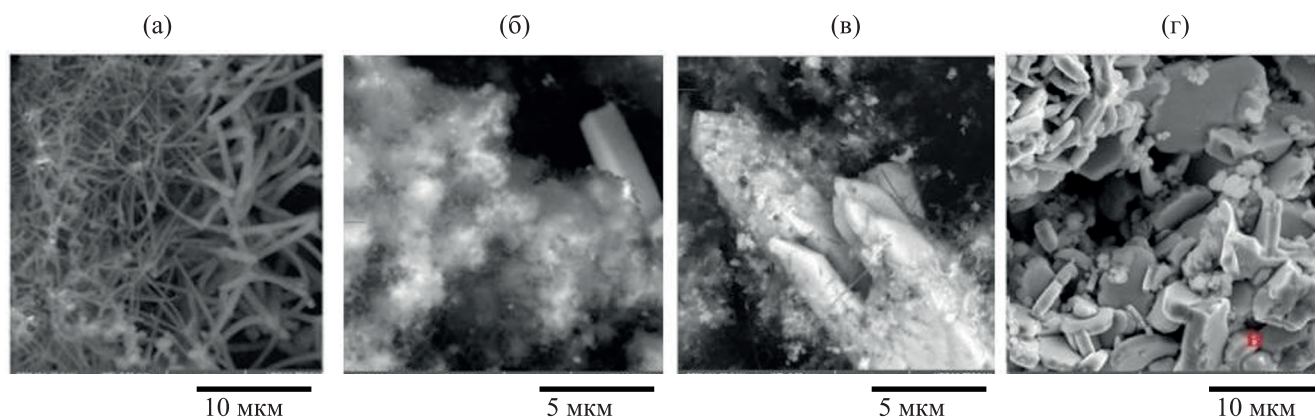


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов $GdSi_2$ (а), Dy_5Si_3 (б), $DySi_{1.4}$ (в), полученных потенциостатическим электролизом расплава (973 К): (а) $NaCl-KCl-GdCl_3-K_2SiF_6$ при E 2.7 В; (б, в) $KCl-NaCl-DyCl_3-K_2SiF_6$ при E 2.8 В [τ 80 (б), 120 мин (в), подложка – вольфрам]; (г) $NaCl$ (38.45%)– KCl (48.94%)– $LaCl_3$ (7.14%)– Na_2SiF_6 (5.47%) при E 2.7 В (подложка – вольфрам).

Таблица 7. Зависимость фазового состава катодного продукта Ln_xSi_y от параметров электрохимического синтеза

Ln	Состав расплава (мас%)	Мольное соотношение компонентов $LnCl_3$: K_2/Na_2SiF_6	Напряжение на ванне, В	τ , ч	T , К	Продукты электролиза
Gd	$NaCl$ (40.12)– KCl (50.06)– $GdCl_3$ (4.26)– K_2SiF_6 (4.56)	1:2	2.6		973	$GdSi_2$, Gd_5Si_3
	$NaCl$ (39.25)– KCl (49.95)– $GdCl_3$ (4.13)– K_2SiF_6 (6.66)		2.7–2.8			$GdSi_2$
	$NaCl$ (34.03)– KCl (43.32)– $GdCl_3$ (6.44)– K_2SiF_6 (16.19)	1:3	2.6–2.8			$GdSi_2$
	$CsCl$ (52.57)– $NaCl$ (15.41)– KCl (18.97)– $GdCl_3$ (7.90)– K_2SiF_6 (13.04)	1:2	2.5–3.0		823	$GdSi_2$, Gd_5Si_3
	$CsCl$ (44.42)– $NaCl$ (15.43)– KCl (19.4)– $GdCl_3$ (5.83)– K_2SiF_6 (14.91)	1:3	2.5–2.7			$GdSi_2$, Gd_5Si_3
	$CsCl$ (39.38)– $NaCl$ (13.59)– KCl (16.72)– $GdCl_3$ (7.00)– K_2SiF_6 (23.34)	1:4	3.0			$GdSi_2$
			2.5–3.0			$GdSi_2$
Dy	$NaCl$ (37.1)– KCl (47.4)– $DyCl_3$ (4.5)– K_2SiF_6 (11.0)		2.8	0.5	973	Dy_5Si_3
La	$NaCl$ (38.45)– KCl (48.94)– $LaCl_3$ (7.14)– Na_2SiF_6 (5.47)	1:1	2.6	0.5÷2.0	973	Dy_5Si_3 , $DySi_{1.4}$
			2.7			La_5Si_3 , $LaSi$
Ce	$NaCl$ (36.63)– KCl (46.41)– $CeCl_3$ (4.47)– Na_2SiF_6 (12.49)		2.8	2	973	La_5Si_3 , $LaSi$, $LaSi_2$
			2.3			La_5Si_3 , La_5Si_4 , $LaSi$
			2.5			$CeSi_2$
			2.6			
			2.7			
	$NaCl$ (30.80)– KCl (39.20)– $CeCl_3$ (3.63)– Na_2SiF_6 (26.37)		2.6	1.5		
	$NaCl$ (30.82)– KCl (39.22)– $CeCl_3$ (3.60)– Na_2SiF_6 (26.36)		2.7	3		
	$NaCl$ (38.77)– KCl (49.35)– $CeCl_3$ (4.52)– Na_2SiF_6 (7.36)		2.8	2.5		

Таблица 8. Зависимость фазового состава катодного продукта $Ln_xM_yB_z$ от параметров электрохимического синтеза

Ln	Состав расплава (мас%)	Напряжение на ванне, В (плотность тока, А/см ²)	τ , ч	T, К	Продукты электролиза
Sm	NaCl–KCl–SmCl ₃ (4.58–6.69)–CoCl ₂ (0.71–1.69)–KBF ₄ (10.88–16.23)	2.2–2.5	1–1.5	973	SmCo ₃ B ₂ , Sm ₃ Co ₂₀ B
Ce	NaCl (48.00)–KCl (38.00)–CeCl ₃ (4.30)–CoCl ₂ (1.10)–KBF ₄ (8.60)	2.5	1	973	Ce ₂ Co ₇ B ₃ CeCo ₄ B
	NaCl (41.00)–KCl (33.00)–CeCl ₃ (4.20)–CoCl ₂ (3.60)–KBF ₄ (18.20)	2.5	3		CeCo ₃ B ₂
	NaCl (46.00)–KCl (36.00)–CeCl ₃ (2.54)–CoCl ₂ (3.30)–KBF ₄ (5.70)	2.6	3		CeCo ₃ B ₂ Ce ₂ Co ₇ B ₃
Nd	NaCl–KCl–NdCl ₃ (1.5)–FeCl ₂ (0.8)–KBF ₄ (6.1)	2.7–2.9 (0.2–1.0)		973	Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄ Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄ , B ₃ Fe ₃ Nd Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄ , B ₃ Fe ₃ Nd
	NaCl–KCl–NdCl ₃ (2.3)–FeCl ₂ (0.8)–KBF ₄ (3.1)				
	NaCl–KCl–NdCl ₃ (4.6)–FeCl ₂ (0.8)–KBF ₄ (3.1)				
Pr	NaCl–KCl–NdCl ₃ (0.8)–FeCl ₂ (2.0)–KBF ₄ (3.1)	(3.0)		823	Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄ Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄ NdCo ₄ B ₄
	NaCl–KCl–NdCl ₃ (2.3)–FeCl ₂ (1.9)–KBF ₄ (3.1)				
	NaCl–KCl–CsCl–NdCl ₃ (0.8)–KBF ₄ (5.6)–CoCl ₂ (1.6)				
	NaCl–KCl–CsCl–PrCl ₃ (1.5–2.3)–KBF ₄ (3.1–3.9)–COCl ₂ (0.8–1.2)				
	NaCl–KCl–CsCl–PrCl ₃ (1.5–2.3)–KBF ₄ (3.1–3.9)–COCl ₂ (0.8–1.2)				

Образование высокодисперсных (микро-, суб-микро- и наноразмерных) порошков фаз боридов и силицидов редкоземельных металлов, а также двойных боридов редкоземельных металлов и металлов триады железа, подтверждается соответствующими рентгенограммами (рентгенофазовый анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 8, 9, 13, 14) и диаграммами распределения по размерам частиц (гранулометрический анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 15–18).

Оптимальные соотношения концентраций компонентов расплава (хлорида редкоземельного металла, фторбората калия, фторсиликата калия/натрия), а также напряжения на ванне для получения наноразмерных порошков боридов и силицидов редкоземельных металлов из расплавов KCl–NaCl–LnCl₃–KBF₄ и KCl–NaCl–CsCl–LnCl₃–KBF₄, KCl–NaCl–LnCl₃–K₂SiF₆ (Na₂SiF₆) и KCl–NaCl–CsCl–LnCl₃–K₂SiF₆ (Na₂SiF₆) представлены в табл. 9.

12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал иллюстрирует разнообразие и возможности метода электрохимического синтеза интерметаллических и туго-

плавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах, а также расширяющееся в последние десятилетия использование этих методов в создании материалов функционального и конструкционного назначения для машиностроения и энергетики. Вместе с тем справедливо утверждение, что возможности метода электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов еще далеко не исчерпаны. Различные направления в этой области развиты в разной степени, а по мере появления потребностей в новых материалах на основе редкоземельных металлов возможна разработка новых приемов, электрохимических систем для электросинтеза.

На сегодняшний день нет полного понимания механизма электросинтеза интерметаллических и тугоплавких соединений редкоземельных металлов в ионных расплавах. Особенно это касается начальных стадий зарождения новой фазы интерметаллидов и тугоплавких соединений редкоземельных металлов на катоде (чужеродной подложке), роста и морфологии этих фаз. Именно на начальных стадиях электросинтеза (зарождения

Таблица 9. Зависимость среднего размера частиц порошка продукта электролиза от состава расплава и напряжения на ванне

Ln	Состав расплава (мас%)	Напряжение на ванне, В	Доля частиц, <100 нм, %	T, К	Продукт электролиза
Gd	NaCl (38.6)–KCl (49.2)–GdCl ₃ (5.5)–KBF ₄ (2.5)	2.4	40	973	GdB ₆
	NaCl (35.7)–KCl (44.6)–GdCl ₃ (10.0)–KBF ₄ (9.7)	2.7	40		
	NaCl (38.78)–KCl (49.36)–GdCl ₃ (5.5)–KBF ₄ (7.8)	2.8	50		
	CsCl (57.75)–NaCl (15.20)–KCl (15.70)–GdCl ₃ (6.30)–KBF ₄ (5.05)	2.4	40	823	
	CsCl (54.97)–NaCl (14.10)–KCl (14.57)–GdCl ₃ (6.70)–KBF ₄ (9.66)	2.7	50		
	CsCl (57.90)–NaCl (14.00)–KCl (14.56)–GdCl ₃ (5.40)–KBF ₄ (8.14)	2.7	60		
	CsCl (62.10)–NaCl (13.70)–KCl (14.20)–GdCl ₃ (3.40)–KBF ₄ (6.60)	2.6	40	973	
	NaCl (40.12)–KCl (50.06)–GdCl ₃ (4.26)–K ₂ SiF ₆ (4.56)	2.6	35		
	NaCl (39.25)–KCl (49.95)–GdCl ₃ (4.13)–K ₂ SiF ₆ (6.66)	2.7	50		
	NaCl (34.03)–KCl (43.32)–GdCl ₃ (6.44)–K ₂ SiF ₆ (16.19)	2.8	60		
	CsCl (52.57)–NaCl (15.41)–KCl (18.97)–GdCl ₃ (7.90)–K ₂ SiF ₆ (13.04)	2.5	40		
	CsCl (44.42)–NaCl (15.43)–KCl (19.4)–GdCl ₃ (5.83)–K ₂ SiF ₆ (14.91)	2.7	50		
	CsCl (39.38)–NaCl (13.59)–KCl (16.72)–GdCl ₃ (7.00)–K ₂ SiF ₆ (23.34)	3.0	40		
	Ce	KCl (48.60)–NaCl (38.20)–CeCl ₃ (4.50)–KBF ₄ (8.70)	2.4	40	
KCl (46.50)–NaCl (36.50)–CeCl ₃ (4.30)–KBF ₄ (12.70)		2.5	40		
KCl (49.69)–NaCl (39.04)–CeCl ₃ (4.50)–KBF ₄ (6.77)		2.6	50		
KCl (48.89)–NaCl (39.99)–CeCl ₃ (2.34)–KBF ₄ (10.78)		2.7	60		
KCl (13.52)–NaCl (13.00)–CsCl (56.80)–CeCl ₃ (4.08)–KBF ₄ (12.60)		2.4	40	823	
KCl (14.10)–NaCl (13.60)–CsCl (59.40)–CeCl ₃ (4.50)–KBF ₄ (8.40)		2.5	40		
KCl (14.43)–NaCl (13.87)–CsCl (60.62)–CeCl ₃ (4.35)–KBF ₄ (6.73)		2.6	50		

и роста новой фазы синтезируемого вещества) закладываются размерные, фазовые, примесные, морфологические, структурные и другие особенности, которые в существенной степени определяют физико-химические и эксплуатационные свойства материалов. Поэтому понятен интерес исследователей к методам синтеза, применяемым при создании нового класса веществ – нанокристаллических материалов.

Для создания новых высокоупорядоченных функциональных наноструктурированных материалов на основе интерметаллидов и тугоплавких

соединений редкоземельных металлов с улучшенными свойствами требуется разработка эффективных методов управления стадиями зарождения и роста фазы интерметаллидов и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах. Задачей будущих исследований должна стать также разработка электрохимических систем и подходов к синтезу сложных по составу композитных микро-, субмикро- и нанопорошков, характеризующихся комплексом практически важных свойств (магнитных, электрических, электрокаталитических).

Анализ современного состояния электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах позволяет предположить (сформулировать) основные направления дальнейшего развития исследований:

– совершенствование существующих и разработка новых более технологичных электролитов для электрохимического синтеза интерметаллидов и тугоплавких соединений редкоземельных металлов;

– разработка процессов синтеза новых классов интерметаллидов и соединений редкоземельных металлов, таких как силикобориды и т. д.

– изучение закономерностей начальных стадий электрокристаллизации и роста кристаллов в процессах электросинтеза интерметаллидов и тугоплавких соединений редкоземельных металлов в ионных расплавах с целью получения материалов функционального и конструкционного назначения с регулируемой дисперсностью, морфологией, нанокристаллических покрытий с заданными свойствами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21010141 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оборонно-промышленный комплекс России: Федеральный справочник / Под ред. Т.В. Киселева. 2014. Т. 10. С. 127.
2. Кудреватых Н.В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. Екатеринбург: Урал. унив., 2015. 198 с.
3. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М.: Металлургия. 1964, 244 с.
4. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Томск. унив. 1989, 214 с.
5. Vandarkuzhali S., Chandra M., Ghosh S., Samanta N., Nedumaran S., Reddy P.B., Nagarajan K. // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 145. P. 86. doi 10.1016/j.electacta.2014.08.069
6. Caravaca C., Tomas M.J., Rosado M. // *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 360. P. 25. doi 10.1016/j.jnucmat.2006.08.009
7. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Martinez A.M., Barrado E., Diaz P. // *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 360. P. 32. doi 10.1016/j.jnucmat.2006.08.011
8. Matsumiya M., Matsumoto Y.Sh., Miyakonojo M. // *Z. Naturforsch.* 2004. Vol. 59. P. 711. doi 10.1515/zn-2004-1015
9. Gao F., Wang Ch., Liu L., Guo J., Chang Sh., Chang L., Li R., Ouyang Y. // *J. Rare Earths*. 2009. Vol. 27. N 6. P. 986. doi 10.1016/S1002-0721(08)60375-0
10. Fabian C.P., Luca V., Chamelot P., Massot L., Caravaca C. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol.159. N 4. P.63. doi 10.1149/2.057204jes
11. Masset P., Konings R.M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.P. // *J. Nucl. Mater.* 2005. Vol. 344. N 13. P. 173. doi 10.1016/j.jnucmat.2005.04.038
12. Li M., Gu Q.Q., Han W., Zhang X.M., Sun Y., Zhang M.L., Yan Y.D. // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. N 100. P. 82471. doi 10.1039/C5RA12723H
13. Tang H., Pesic B. // *Electrochim Acta*. 2014. Vol. 119. P. 120. doi 10.1016/j.electacta.2013.11.148
14. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas D., Martinez A.M., Barrado E. // *Progress in Molten Salt Chemistry*. 2000. Vol. 1. P. 143.
15. Wang C., Huhi Y., Gao F. // *J. Rare Earths*. 2013. Vol. 31. N 4. P. 405. doi 10.1016/S1002-0721(12)60295-6
16. Sahoo D.K., Satpati A.K. and Krishnamurthy N. // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. N 42. P. 33163. doi 10.1039/c4ra15334k
17. Li M., Li W., Han W., Zhang M. // *Chem. J. Chin. Univ.* 2014. Vol. 35. N 12. P. 2662.
18. Tang H., Yan Y.D., Ren Q., Zhang M L. // *J. Rare Earths*. 2016. Vol. 34. N 4. P. 428. doi 10.1016/S1002-0721(16)60044-3
19. Wu I. // *Proc. 25th Symposium on Molten Salt Chemistry*. 1993. P. 117.
20. Yamamura T., Mhmood M., Maekawa H., Sato Y. // *Chem. Sustain. Develop.* 2004. Vol. 12. N 1. P. 105.
21. Castrillejo Y., Fernandez P., Mdina J., Hernandez P., Barrado E. // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. N 24. P. 8638. doi 10.1016/j.electacta.2011.07.059
22. Masatoshi I. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. N 1. P. 84.
23. Lantelme F. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. N 11. P. 4137.
24. Bermejo M.R., Gomez J., Mdina J., Martinez A.M., Castrillejo Y. // *J. Electroanal. Chem.* 2006. Vol. 588. N 2. P. 253. doi 10.1016/j.jelechem.2005.12.031
25. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I. // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. N 10. P. 2047. doi 10.1016/j.electacta.2004.09.013

26. Konishi H., Nohira T., Ito Y. // *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 47. N 21. P. 3533. doi 10.1016/S0013-4686(02)00323-7
27. Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. N 10. P. 1403. doi 10.1016/S0013-4686(03)00007-0
28. Konishi H., Nohira T., Ito Y. // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 563. doi 10.1016/S0013-4686(02)00723-5
29. De Cordoba G., Caravaca C. // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 572. N 1. P. 145. doi 10.1016/j.jelechem.2004.05.029
30. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Prabhakara B.R., Nagarajan K. // *Electrochim. Acta* 2012. Vol. 59. N 1. P. 245. doi 10.1016/j.electacta.2011.10.062
31. Kim B.K., Park B.G. // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 295. P. 270. doi 10.1016/j.electacta.2018.10.158
32. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Pardo R., Martínez A.M. // *J. Electroanal. Chem.* 2002. Vol. 522. N 2. P. 124. doi 10.1016/S0022-0728(02)00717-9
33. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Díaz P. // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 575. N 1. P. 61. doi 10.1016/j.jelechem.2004.08.020
34. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Díaz P. // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 579. N 2. P. 343. doi 10.1016/j.jelechem.2005.03.001
35. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. // *Proc. VII Int. Symp. Molten Salts Technol. Toulouse, 2005*. Vol. 2. P. 855.
36. Глаголевская А.Л., Кузнецов С.А., Поляков Е.Г., Стангрит П.Т. // *ЖПХ*. 1987. Т. 60. № 4. С. 770.
37. Жуковин С.В., Бушугев А.Н., Чернова О.В. // *Деп. ВИНТИ*. 2010. № 575-В2010.
38. Nikolaeva E.V., Bovet A.L., Khokhlov V.A. // *Abstr. Joint Symposium on Molten Salts. Kobe, 2008*. P. 243.
39. Куишов Х.Б., Калибатова М.Н., Виндижева М.К., Мукожева Р.А. // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 142.
40. Yexiang T., Guanqun L., Qiqin Y. // *J. Rare Earths*. 1996. Vol. 14. N 4. P. 275.
41. Жуковин С.В., Чернова О.В., Кондратьев Д.А. // *Международный научный журнал «Символ науки»*. 2016. № 4. С. 30.
42. Куишов Х.Б., Виндижева М.К., Карашаева Р.А. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 8. С. 924; Kushkhov K.B., Vindizheva M.K., Karashaeva R.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2006. Vol. 42. N 8. P. 830. doi 10.1134/S1023193506080040
43. Куишов Х.Б., Жаникаева З.А., Чукусин С.И. // *Расплавы*. 2013. № 3. С. 87.
44. Kushkhov K.B., Uzdenova A.S., Zhanikaeva Z.A., Chuksin S.I., Shumilov K.A. // *Abstr. Joint Symposium on Molten Salts. Kobe, 2008*. P. 115.
45. Куишов Х.Б., Жаникаева З.А., Чукусин С.И. // *Расплавы*. 2009. № 3. С. 50.
46. Kushkhov H., Zhanikaeva Z., Chuksin S. // *Abstr. Conference on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM 2006*. Hammamet, 2006. P. 263.
47. Куишов Х.Б., Абазова А.Х., Мукожева Р.А., Виндижева М.К. // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 153.
48. Куишов Х.Б., Узденова А.С., Салех М.М.А., Узденова Л.А. // *Расплавы*. 2014. № 1. С. 85.
49. Kushkhov K.B., Uzdenova A.S., Saleh M.M.A., Qahtan A.M.F., Uzdenova L.A. // *Am. J. Anal. Chem.* 2013. N 4. P. 39. doi 10.4236/ajac.2013.46A006
50. Куишов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Узденова Л.А. // *Расплавы*. 2013. № 5. С. 25.
51. Jia Y.-H., He H., Lin R.-H., Tang H.-B., Wang Y.-Q. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 303. P. 1763.
52. Школьников Н., Толыпин Е., Затяцкий Б. // *ЖПХ*. 1982. № 2. С. 319.
53. Николаева Е.В. // *Расплавы*. 2007. № 6. С. 49.
54. Куишов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Калибатова М.Н. // *Расплавы*. № 1. 2012. С. 50.
55. Куишов Х.Б., Виндижева М.К., Карашаева Р.А., Тленкопачев М.Р. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 6. С. 735; Kushkhov K.B., Vindizheva M.K., Karashaeva R.A., Tlenkopachev M.R. // *Russ. J. Electrochem.* 2010. Vol. 46. N 6. P. 691. doi 10.1134/S1023193510060145
56. Куишов Х.Б., Салех М.М.А., Узденова А.С., Тленкопачев М.Р., Узденова Л.А. // *Расплавы*. 2014. № 3. С. 43.
57. Куишов Х.Б., Кахтан А.М., Узденова А.С., Тленкопачев М.Р., Узденова Л.А. // *Расплавы*. 2014. № 4. С. 60.
58. Куишов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М., Узденова Л.А. // *Докл. Адыгской (Черкесской) Международной академии наук*. 2012. Т. 14. № 2. С. 88.
59. Кахтан А.М., Куишов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Лигидова М.Н., Шогенова Д.Л., Мукожев Р.А., Виндижева М.К. // *Изв. КБГУ*. 2018. Т. 8. № 1. С. 57.
60. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martinez A.M., Daz Arocas P. // *J. Electroanal. Chem.* 2003. Vol. 545. P.141. doi 10.1016/S0022-0728(03)00092-5
61. Castrillejo Y., Bermejo M., Martinez A., Diaz P. // *J. Min. Metal.* 2003. Vol. 39. N 1–2. P. 109.
62. Николаева Е.В., Бове А.Л., Москаленко Н.И. // *Расплавы*. 2008. Т. 6. С. 64.
63. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Sobolev A.A., Vasin B.D., Griffiths T.R. // *ECS Trans.* 2014. Vol. 64. N 4. P. 617. doi 10.1149/06404.0617ecst
64. Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Мальшев В.В., Ускова Н.Н. // *Усп. хим.* 1999. Т. 68. № 11. С. 1015; Shapoval V.I., Zarutskii I.V., Malyshev V.V., Uskova N.N. // *Russ. Chem. Rev.* 1999. Vol. 68. P. 925. doi 10.1070/RC1999v068n11ABEH000470
65. Lantelme F. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. N 9. P. 604. doi 10.1149/1.1385819

66. *Shuqiang Jiao, Hongmin Zhu* // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 189(3). P. 821. doi 10.1016/j.jhazmat.2011.03.027
67. *Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К.* Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наукова думка, 1977. С. 332.
68. *Sytchev J., Kushkhov H.* // Int. Computer Sci. Conf. Miskolc, 2000. P. 69.
69. *Кушхов Х.Б., Сунаташвили Д.Г., Шаповал В.И., Новоселова И.А., Гасвиани Н.А.* // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 3. С. 300.
70. *Кузнецов С.А.* // Электрохимия, 1996. Т. 32. № 7. С. 829; *Kuznetsov S.A.* // Russ. J. Electrochem. 1996. Vol. 32. N 7. P. 763.
71. *Brookes H. C., Gibson P. S., Hills G. J., Narayan N., Wigley A.* // Trans. Inst. Metal Finishing. 1976. N 54. P. 191.
72. *Makya M., Matiasovsky K., Fellner P.* // Electrochim. Acta. 1984. Vol. 29. N 12. P. 1653. doi 10.1016/0013-4686(84)89006-4
73. *Miller G.T.* // J. Electrochem. 1959. Vol. 815. P. 106.
74. *Taranenko V.I., Zarutskii I., Shapoval V.I.* // Electrochim. Acta. 1992. Vol. 37. N 2. P. 263. doi 10.1016/0013-4686(92)85011-9
75. *Kellner J.D.* // J. Electrochem. Soc. 1973. Vol. 120(6). P. 713.
76. *Nair K.U., Bose D.K., Gupta C.K.* // Process. Extr. Metal. Rev. 1992. Vol. 9. P. 283.
77. *Newkirk A.E.* // Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes. New York: Interscience Publishers, 1964. P. 301.
78. *Takakharo, H., Kadzutaka, K., Genchita, Yu., Masauzi O.* Pat. 4236243 (1966). Japan.
79. *Egami I., Akasi K., Hang I.C., Ogura H.* // 16th Meeting of the Electrochemical Society of Japan. 1965. P. 102.
80. *Danek V., Votava L., Chenkova-Paneirova M., Matisovsky B.* // Chem. Zvesti. 1976. Vol. 30. P. 841.
81. *Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшев В.В.* // Усп. хим. 2001. Т. 70. № 2. С. 182; *Shapoval V.I., Solov'ev V.V., Malyshev V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. N 2. P. 161. doi 10.1070/RC2001v070n02ABEH000619
82. *Brookes H.S., Cibson P.S., Hills G.T., Naraian N., Wigley D.A.* // Trans. Inst. Metal Finishing. 1976. Vol. 54. N 4. P. 191.
83. *Polyakova L P., Bukatova G.A., Polyakov E.G.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143 (10). P. 3178. doi 10.1149/1.1837184
84. *Чемезов О.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1987. 17 с.
85. *Wartenberg H.V.* // Zeit. ganisch. allg. Chem. 1951. Vol. 265. P. 186.
86. *Stern D.R., McKenna, Q.H.* Pat. US 2892763 (1959).
87. *Делимарский Ю.К., Голов А.Г., Низов А.П., Чернов Р.В.* // Укр. хим. ж. 1968. Т. 34. № 12. С. 1227.
88. *Ляхович Л.С., Ворошин Л.Г., Щербаков Э.Д.* // Металловедение и термическая обработка. 1971. Вып. 7. С. 124; *Lyakhovich E.N., Voroshrim L.G., Shcherbakov E.D.* // J. Metal. Sci. Heat Treat. 1971. Vol. 13. N 8. P. 647. doi 10.1007/BF00651782
89. *Делимарский Ю.К., Сторчак Н.Н., Чернов Р.В.* // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 10. С. 1443.
90. *Devyatkin S.V.* // J. Min. Metal. 2003. Vol. 39. N 1–2. P. 303.
91. *Zhuk S.I., Minchenko L.M., Chemezov O.V., Malkov V.B., Isakov A.V., Zaiikov Yu.P.* // Chimica Techno Acta. 2014. Vol. 1. N 2. P. 67. doi 10.15826/chimtech.2014.1.2.1047
92. *Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 7. С. 797; *Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A.* // Russ. J. Electrochem. 2009. Vol. 45. N 7. P. 742. doi 10.1134/S1023193509070052
93. *Исаков А.В., Чемезов О.В., Аписаров А.П., Поротникова Н.М., Зайков Ю.П.* // Вопр. хим. и хим. технол. 2011. № 4(1). С. 214.
94. *Бойко О.И., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В.* // Укр. хим. ж. 1985. Т. 51(4). С. 385.
95. *De Lepinay, Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J.* // J. Appl. Electrochem. 1987. Vol. 17. N 2. P. 294. doi 10.1007/BF01023295
96. *Sharma I.G., Mukherjee T.K.* // Metal Mater. Trans. 1986. Vol. 17B. P. 395. doi 10.1007/BF02655087
97. *Kuznetsov S.A.* Molten Salts: From Fundamentals to Applications / Ed. M. Gaune-Escard. Norwell: Kluwer Acad. Publ., 2002. P. 283.
98. *Dolmatov V, Kuznetsov S.* // Met. Abstr. Electrochem. Soc. 2012. N 53. P. 3665. doi 10.1149/MA2012-02/53/3665
99. *Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В.* // Расплавы. 1993. № 5. С. 42.
100. *Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Валеев З.И., Барабошкин А.Н.* // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 12. С. 1737.
101. *Yang H., Zhang Y., Li Y., Tang G., Jia K.* // Proc. Defects and Diffusion Ceramics XI. Switzerland, 2009. P. 33.
102. *Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Аписаров А.П., Исаков А.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П.* // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 277.
103. *Chemezov O.V, Vinogradov-Jabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaxin S.V., Malkov V.B., Zaiikov Yu.P.* // Proc. Silicon for the Chemical and Solar Industry X. 2010. N 7491. P. 71.

104. *Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Анисаров А.П., Исаков А.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П.* // Тезисы докл. Всерос. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2009. С. 27.
105. *Чемезов О.В., Исаков А.В., Анисаров А.П., Виноградов-Жабров О.Н., Малков В.Б., Москаленко Н.И., Плаксин С.В., Зайков Ю.П.* // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. С. 81.
106. *Cai Z., Li Y., He X., Liang J.* // *Metal Mater. Trans.* 2010. Vol. 41. N 5. P. 1033. doi 10.1007/s11663-010-9393-1
107. *Жук С.И., Минченко Л.М., Чемезов О.В., Зайков Ю.П.* // *Вестн. ТГУ.* 2013. Т. 18. № 5. С. 2201.
108. *Bieber A.L., Massot L., Cibilaro M., Gasseyre L., Taxil P., Chamellot P.* // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 62. P. 282. doi 10.1016/j.electacta.2011.12.039
109. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М: Машиностроение, 1996.
110. *Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Кушхов Х.Б.* // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9. С. 255.
111. *Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х., Калибатова М.Н., Бала Б.В.* // Тезисы докл. XVI Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Екатеринбург, 2013. С. 172.
112. *Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Кярова А.Х.* // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. Т. 2. С. 179.
113. *Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б.* // *Усп. хим.* 1995. Т. 64. № 2. С. 133.
114. *Кушхов Х.Б., Чуксин С.И., Жаникаева З.А., Барышникова Н.А.* // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. С. 182.
115. *Kushkhov H.B., Vindigeva M.K., Karashaeva R.A., Tlenkopachev M.R., Nafonova M.N.* // *Joint Symposium on Molten Salts.* Kobe, 2008. P. 282.
116. *Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Салех М.М.А., Узденова Л.А.* // Тезисы докл. XVI Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Екатеринбург, 2013. Т. 1. С. 179.
117. *Kushkhov H.B., Karashaeva R.A., Tlenkopachev M.R., Vindizeva M.K., Kyarova A.H.* // *Joint Symposium on Molten Salts.* Kobe, 2008. P. 528.
118. *Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х., Кярова З.Х.* // *Изв. КБГУ.* 2016. Т. 4. № 1. С. 52.
119. *Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Saleh M.M.A., Uzdenova L.A.* // *SOP Trans. Phys. Chem.* 2014. Vol. 1. N 1. P. 23.
120. *Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., Мукожева Р.А.* // *Расплавы.* 2014. № 5. С. 54.
121. *Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н., Абазова А.Х., Кярова З.Х.* // *Тр. Кольск. НЦ РАН.* 2015. № 1. С. 247.
122. *Кахтан А.М., Салех М.М., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Лигидова М.Н., Жаникаева З.А.* // *Извю КБГУ.* 2018. Т. 8. № 1. С. 67.
123. *Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Кяров А.А., Кярова З.Х.* // *Изв. КБГУ.* 2016. Т. 4. № 1. С. 60.
124. *Чуксин С.И.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2013. 25 с.
125. *Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А.* // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2016. Вып. 3. С. 51. doi 10.17073/1997-308X-2016-3-51-57
126. *Ковалевский А.В., Илющенко Н.Г., Варкин В.Н., Сорокина В.В.* // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* 1988. №5. С. 20.
127. *Edwar M.* // *New Front. Rare Earth Sci. And Appl. Proc. Int. Conf. Beijing,* 1985. Vol. 2. P. 1099.
128. *Guankun L., Yexiang T., Huichan H.* // *J. Rare Earths.* 1997. Vol. 15. N 4. P. 271.
129. *Konishi H., Nohira T., Ito Y.* // *Electrochim. Acta.* 2003. Vol. 48. N 5. P. 563. doi 10.1016/S0013-4686(02)00723-5
130. *Konishi H., Usui T., Nohira T.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. Vol. 165. P. 4.
131. *Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T.* // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 106. P. 293. doi 10.1016/j.electacta.2013.05.095
132. *Zhu D.R., Yang Q., Qiu K.* // *J. Electroplating & Finishing.* 1994. Vol. 13. N 4. P. 1.
133. *Liu L., Tong Y., Yang Q.* // *Rare Metals.* 2000. Vol. 19. P. 237.
134. *Guo C.-Y., Wang J.-C., Chen B.-Q., Wang J.-G.* // *Nonferrous Metal Soc.* 2005. Vol. 15. N 5. P. 1190.
135. *Iida T., Nohira T. and Ito Y.* // *Electrochim. Acta.* 2003. Vol. 48. N 17. P. 2517. doi 10.1016/S0013-4686(03)00293-7
136. *Iida T., Nohira T., Ito Y.* // *Electrochim. Acta.* 2003. Vol. 48. N 7. P. 901. doi 10.1016/S0013-4686(02)00786-7
137. *Takeda O., Ideno T., Hoshi M., Sato Y.* // *Met. Abstr. Electrochem. Soc.* 2008. N 49. P. 3057. doi 10.1149/MA2008-02/49/3057
138. *Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Узденова А.С., Тленкопачев М.Р., Абазова А.Х.* Пат. 2466090 (2012). РФ.

139. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х. Пат. 2540277 (2015). РФ.
140. Ковалевский В.А. // Тезисы докл. IX Всесоюзн. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. Т. 1. С. 77.
141. Лебедев В.А., Ефремов В.В., Кобер В.И. Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами. М.: Наука, 1975. С. 96.
142. Yamamura T., Mhmoood M., Maekawa H. and Sato Y. // Chem. Sustainable Dev. 2004. Vol. 12. P. 105.
143. Толстобровов И.В., Елькин О.В., Бушуев А.Н., Кондратьев Д.А. Пат. 2615668 (2017). РФ.
144. Qiqin Y. // Proc. 6th Int. Symp. Molten Salt Chem. Technol. Shanghai, 2001. P. 383.
145. Su Y.Z., Yang Q.Q., Liu G.K. // J. Rare Earths. 2000. Vol. 18. P. 34.
146. Самodelкина О.В. Автореф. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2004. 22 с.
147. Сорока В.В. Автореф. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1988. 17 с.
148. Ковалевский А.В., Сорока В.В. // Тезисы докл. XI конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 1998. Т. 1. С. 227.
149. Ковалевский А.В., Сорока В.В. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 6. С. 28.
150. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 73. N 8. P. 208.
151. Букатова Г.А., Кузнецов С.А., Гон-Эскар М. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 8. С. 978. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. // Russ. J. Electrochem. 2007. Vol. 43. N 8. P. 929. doi 10.1134/S1023193507080113
152. Толстобров И.В., Елькин О.В. // Вестн. технол. унив. Казань. 2016. Т. 19. № 15. С. 103.
153. Кушхов Х.Б., Карданова Р.А. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 2. С. 9. doi 10.17073/1997-308X-2016-2-9-14
154. Кушхов Х.Б., Карданова Р.А. // Тр. Кольск. НИЦ РАН. 2015. №5. С. 243.
155. Кушхов Х.Б., Карданова Р.А. Пат. 2621508 (2017). РФ.
156. Кушхов Х.Б., Асанов А.М., Шогенова Д.Л. Пат. 2514237 (2014). РФ.
157. Кушхов Х.Б., Карданова Р.А., Хасанов В.В., Борукаева И.А. // Расплавы. 2018. № 3. С. 336. doi 10.7868/S0235010618030106
158. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х., Маржохова М.Х. Пат. 2695346 (2019). РФ.
159. Andrieux L. // Ann. Chim. 1929. Vol. 12. P. 422.
160. Stackelberg M., Neuman F. // J. Phys.Chem. (B). 1932. Vol. 19. P. 314.
161. Bertaut F., Blume P. // Acta Cryst. 1954. Vol. 7. P. 81. doi 10.1107/S0365110X54000151
162. Post B., Moskovitz D., Glaser F. // J. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. P. 1800.
163. Bukatova G., Kuznetsov S. // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. N 6. P. 637. doi 10.1016/j.elecom.2005.04.003
164. Berchmans L.J., Visuvasam A., Angappan S., Subramanian C., Suri A.K. // Ionics. 2010. Vol. 16. P. 833. doi 10.1007/s11581-010-0469-3.
165. Самсонов Г.В. // Усп. хим. 1962. Т. 31. № 12. С. 1478; Samsonov G.V. // Russ. Chem. Rev. 1962. Vol. 31. N 12. P. 702. doi 10.1070/RC1962v-031n12ABEH001333
166. Doderо M. // Compt. Rendus. Seances Del' Acad. Sci. 1934. Vol. 109. P. 566
167. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 2. С. 11. doi 10.17073/1997-308X-2014-2-730-731
168. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Калибатова М.Н. // Изв. КБГУ. 2013. Т. 3. № 3. С. 31.
169. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Узденова А.С., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Нафонова М.Н. Пат. 2477340 (2013). РФ.
170. Kushkhov H.B., Mukozheva R.A., Vindizheva M.K., Abazova A.H., Tlenkopachev M.R. // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2014. N 2. P. 57. doi 10.4236/msce.2014.21010
171. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Адамокова М.Н., Чуксин С.И. Пат. 2393115 (2010). РФ.
172. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Адамокова М.Н., Чуксин С.И. Пат. 2389684 (2010). РФ.
173. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М., Салех М.М.А., Козырева М.Р. // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. Т. 2. С. 185.
174. Кушхов Х.Б., Узденова А.С. Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Салех М.М.А. Пат. 2507314 (2014). РФ.
175. Кушхов Х.Б., Узденова, А.С. Салех, М.М.А. Узденова, Л.А. Пат. 2466217 (2012). РФ.
176. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Qahtan A.M.F., Tlenkopachev M.R., Uzdenova L.A. // SOP Trans. Phys. Chem. 2014. Vol. 2. N 1. P. 9.
177. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Узденова Л. А. Пат. 2510630 (2014). РФ.
178. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х. Пат. 2539523 (2015). РФ.

Electrochemical Synthesis of Intermetallic and Refractory Compounds Based on Rare Earth Metals in Ionic Melts: Achievements and Prospects

Kh. B. Kushkhov and M. R. Tlenkopachev*

H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia

**e-mail: tlenkopachev83@mail.ru*

Received September 22, 2020; revised November 9, 2020; accepted November 20, 2020

The review is devoted to the electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds of rare earth metals with metals of the iron triad, boron, and silicon in ionic melts. The results of studies of the electrochemical behavior of chloride complexes of lanthanides, iron, cobalt, nickel, as well as fluoroborate and fluorosilicate ions in chloride and chloride-fluoride melts are presented. The features of the processes of joint electroreduction of rare-earth metal ions with metal ions of the iron triad, fluoroborate and fluorosilicate ions are considered. The optimal parameters of electrosynthesis of binary and ternary compounds based on rare earth metals are given. The prospects for the development of high-temperature electrochemistry of rare-earth metals and technological solutions in the field of electrosynthesis of rare-earth metal compounds from molten salt media are outlined.

Keywords: intermetallic compounds, ionic melt, electroreduction, electrosynthesis, refractory compounds, rare earth metals