

УДК 541.135

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-4-13

## Электрохимический синтез ультрадисперсных порошков интерметаллидов на основе лантана и кобальта из хлоридных расплавов

© 2017 г. **Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, М.Н. Калибатова, Р.А. Мукожева**

Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

Статья поступила в редакцию 10.03.16 г., доработана 22.11.16 г., подписана в печать 01.12.16 г.

Изучено совместное электровосстановление хлоридных комплексов лантана  $\text{LaCl}_6^{3-}$  и кобальта  $\text{CoCl}_4^{2-}$  в эквимольном расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  на вольфрамовом электроде. Из результатов вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения La и Co на вольфрамовом электроде, покрытом предварительно выделившимся кобальтом, различаются более чем на 1,0 В. Поэтому электрохимический синтез интерметаллидов La и Co возможен только в кинетическом режиме. Разработан способ высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов лантана и кобальта в галогенидных расплавах. Выявлены условия реализации совместного электровосстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , на основе которых показана принципиальная возможность прямого электрохимического синтеза интерметаллидов лантана. Установлено, что механизм электросинтеза определяется условиями проведения электролиза. В потенциостатических условиях (при потенциалах отрицательнее потенциалов выделения более электроотрицательного элемента – лантана) имеет место совместное выделение La и Co, и процесс синтеза определяется энергией активации реакции взаимодействия лантана с кобальтом на катоде. В целом процесс электросинтеза интерметаллидов на основе La и Co определяется взаимосвязанными параметрами – составом электролитической ванны и напряжением на ней. Проведен высокотемпературный электрохимический синтез ультрадисперсных порошков интерметаллидов на основе лантана и кобальта ( $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_{13}\text{La}$ ) из хлоридных расплавов.

**Ключевые слова:** электрохимический синтез, ультрадисперсные порошки, интерметаллиды лантана и кобальта, хлоридный расплав.

**Кушхов Х.Б.** – докт. хим. наук, профессор кафедры неорганической и физической химии КБГУ (360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

**Виндижева М.К.** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: madzera\_vin@yahoo.com.

**Калибатова М.Н.** – аспирант той же кафедры. E-mail: nafonova.marina@yandex.ru.

**Мукожева Р.А.** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: karashaeva@mail.ru.

**Для цитирования:** Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н. Электрохимический синтез ультрадисперсных порошков интерметаллидов на основе лантана и кобальта из хлоридных расплавов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-4-13.

*Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N.*

### **Electrochemical synthesis of ultrafine intermetallic powders based on lanthanum and cobalt from chloride melts**

The paper studies the combined electroreduction of lanthanum  $\text{LaCl}_6^{3-}$  and cobalt  $\text{CoCl}_4^{2-}$  chloride complexes in an equimolar  $\text{KCl-NaCl}$  melt at a tungsten electrode. As it follows from the results of volt-ampere measurements, potentials of La and Co reduction at a tungsten electrode coated with preliminary reduced cobalt differ by more than 1,0 V. Therefore, the electrochemical synthesis of La and Co intermetallics is possible only in the kinetic regime. The paper develops the method for the high-temperature electrochemical synthesis of lanthanum and cobalt intermetallic powders in halide melts. The paper determines conditions for realization of the combined electroreduction of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions, on the basis of which the paper demonstrates the principal possibility of the direct electrochemical synthesis of lanthanum intermetallics. The paper establishes that the electrosynthesis mechanism is determined by electrolysis conditions. Under potentiostatic conditions (when potentials are more negative than potentials for reduction of the more electronegative element – lanthanum) the combined reduction of La and Co takes place, and the synthesis process is determined by the activation energy of the interaction reaction between lanthanum and cobalt at the cathode. In general, the electrosynthesis of La- and Co-based intermetallics is determined by the following interrelating parameters – the composition of the electrolytic bath and the voltage across it. The paper describes the high-temperature electrochemical synthesis of lanthanum- and cobalt-based ultra-fine powders of intermetallics ( $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_{13}\text{La}$ ) from chloride melts.

**Keywords:** electrochemical synthesis, ultra-fine powders, lanthanum and cobalt intermetallics, chloride melt.

**Kushchov Kh.B.** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of the Department of inorganic and physical chemistry of Kabardino-Balkarian State University (360004, Russia, Nalchik, Chernyshevsky str., 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

**Vindizheva M.K.** – Cand. Sci. (Chem.), Associate professor of the same Department. E-mail: madzera\_vin@yahoo.com.

**Kalibatova M.N.** – Graduate student of the same Department. E-mail: nafonova.marina@yandex.ru.

**Mukozheva R.A.** – Cand. Sci. (Chem.), Associate professor of the same Department. E-mail: karashaeva@mail.ru.

**Citation:** Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N. Elektrokhimicheskii sintez ul'tradispersnykh poroshkov intermetallidov na osnove lantana i kobal'ta iz khloridnykh rasplavov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-4-13.

## Введение

Сплавы редкоземельных металлов (РЗМ) с кобальтом — большой класс магнетиков, обладающих широким спектром уникальных магнитных характеристик [1–5], рядом ценных электронно-оптических [6, 7] и химических свойств [8], благодаря которым они эффективно используются в различных областях современной техники. Будучи традиционно функциональным, лантан — один из редкоземельных элементов, который успешно применяется во многих областях науки и техники: в металлургии, химической инженерии и т.д. Соединения, полученные из РЗМ, такие как  $\text{LaCo}_5$ ,  $\text{LaCo}_{13}$ , обладают высокими магнитными характеристиками — огромной магнитной анизотропией и гигантской магнитострикцией [4], что, в свою очередь, делает возможным получение более сильных магнитов, чем на основе железа. Такие соединения получили применение как постоянные магниты в электронных лампах (магнетронах), магнитофокусирующих системах, микроскопах.

Известен ряд методов получения интерметаллидов лантана и кобальта:

- твердофазное спекание порошков металлических лантана и кобальта;
- диффузионное насыщение металлического кобальта при электровосстановлении лантана в ионных расплавах;
- прямое электроосаждение из ионных жидкостей.

Так, в работе [9] изготовлены порошки магнитных нанокompозитов  $\text{LaCo}_5/\text{LaCo}_{13}$  сплавлением смеси порошков  $\text{LaCo}_5$  и  $\text{La}_2\text{Co}_7$  с последующим горячим прессованием при температуре 580–810 °С.

Диффузионным насыщением металлического кобальта лантаном в галогенидных расплавах [10] получены интерметаллиды лантана и кобальта из расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3$  при температуре 700 °С. Однако этим способом можно получить диффузионный слой толщиной всего в несколько десятков микрометров в течение 4 ч.

Известны исследования китайских ученых по

изучению совместного электровосстановления ионов лантана и кобальта и синтеза соединений на их основе. Так, в работе [11] рассмотрено совместное электровосстановление ионов лантана с ионами кобальта в расплаве мочевины—бромид натрия на графитовом и медном катодах. Авторы установили, что лантан выделяется при более отрицательных потенциалах, чем потенциалы электровосстановления ионов кобальта. Ими был получен сплав  $\text{La}-\text{Co}$  в виде пленки на медном электроде при температуре 125 °С, в которой содержание лантана при катодной плотности тока, равной 0,015 В/см<sup>2</sup>, составило 63,54 мас. %.

В работе [11] был изучен механизм процесса получения  $\text{La}-\text{Co}$ -сплавов в расплавленном электролите ацетамид—мочевина—бромид натрия при  $T = 353$  К. Было показано, что процесс восстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  в металлический кобальт является необратимым с коэффициентом переноса 0,25 и коэффициентом диффузии  $7,46 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Ион  $\text{La}^{3+}$  не восстанавливается в металлический лантан напрямую, а соосаждается с кобальтом. Содержание лантана в сплаве  $\text{La}-\text{Co}$  растет с увеличением катодного перенапряжения, молярного соотношения компонентов и времени электролиза и достигает максимального значения 66,32 %.

Позже авторами [12] изучены процессы электровосстановления  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  до металлических  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  в расплаве мочевины—бромид натрия при  $T = 393$  К. Они являются необратимыми и происходят в одну стадию. Осуществлены процессы совместного электровосстановления  $\text{La}^{3+}$  с ионами  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ . Посредством потенциостатического электролиза получены аморфные пленки  $\text{La}-\text{Co}$  и  $\text{La}-\text{Ni}$ .

Электрохимическое поведение ионов  $\text{La}^{3+}$  на платиновом электроде в системе диметилсульфоксида исследовано в работе [13]. Экспериментальные результаты показали, что электровосстановление ионов  $\text{La}^{3+}$  является необратимым. В этой системе получены аморфные пленки с металлическим блеском, однородной поверхностью и раз-

мером около 100 нм. Авторами также измерены их магнитные свойства.

В работе [14] приводится способ получения сплавов на основе лантана и кобальта методом прямого электроосаждения их ионов в ионных жидкостях. Авторами [15] показана возможность совместного электровосстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  с последующим электрохимическим синтезом сплава La—Co в расплавленной системе ацетамид—мочевина—бромид натрия.

В работе [16] изготовлены нанопроволоки из сплава La—Co в режиме реверсирования постоянного тока в расплавленной системе мочевина — бромид натрия — бромид калия с использованием анода из пористого оксида алюминия. Анализ показал, что полученные нанопроволоки  $\text{LaCo}_{13}$  имеют кубическую гранцентрированную решетку, а их диаметр составляет около 200 нм.

В связи с этим представляет интерес разработка новых перспективных технологий получения интерметаллидов на основе лантана и кобальта. Нам кажется, что одним из таких методов может быть электрохимический синтез интерметаллидов лантана и кобальта путем совместного электровосстановления La и Co в хлоридных расплавах.

Поэтому целью настоящей работы было изучение закономерностей совместного электровосстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в хлоридных расплавах и разработка процесса электрохимического синтеза интерметаллидов лантана и кобальта в виде ультрадисперсных порошков.

## Методика исследований

Безводные хлориды лантаноидов — сильногигроскопичные вещества. На воздухе они легко гидролизуются, образуя гидраты, поэтому работать с ними нужно в атмосфере инертного газа. С учетом этого опыты выполнялись в атмосфере аргона, очищенной от следов влаги и кислорода. В этих целях технический аргон пропускался через колонки с силикагелем и пентаоксидом фосфора, а также через титановую губку, нагретую до 1073 К. Эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке при  $T = 973$  К. Контакт расплава с кислородсодержащими материалами тщательно избегали.

В трехэлектродной ячейке рабочим электродом служил полупогруженный вольфрамовый ( $d = 0,33$  см) игольчатый электрод. В качестве электрода сравнения выбран полупогруженный элект-

род из стеклоглеродного стержня марки СУ-2000, так как он позволял избежать применения кислородсодержащих диафрагм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоглеродный тигель. Катод, использованный при проведении экспериментов, был предварительно отполирован по методике, приведенной в [17].

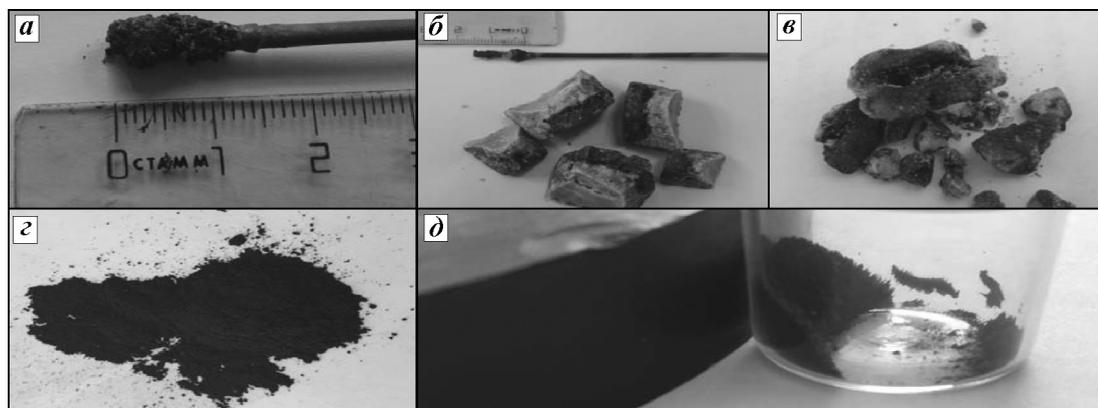
Электрохимический синтез интерметаллидов лантана и кобальта проводился в двухэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил полупогруженный вольфрамовый электрод, а анодом и одновременно контейнером для расплава — стеклоглеродный тигель.

В качестве растворителя использовалась эквимольная смесь хлоридов натрия и калия, которую готовили из предварительно перекристаллизованных и высушенных при  $T = 423 \div 473$  К под вакуумом хлоридов с последующим их плавлением в атмосфере аргона.

Для удаления кристаллизационной воды из 6-водного хлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) кристаллогидрат помещали в специальную ячейку и барботировали сухим хлористым водородом, постепенно повышая температуру до 523 К [18]. Ион лантана вводили в расплав в виде безводного ультрасухого (99,99 %) трихлорида лантана (ООО «Ланхит», г. Москва). Безводные хлориды лантана и кобальта (II) хранились в перчаточном боксе (LABstar 50 «MBraun», Германия). Все операции расфасовки и приготовления навесок проводили также в боксе. Концентрационный диапазон  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{LaCl}_3$  в расплаве  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  составлял  $(1,0 \div 7,5) \cdot 10^{-4}$  и  $(4,0 \div 6,5) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> соответственно.

Электролиз проводили с использованием источника постоянного тока БП-5А. Так как продукты электролиза формируются на катоде в виде металлосолевой «груши» (рис. 1, а), поэтому процесс их отмывки играет важную роль, так как остатки электролита электролизной ванны растворяются только при многократном кипячении в дистиллированной воде с последующей декантацией, после которой осадок центрифугируют и высушивают. В большинстве случаев металлосолевая груша не удерживается на электроде и падает на дно контейнера (рис. 1, б). Полученный осадок довольно мелкодисперсный и обладает магнитными свойствами (рис. 1, г и д).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов синтезированных соединений осуществляли на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER. Размер



**Рис. 1.** Фотографии электролизной груши и порошков интерметаллидов лантана и кобальта, полученных на вольфрамовом электроде электролизом расплава  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-CoCl}_2$  при  $T = 973 \text{ K}$  и напряжении на ванне  $2,8 \text{ В}$

*a* – электролизная груша; *б, в* – порошки, не отмытые от остатков электролита; *з* и *д* – отмытые порошки

частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech.

Исследования структуры, строения и размеров частиц, а также элементный анализ поверхности изучаемых образцов синтезированных лантан-кобальтовых интерметаллидов проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 LMN («Tescan», Чехия) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа X-max («Oxford instruments», Великобритания).

## Результаты и их обсуждение

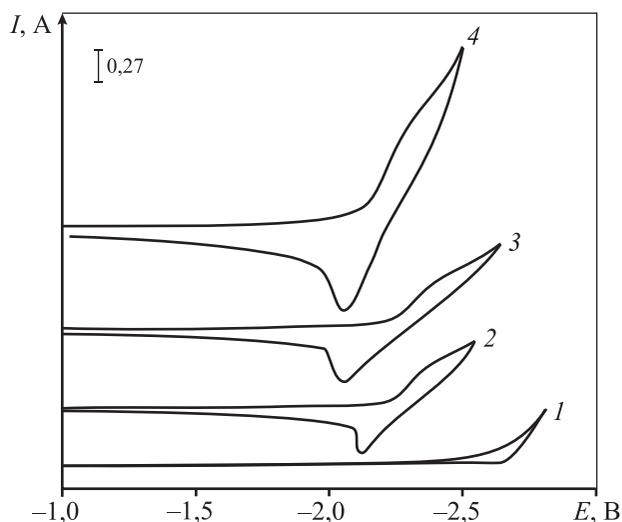
С целью определения условий совместного электровосстановления ионов лантана и кобальта были проведены вольтамперные измерения в эквимольном расплаве  $\text{NaCl-KCl}$ , содержащем хлориды кобальта и лантана. Последовательность их проведения была такова: вначале изучали процессы восстановления ионов лантана и кобальта, затем — процессы их совместного электровосстановления.

Поляризационные кривые электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения приведены на рис. 2. При добавлении в расплав  $\sim 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>  $\text{LaCl}_3$  при потенциалах  $-(2,2 \div 2,3) \text{ В}$  на циклических вольтамперных зависимостях появляется только одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  (рис. 2, кр. 2–4).

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl-KCl-CoCl}_2$ . При введении в расплав  $\text{NaCl-KCl}$  хлорида кобальта при

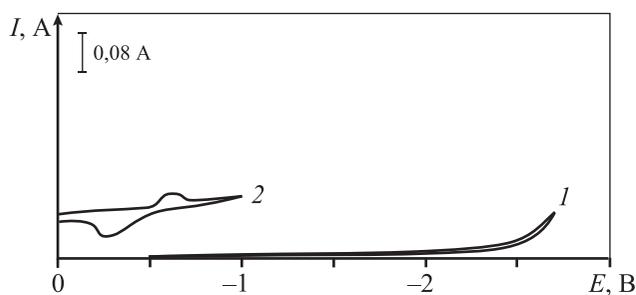
потенциалах  $-(0,5 \div 0,7) \text{ В}$  на циклических вольтамперных зависимостях появляется одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов кобальта, которая хорошо согласуется с литературными данными [19].

На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы электровосстановления  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  ( $T = 973 \text{ K}$ ), содержащем  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{CoCl}_2$  при различных потенциалах реверса, соответ-



**Рис. 2.** Вольтамперные зависимости электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в расплаве  $\text{KCl-NaCl}$  при последовательном добавлении  $\text{LaCl}_3$

*1* – фоновый электролит; *2–4* – с добавкой  $\text{LaCl}_3$  в количестве,  $10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: *2* – 4,0, *3* – 5,0 и *4* – 6,5  $V = 0,2 \text{ В/с}$ ;  $T = 973 \text{ K}$ ;  $S = 0,31 \text{ см}^2$

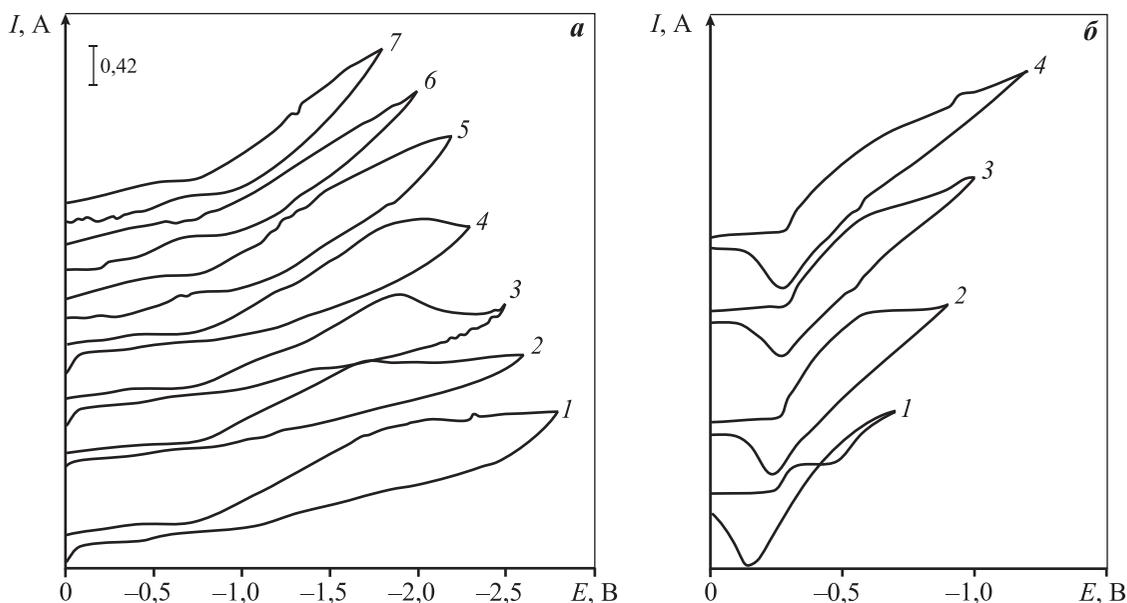


**Рис. 3.** Вольтамперные зависимости электровосстановления ионов кобальта на вольфрамовом электроде в расплаве NaCl–KCl–CoCl<sub>2</sub>  
 1 – фоновый электролит, 2 – с добавкой 1,5·10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup> CoCl<sub>2</sub>  
 T = 973 К, V = 0,1 В/с, S = 1,5 см<sup>2</sup>

вующих потенциалу выделения кобальта  $-(0,5 \pm 0,7)$  В (рис 4, б) и лантана  $-(2,1 \pm 2,2)$  В (рис. 4, а) относительно квазиобратимого стеклоглеродного электрода сравнения. При исследовании процесса совместного электровосстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в расплавленной системе KCl–NaCl–LaCl<sub>3</sub>–CoCl<sub>2</sub> мы вводили хлорид кобальта в меньшей концентрации, чем хлорид лантана. Поэтому ток восстановления  $\text{Co}^{2+}$  в расплаве KCl–NaCl–LaCl<sub>3</sub>–CoCl<sub>2</sub> меньше, чем  $\text{La}^{3+}$ , вследствие чего токи выделения  $\text{Co}^{2+}$  при потенциалах выше  $-1,5$  В тоже ниже. В связи с этим в области потенциалов восстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  волна восстановления  $\text{Co}^{2+}$  не проявляется так отчетливо, как показано на рис. 3 и 4, б.

Отличительной особенностью восстановления LaCl<sub>3</sub> в хлоридном расплаве, содержащем CoCl<sub>2</sub>, от ранее полученных результатов по электровосстановлению ионов  $\text{La}^{3+}$  в эквимольном расплаве KCl–NaCl на вольфрамовом электроде (см. рис. 1) является то, что в первом случае лантан выделяется на вольфрамовом электроде, покрытом металлическим кобальтом. Благодаря этому волна восстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  становится более растянутой по оси потенциалов и смещается в более положительную область. Наблюдаемая деполяризация выделения лантана в хлоридном расплаве, содержащем хлорид кобальта, связана с образованием La–Co-интерметаллидов. Из результатов вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения на вольфрамовом электроде кобальта и лантана, покрытого предварительно выделившимся кобальтом, различаются более чем на 1,0 В. Поэтому электролиз интерметаллидов La и Co возможен только в кинетическом режиме [20, 21].

При этом концентрация ионов кобальта (деполяризатора с более положительным потенциалом восстановления) не должна быть слишком большой, так как при высоком значении предельного тока более электроположительного компонента (Co) не может быть достигнут ток выделения лантана. Результаты, полученные при исследовании совместного электровосстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  и



**Рис. 4.** Вольтамперные зависимости электровосстановления ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в расплаве NaCl–KCl–LaCl<sub>3</sub>–CoCl<sub>2</sub>, содержащем 5,0·10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup> LaCl<sub>3</sub> и 2,5·10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup> CoCl<sub>2</sub>, на вольфрамовом электроде при различных потенциалах реверса

а:  $-E = 2,8$  В (1), 2,6 (2), 2,5 (3), 2,3 (4), 2,2 (5), 2,0 (6) и 1,8 (7); б:  $-E = 0,7$  В (1), 0,9 (2), 1,0 (3) и 1,2 (4)  
 V = 0,5 В/с, электрод сравнения – стеклоглерод, T = 973 К, S = 1,43 см<sup>2</sup>

$\text{Co}^{2+}$ , были использованы при разработке высокотемпературного электрохимического синтеза La–Co-интерметаллидов из хлоридных расплавов.

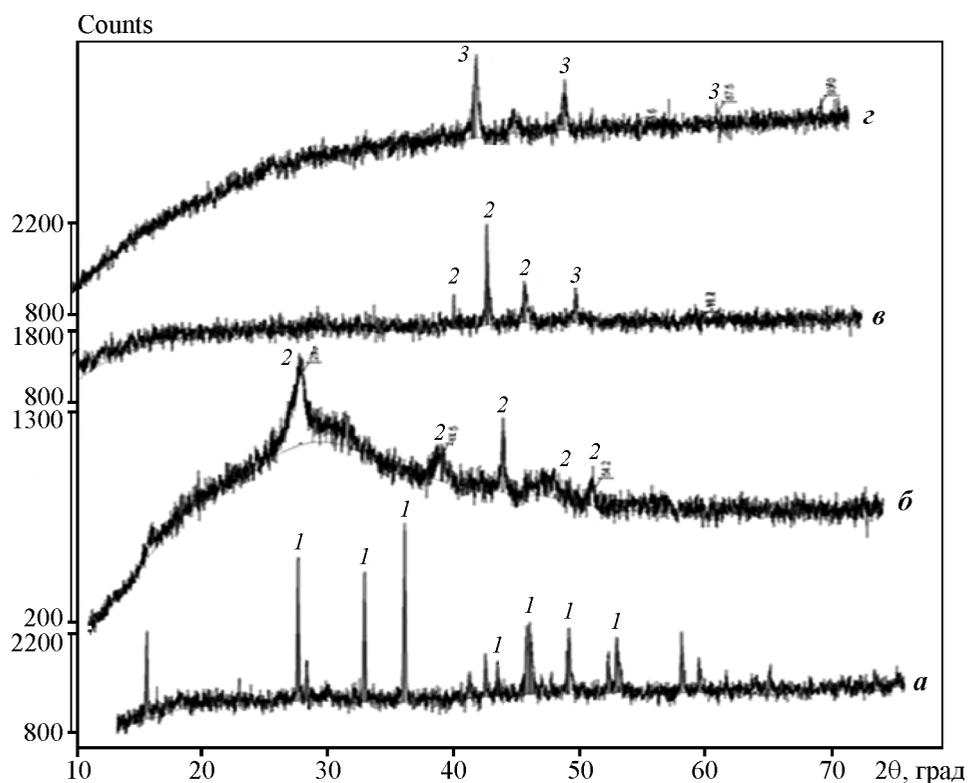
С целью определения оптимальных условий электрохимического синтеза интерметаллидов на основе лантана и кобальта было изучено влияние концентраций исходных компонентов синтеза в расплаве и напряжения на ванне на ход процесса и состав продукта электролиза.

### Влияние концентрации хлорида кобальта на состав катодных осадков

Для определения оптимальных концентраций  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{CoCl}_2$  необходимо учитывать, что

при электросинтезе преимущественно идет выделение более электроположительного компонента — кобальта. Электровосстановление ионов лантана начинается по мере выработки хлорида кобальта. Экспериментально показано, что оптимальная концентрация хлорида кобальта составляет порядка  $(1,25 \div 5,0) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>. При более высоких ее значениях не удается осуществить процесс совместного электровыделения, так как при большом предельном токе более электроположительного компонента (кобальта) не достигается выделение лантана.

Изучена зависимость состава катодных осадков от содержания хлорида кобальта в электролизной



**Рис. 5.** Рентгенограммы продуктов электролиза расплава  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3-\text{CoCl}_2$  при разных соотношениях концентраций хлоридов кобальта и лантана  
 а –  $\text{LaCl}_3 : \text{CoCl}_2 = 1 : 0,25$ , б –  $1 : 0,5$ , в –  $1 : 0,75$ , г –  $1 : 1,5$ ;  $E = 2,8 \text{ В}$ ,  $T = 973 \text{ К}$   
 1 – пик, соответствующий  $\text{Co}_3\text{La}_2$ , 2 –  $\text{Co}_{13}\text{La}$ , 3 – Co

**Таблица 1. Зависимость состава продуктов электролиза расплава  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3-\text{CoCl}_2$  от мольного соотношения его компонентов**

$\text{LaCl}_3, 10^{-4}$ моль/см <sup>3</sup>	$\text{CoCl}_2, 10^{-4}$ моль/см <sup>3</sup>	$[\text{LaCl}_3] : [\text{CoCl}_2]$	Фаза
5,0	1,25	1:0,25	$\text{Co}_3\text{La}_2$
5,0	2,5	1:0,5	$\text{Co}_{13}\text{La}$ ,
5,0	3,75	1:0,75	$\text{Co}_{13}\text{La}$ , Co
5,0	7,5	1:1,5	Co

Примечание.  $T = 973 \text{ К}$ ,  $E = 2,8 \text{ В}$ .

ванне при напряжении на ванне  $E = 2,8$  В. Фаза интерметаллидов появляется в катодном осадке при мольном соотношении  $\text{LaCl}_3 : \text{CoCl}_2 = 1 : 0,25$  в хлоридном расплаве. Результаты рентгенофазового анализа продуктов электролиза расплава  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3-\text{CoCl}_2$  приведены на рис. 5 и в табл. 1.

### Влияние напряжения на ванне на состав катодных осадков

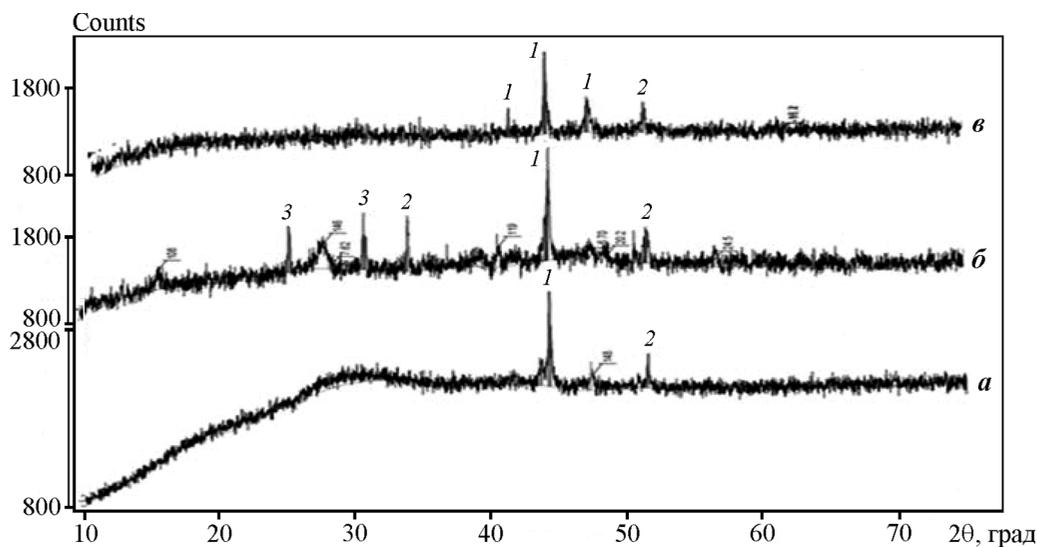
Была проведена серия экспериментов при различных напряжениях на ванне в расплаве  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3-\text{CoCl}_2$ . Результаты РФА продуктов электролиза приведены на рис. 6 и в табл. 2.

### Стадии процесса электросинтеза интерметаллидов лантана и кобальта

В целом процесс электросинтеза интерметаллидов на основе лантана и кобальта определяется взаимосвязанными параметрами — составом электролитической ванны и напряжением на ванне. При определенном составе электролита конкретный механизм электросинтеза будет определяться условиями проведения электролиза.

В потенциостатических условиях электролиза до потенциала выделения металлического лантана будет выделяться только кобальт, а интерметаллиды не будут образовываться. А при потенциалах отрицательнее потенциала выделения более электроотрицательного компонента (лантана) будет иметь место совместное электровыделение кобальта и лантана, и процесс электросинтеза будет лимитироваться энергией активации реакции взаимодействия атомов Co и La на катоде.

В гальваностатическом режиме при плотностях тока, меньших предельной плотности тока выделения кобальта, ионы лантана не будут восстанавливаться. А по мере уменьшения концентрации кобальта при заданной плотности тока начнет выделяться лантан, и образование интерметаллидов будет происходить за счет реакционной диффузии. При плотностях тока значительно выше предельной плотности тока выделения кобальта будет происходить совместное выделение кобальта и лантана с последующим их взаимодействием на атомарном уровне с формированием интерметаллических соединений.

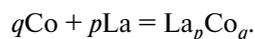
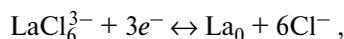
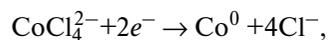


**Рис. 6.** Рентгенограммы продуктов электролиза расплава  $\text{NaCl}(39,49\%)-\text{KCl}(50,26\%)-\text{LaCl}_3(7,33\%)-\text{CoCl}_2(2,92\%)$  при разных напряжениях на ванне  $E, \text{ В}$ : *а* – 2,4, *б* – 2,6, *в* – 2,8;  $\text{LaCl}_3 : \text{CoCl}_2 = 1 : 0,5$ ;  $T = 973 \text{ К}$   
*1* – пик, соответствующий  $\text{Co}_{13}\text{La}$ , *2* – Co, *3* –  $\text{Co}_7\text{La}_2$

**Таблица 2. Зависимость состава продукта электролиза расплава  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{LaCl}_3-\text{CoCl}_2$  от напряжения на ванне**

Состав расплава, мас.%				Напряжение на ванне, В		
NaCl	KCl	LaCl <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>	2,4	2,6	2,8
39,49	50,26	7,33	2,92	Co <sub>13</sub> La, Co	Co <sub>7</sub> La <sub>2</sub> , Co <sub>13</sub> La, Co	Co <sub>13</sub> La, Co

Электрохимические процессы, протекающие при образовании интерметаллидов лантана, можно представить следующими уравнениями:



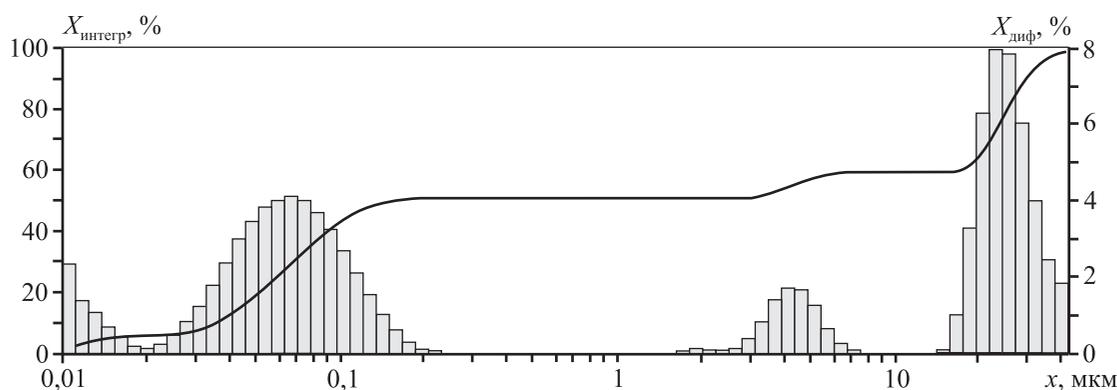
### Исследование морфологии и гранулометрического состава лантан-кобальтовых сплавов

Проведены исследования гранулометрического состава синтезированных порошков интерметаллидов лантана и кобальта. Размер частиц порош-

ка определяли с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette-22 Nanotech. Результаты представлены на рис. 7.

Параллельный микроэлементный анализ исследуемой поверхности образца дает возможность устанавливать локализацию изучаемых фаз на электронных микроснимках. На микрофотографиях анализируемых образцов продуктов электролиза лантан-кобальтовые фазы идентифицируются в виде продолговато-ветвистой структуры (рис. 8).

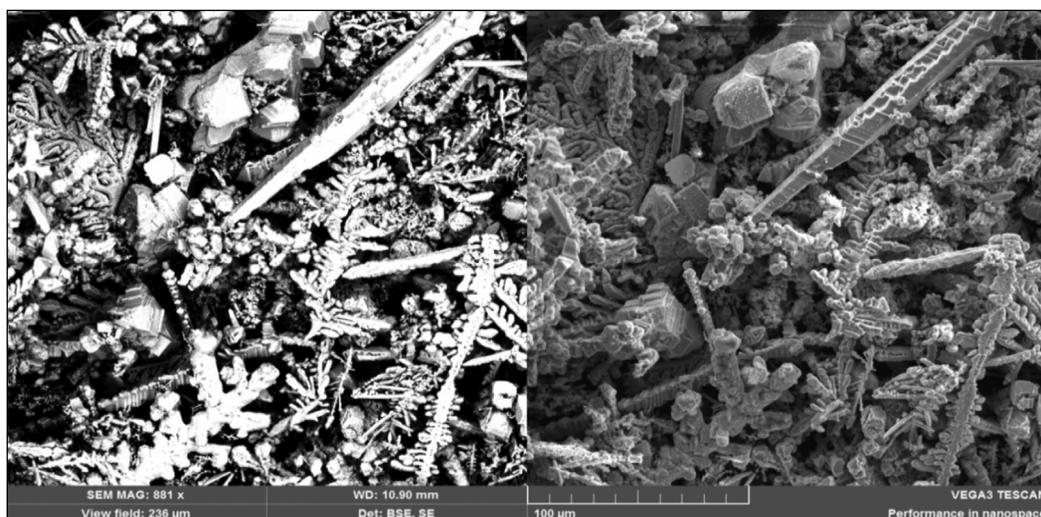
На полученной микрофотографии (рис. 9) элементный анализ показывает преобладание в интерметаллиде кобальтового компонента (93 %). Этот факт мы связываем с кинетикой процесса электролиза, механизм которой состоит в вы-



**Рис. 7.** Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных электрохимическим синтезом в системе NaCl(39,88%) – KCl(50,76%) – LaCl<sub>3</sub>(7,4%) – CoCl<sub>2</sub>(1,96 %)

$E = 2,8 \text{ В}, T = 973 \text{ К}, \text{W-подложка}$

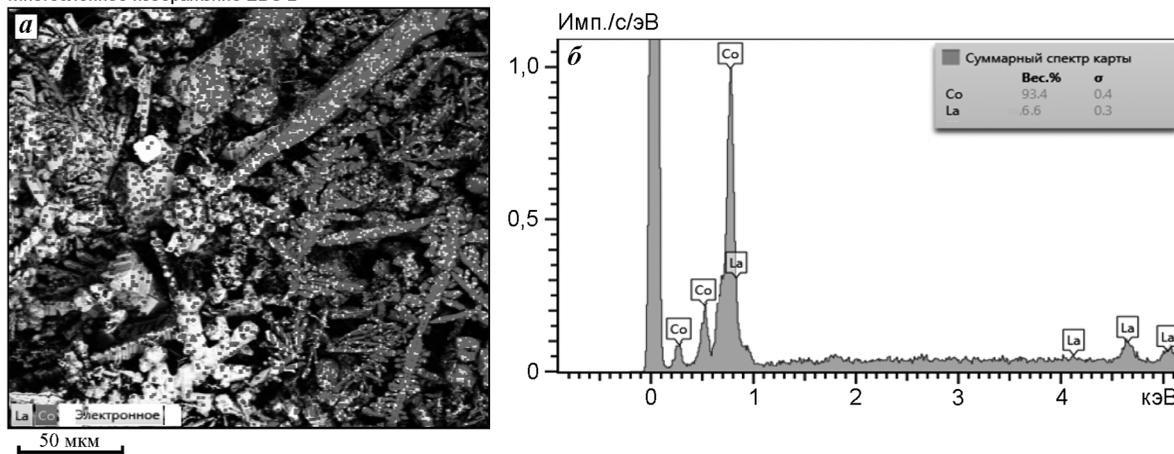
$X_{\text{диф}}$  – дифференциальное объемное содержание частиц каждой фракции,  $X_{\text{интегр}} = \sum X_{\text{диф}}$



**Рис. 8.** Микрофотографии поверхности образца, полученного электролизом расплава NaCl(39,88%) – KCl(50,76%) – LaCl<sub>3</sub>(7,4 %) – CoCl<sub>2</sub>(1,96 %)

$E = 2,8 \text{ В}, T = 973 \text{ К}, \text{W-подложка}$

Многослойное изображение EDS 2



**Рис. 9.** Микрофотография (а) и спектр рентгенофлуоресценции (б) интерметаллида, полученного электролизом расплава  $\text{NaCl}(39,88\%) - \text{KCl}(50,76\%) - \text{LaCl}_3(7,4\%) - \text{CoCl}_2(1,96\%)$   
 $E = 2,8 \text{ В}, T = 973 \text{ К}, W$ -подложка

делении более электроотрицательного компонента (лантана) на предварительно выделенном более электроположительном кобальте.

## Выводы

1. Изучено совместное электровосстановление хлоридных комплексов лантана  $\text{LaCl}_6^{3-}$  и кобальта  $\text{CoCl}_4^{2-}$  в эквимольном расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  на вольфрамовом электроде. Показано, что потенциалы выделения металлических кобальта и лантана различаются на 1,3–1,4 В, и электрохимический синтез  $\text{La}-\text{Co}$ -интерметаллидов возможен только в кинетическом режиме.

2. Разработан способ высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов лантана и кобальта в галогенидных расплавах. Показано, что полнота протекания электролиза определяется составом расплава, напряжением на ванне и продолжительностью процесса.

3. Определены оптимальные условия получения нано- и ультрадисперсных порошков интерметаллидов лантана и кобальта:  $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2$  и  $\text{Co}_3\text{La}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке  
 Министерства образования и науки РФ  
 в рамках государственного задания № 2011/54, код 2263.

## Литература

1. Ito T., Ido H. Electronic structures and magnetic properties of  $\text{LaCo}_5$ ,  $\text{LaNi}_5$ , and  $\text{LaCo}_3\text{Ni}_2$  // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 1–3.

2. Crisan V., Popescu V., Vernes A., Andreica D., Burda I., Cristea S., Caciuc V. Magnetic properties of  $\text{LaCo}_{5-x}\text{Ni}_x$  // Alloys and Compounds. 1995. Vol. 223. P. 70–73.

3. Kikuchi T., Yamasaki T., Nakamura T., Nakanishi M., Fujii T., Takada J., Ikeda Y. Magnetic properties of La–Co substituted M-type strontium hexaferrites prepared by polymerizable complex method // Magnetism Magnetic Mater. 2010. Vol. 322. P. 2381–2385.

4. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: МГУ, 1989.

5. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980.

6. Strnat K.J. Modern permanent magnets for application in electro-technology // J. Proc. IEEE. 1990. Vol. 78. P. 923–946.

7. Goodson T., Varnavski O., Wang Y. Optical properties and applications of dendrimer-metal nanocomposites // Intern. Rev. Phys. Chem. 2004. Vol. 23. P. 109–150.

8. Kamat P.V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 7729–7744.

9. Shen Y., Turgut Z., Horwath J., Huang M. Bulk nanocomposite  $\text{LaCo}_5/\text{LaCo}_{13}$  magnets // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 07A 765.

10. Ковалевский А.В., Илющенко Н.Г., Варкин В.Н., Сорокина В.В. Диффузионное насыщение никеля и кобальта цирконием, лантаном и иттрием в галогенидных расплавах // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1988. No. 5. С. 20–22.

11. Yang Q., Qiu K., Pan S. Electroreduction of  $\text{Co(II)}$  and  $\text{La(III)}$  in urea melt // Rare Metals. 1995. Vol. 14. P. 133.

12. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ , and codeposition with  $\text{La(III)}$  in urea- $\text{NaBr}$  melt // Rare Metals. 2000. Vol. 19. P. 237–241.

13. Yuan D., Liu Y. Electrochemical preparation La—Co magnetic alloy films from dimethylsulfoxide // *J. Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 96. P. 79—83.
14. Zhu D-R., Yang Q., Qiu K. Electrodeposition of Co and La—Co alloy in nonaqueous system // *J. Electroplat. Finish.* 1994. Vol. 13. P. 1—4.
15. Guo C.-Y., Wang J.-C., Chen B.-Q., Wang J.-G. Electrochemical studies on La—Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt system // *Nonferr. Metal. Soc.* 2005. Vol. 15. P. 1190—1193.
16. Gong X-Z., Liang Y-K., Tang J-N., Li J-Q. Preparation and characterization of La—Co alloy nanowire arrays by electrodeposition in AAO template under nonaqueous system // *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2008. Vol. 18. P. 642—647.
17. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование. Л.: Машиностроение, 1987.
18. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
19. Лякишев Н.П. Диаграммы состояний двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
20. Мальшев В.В., Кушков Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков // *Журн. общ. химии.* 2004. No. 8. С. 1223—1240.
21. Шаповал В.И., Мальшев В.В., Новоселова И.А., Кушков Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV—VI групп // *Успехи химии.* 1995. No. 2. С. 133—141.
8. Kamat P.V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 7729—7744.
9. Shen Y., Turgut Z., Horwath J., Huang M. Bulk nanocomposite LaCo<sub>5</sub>/LaCo<sub>13</sub> magnets. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. P. 07A 765.
10. Kovalevskii A.V., Ilyushchenko N.G., Varkin V.N., Sorokina V.V. Diffuzionnoe насыshchenie nikelya i kobal'ta tsirkoniem, lantanom i ittriem v galogenidnykh rasplavakh [The diffusion saturation of nickel and cobalt, zirconium, lanthanum and yttrium in halide melts]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 1988. No. 5. P. 20—22.
11. Yang Q., Qiu K., Pan S. Electroreduction of Co(II) and La(III) in urea melt. *Rare Metals.* 1995. Vol. 14. P. 133.
12. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction Co(II), Ni(II), and codeposition with La(III) in urea-NaBr melt. *Rare Metals.* 2000. Vol.19. P. 237—241.
13. Yuan D., Liu Y. Electrochemical preparation La—Co magnetic alloy films from dimethylsulfoxide. *J. Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 96. P. 79—83.
14. Zhu D-R., Yang Q., Qiu K. Electrodeposition of Co and La—Co alloy in nonaqueous system. *J. Electroplat. Finish.* 1994. Vol. 13. P. 1—4.
15. Guo C.-Y., Wang J.-C., Chen B.-Q., Wang J.-G. Electrochemical studies on La—Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt system. *Nonferr. Metal. Soc.* 2005. Vol. 15. P. 1190—1193.
16. Gong X-Z., Liang Y-K., Tang J-N., Li J-Q. Preparation and characterization of La—Co alloy nanowire arrays by electrodeposition in AAO template under nonaqueous system. *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2008. Vol. 18. P. 642—647.
17. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование [Electropolishing and chemical polishing]. Leningrad: Mashinostroenie, 1987.
18. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества [Pure chemicals]. Moscow: Khimiya, 1974.
19. Лякишев Н.П. Диаграммы состояний двойных металлических систем [Diagrams of double metallic systems]. Moscow: Mashinostroenie, 1996. Vol. 1.
20. Мальшев В.В., Кушков Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков [The success of high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts at the turn of the century]. *Zhurnal obshchei khimii.* 2004. No. 8. С. 1223—1240.
21. Шаповал В.И., Мальшев В.В., Новоселова И.А., Кушков Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV—VI групп [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of compounds of transition metals of IV and VI groups]. *Uspekhi khimii.* 1995. No. 2. С. 133—141.

## References

1. Ito T., Ido H. Electronic structures and magnetic properties of LaCo<sub>5</sub>, LaNi<sub>5</sub>, and LaCo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 1—3.
2. Crisan V., Popescu V., Vernes A., Andreica D., Burda I., Cristea S., Caciuc V. Magnetic properties of LaCo<sub>5-x</sub>Ni<sub>x</sub>. *Alloys and Compounds.* 1995. Vol. 223. P. 70—73.
3. Kikuchi T., Yamasaki T., Nakamura T., Nakanishi M., Fujii T., Takada J., Ikeda Y. Magnetic properties of La—Co substituted M-type strontium hexaferrites prepared by polymerizable complex method. *Magnetism Magnetic Mater.* 2010. Vol. 322. P. 2381—2385.
4. Nikitin S.A. Magnitnye svoistva redkozemel'nykh metallov i ikh splavov [The magnetic properties of rare earth metals and their alloys]. Moscow: MGU, 1989.
5. Sergeev V.V., Bulygina T.I. Magnitotverdye materialy [Magnetic materials]. Moscow: Energiya, 1980.
6. Strnat K.J. Modern permanent magnets for application in electro-technology. *J. Proc. IEEE.* 1990. Vol. 78. P. 923—946.
7. Goodson T., Varnavski O., Wang Y. Optical properties and applications of dendrimer-metal nanocomposites. *Intern. Rev. Phys. Chem.* 2004. Vol. 23. P. 109—150.