УДК 541.135.4

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ГЕКСАБОРИДОВ НЕОДИМА И ПРАЗЕОДИМА И ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НЕОДИМА (ПРАЗЕОДИМА), БОРА И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

#### © 2014 г. Х.Б. Кушхов, С.И. Чуксин, З.А. Жаникаева

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

Статья поступила в редакцию 13.03.2013 г., доработана 02.12.2013 г., подписана в печать 07.12.2013 г.

**Х.Б. Кушхов** – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой неорганической и физической химии КБГУ (360004, Кабардино-Балкарская респ., г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

С.И. Чуксин – аспирант этой кафедры. E-mail: mailtowork@rambler.ru.

**3. А. Жаникаева** – ст. препод. этой кафедры. E-mail: neoprit@list.ru.

Разработан процесс электрохимического синтеза наноразмерных порошков гексаборидов неодима (празеодима) и трехкомпонентных соединений Pr(Nd)<sub>x</sub>–Fe(Ni,Co)<sub>y</sub>–B<sub>z</sub> из хлоридно-фторидных расплавов. Состав полученных порошков исследован методом рентгенофазового анализа, размеры частиц определены с помощью лазерного дифракционного анализа. Установлена зависимость фазового состава порошков от температуры, соотношения компонентов, плотности тока и потенциала электролиза. Найдены оптимальные условия процесса получения наноразмерных порошков боридов неодима и празеодима и тройного соединения Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>.

Ключевые слова: расплавленные хлориды, неодим, празеодим, электрохимический синтез, бориды неодима и празеодима, нанодисперсные порошки, тройные соединения Nd–Fe–B.

The process of electrochemical synthesis of nanosized neodymium (praseodymium) hexaboride and three-component Pr (Nd)<sub>x</sub>–Fe (Ni, Co)<sub>y</sub>–B<sub>z</sub> compound powders from chloride-fluoride melts has been developed. The composition of produced powders is examined by X-ray phase analysis, and particle sizes are measured by laser diffraction analysis. The dependence of powder phase composition on temperature, component relation, current density, and electrolysis potential is established. The optimum conditions of the process of producing nanosized neodymium and praseodymium borides and ternary Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> compound powders are found.

Key words: melted chloride, neodymium, praseodymium, electrochemical synthesis, neodymium and praseodymium borides, nanodispersed powders, ternary Nd–Fe–B compounds.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические и тугоплавкие соединения редкоземельных металлов (P3M) с металлами триады железа и бором обладают высокими магнитными характеристиками. После открытия уникальных магнитных свойств сплавов типа  $Nd_2Fe_{14}B$  в начале 80-х годов прошлого века спрос на металлический неодим и его соединения резко увеличился и продолжает расти до сих пор.

Основным способом, которым получают магнитотвердые материалы на основе РЗМ, является сплавление компонентов при высоких температурах с последующим диспергированием в инертной атмосфере. Эти процессы сложны в технологическом оформлении, требуют высоких энергозатрат, а получаемые механическим диспергированием нанопорошки загрязняются материалами мельниц и нуждаются в последующей очистке. Указанные факты влияют на конечную стоимость нанопорошков.

Одним из наиболее перспективных способов получения интерметаллических и тугоплавких соединений неодима и празеодима, на наш взгляд, может стать электрохимический синтез из расплавленных галогенидов, в основе которого лежат процессы совместного электровыделения неодима (празеодима), бора и металлов триады железа. Для эффективного использования этого метода нужно обладать надежной информацией об электрохимическом поведении ионов P3M, в частности ионов Nd и Pr, в расплавленных солях, а также об их совместном электровосстановлении с компонентами, входящими в состав получаемых сплавов и синтезируемых соединений. В литературе имеется определенная информация об исследованиях химического и электрохимического поведения ионов Nd и Pr в галогенидных расплавах. Так, эти вопросы, а также определение кинетических параметров электродных процессов в низкотемпературном хлоридном расплаве LiCl-KCl и расплаве LiCl-CaCl<sub>2</sub> являются предметом изучения японских, испанских и российских ученых [1–15]. Электрохимическому получению сплавов интерметаллических соединений на основе празеодима и неодима в галогенидных расплавах методом диффузионного насыщения посвящены работы [16–18]. 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 [19-23]. В настоящей работе приводятся результаты электрохимического синтеза наноразмерных порошков гексаборидов неодима и празеодима и тройных соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа из хлоридно-фторидных расплавов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленных задач использовали следующие методы: потенцио- и гальваностатический электролиз, рентгенофазовый метод анализа (РФА) продуктов электролиза и лазерный дифракционный анализ размера частиц. Растворителями служили расплавы KCl-NaCl (эквимольный) и KCl-NaCl-CsCl (эвтектический). Неодим, празеодим и металлы триады железа вводили в расплав в виде безводных хлоридов, очищенных от следов влаги и оксихлоридов по известной методике [24], где в качестве дегидратирующего агента применяли хлорид аммония. Все операции с безводными хлоридами неодима и празеодима проводили в перчаточном боксе «mBraun Labstar 50» (Германия) в атмосфере аргона. Фторборат калия перекристаллизовывали в HF и промывали в спирте.

Электросинтез боридов неодима и празеодима осуществляли в потенциостатическом (поскольку именно напряжение определяет ход реакций и контролирует природу реакции осаждения) и гальваностатическом (для установления предельных плотностей тока) режимах. Процессы с токовой нагрузкой электролиза до 10 А проводили непосредственно в трехэлектродной ячейке. При нагрузке до 1 А вольт-амперную кривую электролиза регистрировали на электрохимическом комплексе AUTOLAB PGSTAT 30 (Голландия), а до 10 А – на комплексе PAR-STAT (США), сопряженном с бустером.

Электролизы с токами до 30 А выполняли на источнике постоянного стабилизированного тока в двухэлектродной ячейке. Для контроля потенциала катода при потенциостатическом электролизе в цепь включали электрод сравнения.

Высокотемпературный электрохимический синтез боридов неодима и празеодима проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона, накопительным электродом служили вольфрамовый пруток, молибденовая и железная пластины, анодом и контейнером для расплава - стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения применяли квазиобратимый стеклоуглеродный электрод (стержень СУ-2000 диаметром 2 мм). Потенциал такого электрода определяется редокспроцессами в расплаве и зависит от его состава и температуры. Использование стеклоуглеродного квазиэлектрода позволило избежать изменения состава расплава в результате коррозии оксидных материалов, которые применяют в качестве мембран в конструкции классических электродов сравнения.

Рентгенофазовый анализ полученных катодных продуктов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (Россия). Размер частиц исследовали лазерным дифракционным анализатором «Fritsch Analysette-22 Nanotech» (Германия) и сканирующим зондовым микроскопом «Solver PRO P47» (Россия).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

В исследуемых системах в зависимости от состава и параметров электролиза были получены как индивидуальная фаза бора, фаза высшего борида NdB<sub>6</sub>, так и смеси этих фаз, включая NdB<sub>4</sub>.

**Таблица 1.** Состав продукта потенциостатического электролиза систем KCl–NaCl–NdCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> и KCl–NaCl–PrCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> в зависимости от молярного соотношения компонентов расплава (E = -2,6 В, T = 973 K)

С <sub>КВF₄</sub> , мас.%	C <sub>Nd(Pr)Cl<sub>3</sub>, Mac.%</sub>	C <sub>KBF4</sub> :C <sub>Nd(Pr)Cl3</sub>	Состав продукта электролиза		
1,6	1,5	2	PrB <sub>6</sub> , PrB <sub>4</sub> (следы)	NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>	
4,7	1,6	6	PrB <sub>6</sub>	NdB <sub>6</sub>	
6,2	1,6	8	PrB <sub>6</sub> , В (следы)	NdB <sub>6</sub> , B, NdB <sub>4</sub> (следы)	

Оптимизация процесса электросинтеза боридов сводилась к определению режимов получения высшего борида NdB<sub>6</sub>, обладающего наиболее ценными свойствами. Проведены электролизы расплавов состава KCl–NaCl(1:1)–Nd(Pr)Cl<sub>3</sub>(0,5÷3,0)– KBF<sub>4</sub>(0,5÷12,0 мол.%). Результаты рентгенофазового анализа продуктов потенциостатического электролиза расплава показаны в табл. 1.

По данным РФА полученных катодных осадков из расплавленных систем KCl–NaCl–CsCl–NdCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> и KCl–NaCl–CsCl–PrCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> при T = 823 К можно сделать вывод о том, что при этой температура не обеспечивается полнота взаимодействия выделяющихся элементов.

Были проведены серии электролизов в потенциостатическом режиме при различных потенциалах относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения. Продуктом потенциостатического электролиза расплава KCl– NaCl–NdCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> при потенциалах от –2,4 В до значений, соответствующих выделению металлов фонового электролита, является гексаборид неодима (табл. 2). Аналогично получается и гексаборид празеодима при потенциостатическом электролизе расплава KCl–NaCl–PrCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> в интервале потенциалов – $(2,4\div2,8)$  В.

Результаты гальваностатического электролиза показали, что синтез гексаборидов осуществляется в интервале плотностей тока от 0,1 до 4,0 А/см<sup>2</sup> (табл. 3), при этом оптимальным является диапазон 1,0–3,0 А/см<sup>2</sup>. Максимальный выход продукта гальваностатического электролиза расплава KCl–NaCl–NdCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> составил 0,36 г/(А·ч).

Найдены оптимальные соотношения концентраций, интервалы плотностей тока и напряжения на ванне для получения наноразмерного порошка гексаборида неодима. Значения среднего размера частиц продукта гальваностатического электролиза расплава KCl–NaCl–NdCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> в зависимости от состава и плотности тока представлены в табл. 4. На рис. 1 показаны распределения по размерам частиц гексаборида неодима, а на рис. 2 – плоская и объемная сканограммы порошка NdB<sub>6</sub>.

Целевой продукт осаждался на электроде в виде солевой груши, в которой содержится порядка 5 мас.% синтезируемого соединения. Выщелачивание солевой фазы в катодном осадке осуществлялось в 40 %-ном водном растворе этилового спирта. Затем он промывался этанолом (96 %) и сушился в атмосфере аргона при температуре 100–120 °С. Агломераты частиц образуются большей частью после выщелачивания солевой фазы. При измерении размеров синтезируемых

Табл	лица <b>2.</b> (	Состав продукта	электролиза распла	ва KCI–NaCI–NdCI <sub>3</sub>	–КВF <sub>4</sub> в зависимос	ти от потенциала эле	ектролиза (7	T=9	173 H	()
------	------------------	-----------------	--------------------	-------------------------------	-------------------------------	----------------------	--------------	-----	-------	----

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

Таблица 3. Состав продукта электролиза расплава KCI–NaCI–NdCI<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> в зависимости от плотности тока (*T* = 973 K)

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

**Таблица 4.** Средний размер частиц гексаборида неодима в зависимости от состава расплава и плотности тока (*T* = 973 K)

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



**Рис. 1.** Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных при *T* = 973 К электрохимическим синтезом

из расплавов различного состава (мас.%)

**a** – KCl(37,9)–NaCl(45,2)–KBF<sub>4</sub>(11,1)–NdCl<sub>3</sub>(5,0); *i* = 0,3 A/cm<sup>2</sup> **6** – KCl(41,1)–NaCl(48,9)–KBF<sub>4</sub>(7,96)–NdCl<sub>3</sub>(3,5); *i* = 0,1 A/cm<sup>2</sup>

в – KCl(40,2)–NaCl(47,9)–КВF<sub>4</sub>(8,15)–NdCl<sub>3</sub>(3,5); *i* = 1,0 А/см<sup>2</sup>

0,<u>5 мкм</u>



Рис. 2. Плоская (вверху) и объемная (внизу) сканограммы порошка NdB<sub>6</sub> на кремниевой подложке



**Рис. 3.** Зависимость состава продуктов потенциостатического электролиза от соотношения компонентов расплава Содержание, мас.%: *a* – NdCl<sub>3</sub> – 1,5; FeCl<sub>2</sub> – 0,8; KBF<sub>4</sub> – 6,1; *b* – NdCl<sub>3</sub> – 2,3; FeCl<sub>2</sub> – 0,8; KBF<sub>4</sub> – 3,1; *b* – NdCl<sub>3</sub> – 4,6; FeCl<sub>2</sub> – 0,8;

 $KBF_4 - 3, 1;$ **z** -  $NdCl_3 - 0, 8; FeCl_2 - 2, 0; KBF_4 - 3, 1$ **1** -  $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ , **2** -  $Fe_8B$ , **3** -  $B_3Fe_3Nd$ , **4** - B, **5** - Fe

Потенциал электролиза – 2,7 В; Т = 973 К





**Рис. 4.** Зависимость состава продукта гальваностатического электролиза системы NaCl–KCl–NdCl<sub>3</sub>(1,5·10<sup>-4</sup>)–FeCl<sub>2</sub>(1,0·10<sup>-4</sup>)–KBF<sub>4</sub>(4,0·10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>) от плотности тока *i*, A/см<sup>2</sup>: 0,2 (*a*), 1,0 (*б*), 3,0 (*в*) **1** – пик Nd<sub>1,1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, **2** – Fe<sub>8</sub>B, **3** – NdB<sub>4</sub>, **4** – NdB<sub>6</sub> *T* = 973 K

частиц агломераты дробились в ультразвуковой приставке лазерного дифракционного анализатора «Fritsch Analysette-22 Nanotech».

Из тройных соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа наиболее перспективными являются соедине-



**Рис. 5.** Сканограмма порошка продуктов совместного электровосстановления соединений неодима, железа и бора на кремниевой подложке

ния, образующиеся в трехкомпонентной системе Nd–Fe–B. Поэтому было изучено влияние соотношения компонентов расплава KCl–NaCl– NdCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub>–FeCl<sub>2</sub>, плотности тока и потенциала электролиза на состав катодных осадков. Из этих расплавов были получены тройные соединения различного состава, а также фаза элементарного бора, смеси боридов железа и неодима (рис. 3, 4). Оптимизация процесса электросинтеза сводилась к определению режимов электролиза с получением Nd<sub>1,1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> при наименьшем содержании других фаз. Из табл. 5 и 6 следует, что оптимальными для

Концентрация, мас.%			Потенциал электролиза, В				
NdCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub>	KBF <sub>4</sub>	-2,3	-2,5	-2,7	-2,9	
1,5	0,8	6,1	В, Fe <sub>2</sub> B (след)	B, NdB <sub>6</sub>	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , В (ам.)	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , В (ам.)	
2,3	0,8	3,1	Fe <sub>2</sub> B, B	Fe <sub>8</sub> B, B	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , B <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Nd, B	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , B <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Nd, NdB <sub>6</sub> (след)	
4,6	0,8	3,1	Fe <sub>2</sub> B, B	Fe <sub>8</sub> B, NdB <sub>6</sub>	Nd <sub>1,1</sub> Fe₄B₄, B₃Fe₃Nd (след) В (след)	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>	
0,8	2,0	3,1	Fe, Fe <sub>8</sub> B	Fe, Fe <sub>8</sub> B	Fe, Fe <sub>8</sub> B, Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	Fe, Fe <sub>8</sub> B, Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	

Таблица 5. Состав продукта электролиза расплава KCI–NaCI–NdCl<sub>3</sub>–FeCl<sub>2</sub>–KBF<sub>4</sub> в зависимости от потенциала электролиза (T = 973 K)

Таблица 6. Состав продукта электролиза расплава KCI–NaCI–NdCI<sub>3</sub>–FeCI<sub>2</sub>–KBF<sub>4</sub> в зависимости от плотности тока (*T* = 973 K)

Концентрация, мас %		Плотность тока, А/см <sup>2</sup>				
Nongerripagini, mac./o			0.2	1.0	3.0	
NdCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub>	KBF <sub>4</sub>	0,2	1,0	5,0	
2,3	0,8	3,1	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , Fe <sub>8</sub> B	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> (след)	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> ,NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> (след), Fe <sub>8</sub> B (след)	
4,6	0,8	3,1	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub> , Fe <sub>8</sub> B	
2,3	1,9	3,1	Fe, Fe <sub>8</sub> B, NdB <sub>6</sub> (след)	Fe, Fe <sub>8</sub> B, Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	Fe, Fe <sub>8</sub> B, Nd <sub>1,1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	

синтеза указанного соединения являются следующие условия: концентрации в расплаве, мас.% –  $C_{\text{NdCl}_3} = 1,5 \div 4,6$ ;  $C_{\text{FeCl}_3} = 0,8 \div 1,1$ ;  $C_{\text{KBF}_4} = 3,1 \div 3,8$ ;  $E = -(2,7 \div 2,9)$  В,  $i = 1,0 \div 1,5$  А/см<sup>2</sup>. На рис. 5 представлена сканограмма порошка продуктов совместного электровосстановления соединений неодима, железа и бора.

Помимо указанных выше фаз  $Nd_{1,1}Fe_4B_4$  и  $B_3Fe_3Nd$  из хлоридно-фторидных расплавов состава (мас.%)  $NaCl-KCl-CsCl-PrCl_3(1,5\div2,3)-KBF_4(3,1\div3,9)-CoCl_2(0,8\div1,2)$  при E = -2,7 В были получены порошки тройных соединений  $Co_4PrB_4$  и  $Co_2PrB_2$ , а из расплава  $NaCl-KCl-CsCl-NdCl_3(0,8)-KBF_4(5,6)-CoCl_2(1,6)$  – соединение  $NdCo_4B_4$ .

#### выводы

1. Разработан процесс электрохимического синтеза наноразмерных порошков гексаборидов неодима и празеодима. Установлена зависимость их фазового состава от температуры, соотношения компонентов, плотности тока и потенциала электролиза. Методом лазерного дифракционного анализа определены размеры частиц синтезированных порошков.

2. Показана возможность синтеза трехкомпонентных соединений  $Pr(Nd)_x$ -Fe(Ni,Co)<sub>y</sub>-B<sub>z</sub> совместным электровосстановлением ионов неодима (празеодима), бора и металлов триады железа из хлоридно-фторидных расплавов. Исследован фазовый состав полученных порошков тройных соединений на основе неодима (празеодима), бора и металлов триады железа. Определены оптимальные условия процесса получения Nd<sub>1,1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16552.11.7074).

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T. et al. // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 5112.
- 2. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T. et al. // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 414. P. 265.
- 3. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T. et al. // Ibid. 2012. Vol. 424. P. 17.

- 4. Yamana H., Gi Park B., Shirai O. et al. // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 408–412. P. 66.
- 5. *Castrillejo Y., Bermejo R., Martinez A.M.* et al. // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 360. P. 32.
- Hayashi H., Akabori M., Ogawa T., Minato K. // Z. Naturforsch. 2004. Vol. 590. P. 705.
- 7. Castrillejo Y., Barrado E., Bermejo M.R. et al. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 545. P. 141.
- 8. Uehara A., Fukasawa K., Nagai T. et al. // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 414. P. 336.
- 9. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. // Chem. Sust. Dev. 2004. Vol. 12. P. 105.
- Castrillejo Y., Bermejo M.R., Di 'azArocas P. et al. // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 575. P. 61.
- 11. Novoselova A., Smolenski V. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 87. P. 657.
- 12. Кушхов Х. Б., Жаникаева З. А., Чуксин С. И. // Расплавы. 2009. № 3. С. 50
- Кушхов Х. Б., Жаникаева З. А., Чуксин С. И. // Современные аспекты электрокристаллизации металлов: Тез. докл. конф., посвященной 80-летию со дня рождения акад. А. Н. Барабошкина (Екатеринбург, сент.–окт. 2005 г.). Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2005.
- 14. Кушхов Х. Б., Жаникаева З. А., Чуксин С. И. // Тез. докл. XXV Науч. конф. проф.-преп. состава и сотр. НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева (Новомосковск, ноябрь 2006 г.). Новомосковск: РХТУ им. Менделеева, 2006.
- Кушхов Х. Б., Жаникаева З. А., Чуксин С. И. // Матер. XIV Рос. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и тв. электролитов (Екатеринбург, сент. 2007 г.). Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2007.
- Сорока В. В. Взаимодействие редкоземельных металлов с никелем и кобальтом в хлоридных расплавах: Автореф. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1988.
- Ковалевский А. В., Сорока В. В. // Тез. докл. XI конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и тв. электролитов (Екатеринбург, сен. – окт. 1998 г.). Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 1998. Т. 1. С. 227.
- 18. *Ковалевский А.В., Сорока В.В. //* Расплавы. 1988. Т. 2, вып. 6. С. 28.
- 19. *Bukatova G. A., Kuznetsov S. A.* // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 73, № 8. P. 208.
- Кушхов Х. Б., Шогенова Д. Л., Желигаштов Х. А. и др. // Тез. докл. Всерос. конф. «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, окт.–нояб. 2009 г.). М.: НИФХИ, 2009. С. 148
- Жаникаева З. А., Чуксин С. И., Шумилов К. А., Барышникова Н. А. // Тез. докл. межрег. Пагоушского симп. (Грозный, ноябрь 2010 г.). Грозный: Грозненский гос. нефтяной ин-тим. акад. М.Д. Миллионщикова, 2010. С. 158
- 22. Кушхов Х. Б., Чуксин С. И., Жаникаева З. А., Барышникова Н. А. // Матер. XV конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и тв. электролитов (Нальчик, сент. 2010 г.). Нальчик: Каб.-Балк. гос. ун-т, 2010. С. 182.
- 23. Кушхов Х. Б., Жаникаева З. А., Чуксин С. И. // Тез. докл. Второй Всерос. шк.-сем. студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. С. 155.
- Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюнгль Х. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. Т. 4.

