

УДК: 544.654.2

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИДОВ ЦИРКОНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6-ZrO_2$

© 2024 г. Т. А. Гевел<sup>1\*</sup>, Л. В. Горшков<sup>1</sup>, А. В. Суздальцев<sup>1,2</sup>,  
Ю. П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [Timofey.gevel@urfu.ru](mailto:Timofey.gevel@urfu.ru)

Поступила в редакцию 23.01.2024

После доработки 02.02.2024

Принята к публикации 15.02.2024

Уникальные свойства силицидов циркония привлекают внимание большого количества исследователей из различных научных сфер. Расширение способов применения ставит также задачу разработки новых, более экологичных и доступных способов получения. Наиболее экологически чистым, а также не требующим сложного оборудования, является электролиз расплава. В работе предложен способ получения силицидов циркония методом электролиза расплава  $KCl-K_2SiF_6-ZrO_2$ . С целью обоснования параметров электролиза была исследована кинетика катодного восстановления, определена лимитирующая стадия процесса. Методами рентгеновской дифракции и электронно-сканирующей микроскопии исследованы структура и фазовый состав катодного осадка. В ходе работы сделаны выводы об изменении содержания добавки  $ZrO_2$  на морфологию осадка, а также выдвинуто предположение о возможности получения силицидов циркония из более доступного сырья, такого как циркон.

**Ключевые слова:** электроосаждение, силициды циркония, галогенидные расплавы.

DOI: 10.31857/S0235010624030077

## ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства многих силицидов, такие как высокая температура плавления, химическая устойчивость, высокая твердость, на протяжении многих лет привлекают большое количество исследователей из различных областей науки. Одной из таких групп силицидов являются силициды циркония. Благодаря этому фазовая диаграмма  $Si-Zr$  изучена достаточно хорошо и насчитывает порядка восьми силицидов циркония различного состава [1]. Силициды циркония, подобно силицидам ванадия, существенно различаются по строению и, как следствие, по свойствам. Так, при переходе от  $Zr_5Si_3$  к  $ZrSi_2$  наблюдается увеличение суммарной электропроводности. Также существенно различается их строение [2]. Из всего многообразия силицидов циркония широкое промышленное применение получил только дисилицид циркония.

Дисилицид циркония получают промышленно, используя прямой синтез [3]. Прямой синтез разделяют на синтез из чистых индивидуальных компонентов и синтез из оксида циркония. Каждый из методов требует достаточно сложного технологического оборудования для реализации. Сам процесс протекает в инертной атмосфере при температурах от 1300–1800°C, при таких условиях проведения реакция плохо контролируется, а полученный продукт всегда загрязнен остатками флюса. Для инициации реакции в смесь закладывают алюминиевый порошок для лучшей гомогенизации реакционной смеси, однако алюминий является основной примесью в конечном продукте при таком методе получения [4].

Кроме классических методов, активно ведутся разработки электрохимических методов, использующих в основном оксид или ортосиликат циркония. Ранее уже публиковались работы, в которых было предложено использование хлоридно-фторидных расплавов для вскрытия силикатных циркониевых руд [5–7]. Однако данные работы ограничены лишь исследованием физико-химических свойств. Помимо хлоридно-фторидных систем, авторы [8–9] предлагают систему  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$  для получения силицида циркония из отбеленного циркона. Данные системы имеют крайне низкие рабочие плотности тока, а также склонны к насыщению катодного осадка продуктами взаимодействия кальция с компонентами катодной матрицы. При дальнейшей отмывке от остатков соли силициды щелочных и щелочноземельных металлов легко гидролизуются с последующим формированием диоксида кремния. Сами авторы работ также указывают на недостаток выбранной ими системы.

Для проведения исследований кинетики и осаждения силицидов циркония был выбран состав  $\text{KCl--K}_2\text{SiF}_6$  с соотношением компонентов 95–5 мас. % с добавкой  $\text{ZrO}_2$  в количестве 33–66 мас. %, с рабочей температурой 790°C. Ключевым фактором при выборе системы являются доступность и простота подготовки индивидуальных компонентов, отсутствие параллельных реакций в расплаве и механизмов вторичного восстановления.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### *Подготовка индивидуальных компонентов*

Предварительная подготовка индивидуальных компонентов — ключевой этап при проведении эксперимента. Хлорид калия, использующийся в качестве фонового электролита, изначально может содержать в составе ряд не регламентируемых примесей, таких как оксид алюминия, оксид кремния, а также остатки органических коагулянтов. Наиболее часто встречаются высокомолекулярные алифатические амины. Удаление описанных примесей возможно несколькими способами. Так, например, метод зонной перекристаллизации позволит эффективно удалить не растворимые в расплаве индивидуальной соли компоненты, но не позволит избавиться от органических остатков, поскольку процесс проводят в инертной атмосфере. Иной же способ основан на окислении всех возможных примесей с дальнейшим удалением их из полученной системы. На первом этапе навеску переплавляют на воздухе при температуре существенно выше температуры плавления соли. Далее полученный королек

растворяют в бидистилляте, и после фильтрования, упаривания и переплавки получается реактив высокой чистоты.

Предварительная наработка гексафторсиликата калия осуществлялась посредством термического разложения фторида аммония с постепенным повышением температуры и времени выдержки [10].

Оксид циркония синтезировали аналогично варианту из работы [11]. Нитрат циркония растворяли в бидистилляте с последующим осаждением в гидроксидной форме посредством постоянного значения pH введением водного раствора аммиака. Полученный гидроксид отфильтровывали, промывали и после стадии сушки порошка отжигали до получения оксида циркония при 800°C в течение 6 часов.

#### *Выбор материала электродов и реактора*

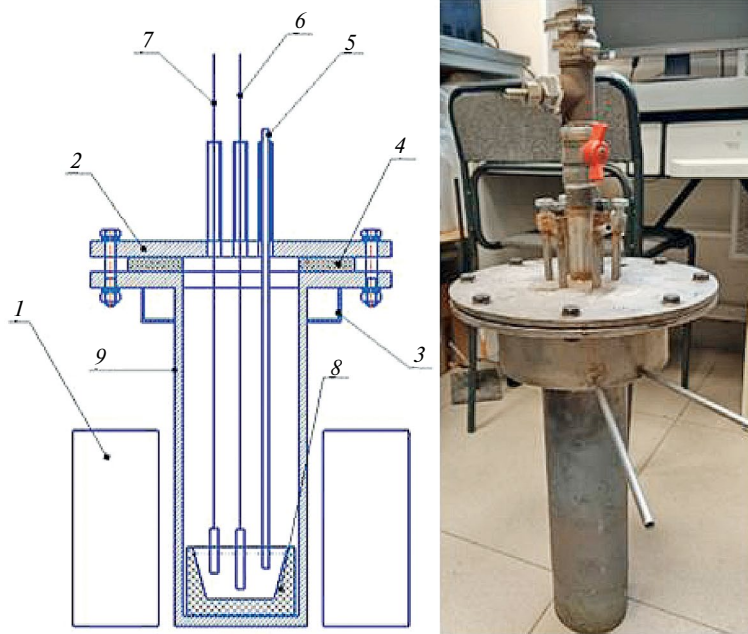
В наших более ранних работах мы отмечали невысокую стабильность расплавов, содержащих  $K_2SiF_6$  [10]. Как правило, отходящая газообразная фаза содержит в составе тетрафторид кремния, который негативно сказывается на состоянии оксидных материалов. В качестве материала основного корпуса установки использовали нержавеющую сталь марки AISI 304, а в качестве контейнера для расплава — стеклоуглеродный для исследования кинетики и графитовый для осаждения. Рабочая температура расплава составляла  $790 \pm 5^\circ C$ . Фиксировали значения температуры расплава при помощи термопары K-типа и термопарного преобразователя USB-TC01 (National Instruments, США). На рис.1 представлена общая схема установки.

Выбор материала электродов осуществлялся с позиции отсутствия химического воздействия с катодным осадком, хорошей коррозионной устойчивости в выбранном составе. На основании описанных критериев были выбраны: в качестве материала катода стеклоуглерод для исследования кинетики, поскольку не обладает пористостью, а для осаждения — графит, по причине возможности создания электродов любой необходимой площади. Поскольку в состав электролита входят кислородсодержащие компоненты, то одна из возможных анодных реакций будет связана с образованием кислорода; именно по причине возможного окисления поверхности анода использование кремния невозможно. В качестве материала анода использовали графит марки МПГ8.

#### *Электрохимические измерения и анализ полученного осадка*

Для регистрации циклических хроновольтамперограмм, хроноамперограмм и зависимости потенциала от времени в ходе гальваностатических электролизов использовали PGSTAT AutoLab 302N с ПО Nova 2.1 (Metrohm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли методом импеданса и компенсировали его с помощью Nova 2.1.

Морфологию и элементный состав полученных осадков изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 4 LMS (Tescan, Чешская республика) с системой EDX Oxford Xplore 30 (Oxford, Великобритания). Фазовый состав осадков определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре Tongda TDM-20 (КНР); в качестве источника



**Рис. 1.** Схема и фотография экспериментальной установки: 1 – печь сопротивления; 2 – стальная крышка; 3 – водоохлаждаемая рубашка; 4 – прокладка из вакуумной резины; 5 – контрольная термопара/трубка для подачи аргона; 6 – рабочий электрод; 7 – кремниевый квазиэлектрод сравнения; 8 – графитовый стакан; 9 – стальная реторта.

ионизирующего излучения с длиной волны 1,54 Å выступала рентгеновская трубка с медным анодом.

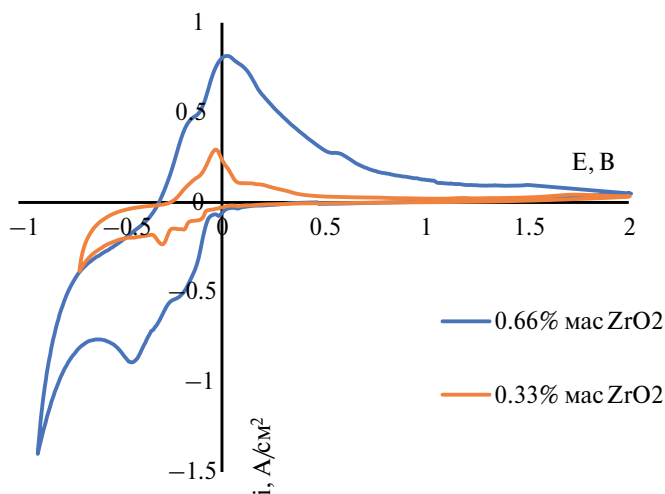
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Циклическая вольтамперометрия*

Катодный процесс исследовали при помощи циклической вольтамперометрии, а также при помощи хроноамперометрии относительного кремниевого электрода сравнения. На рис.2 изображены представительные вольтамперограммы для систем с содержанием  $ZrO_2$  0.33 и 0.66 мас. %, полученные при скорости развертки 0.5 В/с.

На вольтамперограммах, независимо от состава, можем наблюдать четыре процесса, связанные с образованием катодного осадка. С увеличением концентрации оксида циркония наблюдается увеличение плотностей тока и расширение электрохимического окна исследуемых реакций. Расширение электрохимического окна, вероятно, связано с увеличением доли кислорода в структуре разряжающихся комплексов.

Последний пик описывает диффузионную картину при электроосаждении циркония, электрохимические сигналы при более положительных значениях



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы для жидкосолевых систем с различным содержанием  $\text{ZrO}_2$  при скорости развертки 0.5 В/с.

описывают формирование силицидов различной стехиометрии. Для процессов, связанных с соосаждением кремния и циркония, условия формирования пика не выполняются, поскольку условия нестационарной диффузии для этих процессов недостижимы в исследуемой системе.

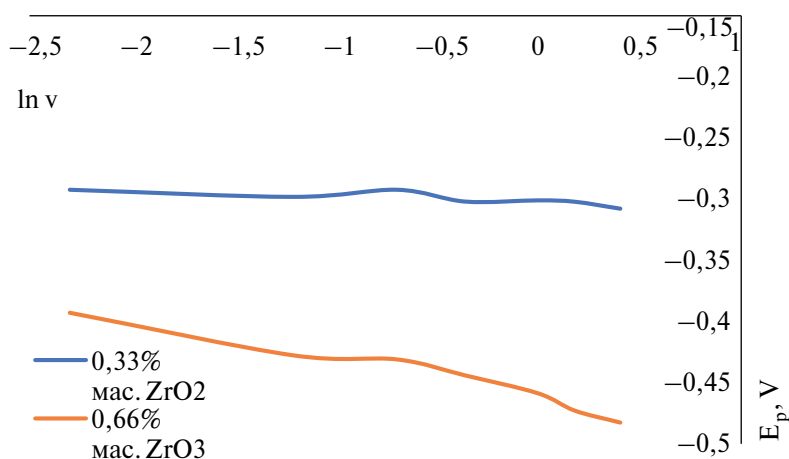
На рис.3 представлены зависимости потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала относительно кремниевого электрода сравнения.

Из представленных зависимостей можно сделать вывод об обратимости электрохимической реакции. С ростом концентрации добавки оксида циркония происходит как смещение потенциала пика в катодную область вследствие увеличения энергии связи в разряжающемся комплексе. Характер изменения потенциала пика с ростом скорости развертки для системы с меньшим содержанием добавки указывает, что исследуемый процесс электрохимически обратим. В системе с большим содержанием процесс квазиобратим – вероятнее всего, это связано с усилением связей в комплексе.

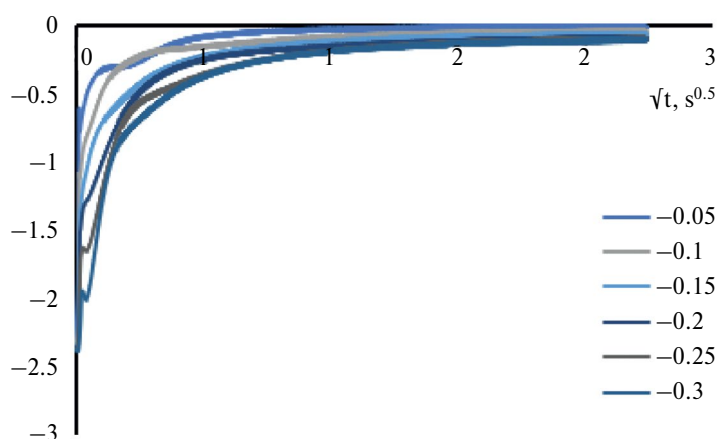
### *Хроноамперометрия*

Помимо циклической вольтамперометрии также проводили исследования методом хроноамперометрии при различных потенциалах относительно кремниевого электрода сравнения. Ключевое отличие хроноамперометрии от прочих диффузионных методов заключается в возможности регистрирования замедленных последующих реакций, например зарождения [12]. На рис.4 представлены хроноамперограммы, построенные в координатах Котрала, полученные в системе с содержанием  $\text{ZrO}_2$  0.33 мас. % [13].

На представленных зависимостях в исследованных областях катодных перенапряжений наблюдается пик, связанный с наличием лимитирования процесса образования катодного осадка на этапе формирования новой фазы. Поскольку



**Рис. 3.** Зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки для процесса катодного осаждения циркония в системах с различным содержанием  $\text{ZrO}_2$ .



**Рис. 4.** Хроноамперограммы, полученные в системе с содержанием добавки  $\text{ZrO}_2$  0.33 мас. %.

силицид циркония является продуктом химического взаимодействия индивидуальных компонентов, наличие дополнительных откликов, описывающих химические реакции в структуре катодного осадка, вполне ожидаемо. Существенно отличается зависимость, полученная при катодном перенапряжении  $-0.05$  В. В диапазоне  $t^{0.5}$  от 0.29 до 0.32 наблюдается площадка, не характерная для диффузионных процессов. Наиболее вероятной причиной ее появления возникновения химическое взаимодействие.

### Электроосаждение и исследование полученных осадков

Для исследования возможности получения силицидов электролизом расплава был проведен ряд гальваностатических электролизов при катодной плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$ . Выбор катодной плотности тока осуществлялся на основании исследований кинетики электроосаждения, а также ряда электролизных испытаний при больших и меньших плотностях тока. Выбранные параметры являются оптимальными, поскольку выделения щелочного металла не происходит при приемлемой скорости формирования осадка.

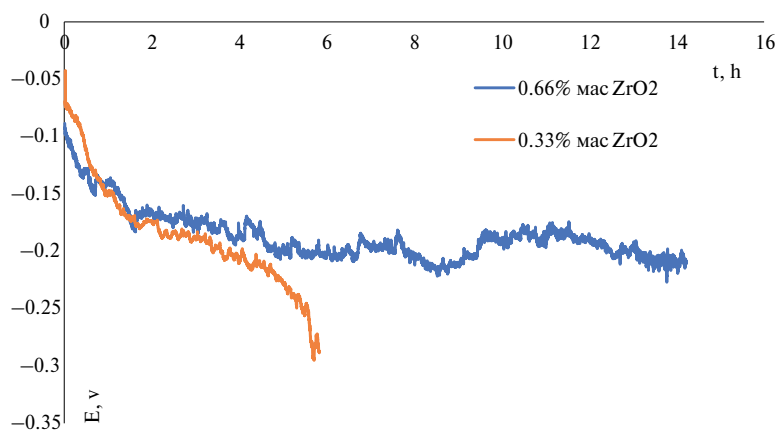
На рис. 5 представлены графики, описывающие изменение потенциала рабочего электрода в ходе гальваностатического электролиза. Электролизным испытаниям подвергались системы, в которых уже были исследованы закономерности электроосаждения.

В ходе электролиза образца с меньшим содержанием целевого компонента время электролиза существенно меньше, на что указывает резкое смещение потенциала электрода в катодную область. Двукратное увеличение концентрации  $\text{ZrO}_2$  позволяет существенно увеличить время электролиза. Фотографии и микрофотографии катодных осадков изображены на рисунках 6 и 7.

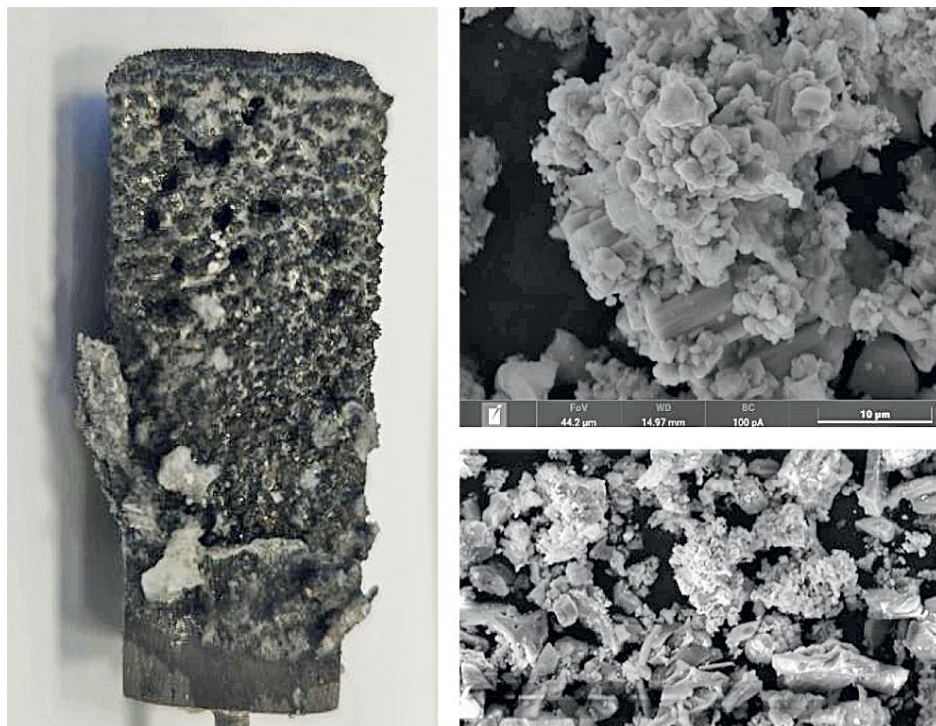
Морфология осадков представляет собой смесь разнородных кристаллов. Вокруг призматических частиц наблюдается «облако» из кораллообразного слоя. Элементный состав частиц, обозначенных цифрами 1–2 на рис. 7, представлен в табл. 1. Наличие во всех точках кислорода обусловлено оксидной пленкой на поверхности кристаллита, появившейся в ходе отмывки.

**Таблица 1.** Элементный состав в выбранных точках

| Номер точки | Zr, мас.% | Si, мас.% | O, мас.% |
|-------------|-----------|-----------|----------|
| 1           | 45        | 23        | 32       |
| 2           | 16        | 22        | 62       |



**Рис. 5.** График изменения потенциала электрода в ходе гальваностатического электролиза при плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$ .



**Рис. 6.** Фотографии и микрофотографии дисилицида циркония, полученного в ходе гальваностатического электролиза из жидкосолевой системы  $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  с добавкой  $\text{ZrO}_2$  0.66 мас. %.

На микрофотографиях с меньшим увеличением также стоит отметить различия в размерах частиц, полученных при разном содержании  $\text{ZrO}_2$ . С ростом концентрации добавки существенно увеличивается и размер частиц, поскольку различно время электролиза. Наличие структур с различной морфологией является достаточным основанием для предположения о наличии нескольких фаз в структуре осадка. Обнаруженные фазы различаются по типу решетки и, что вероятно, по химическому составу.

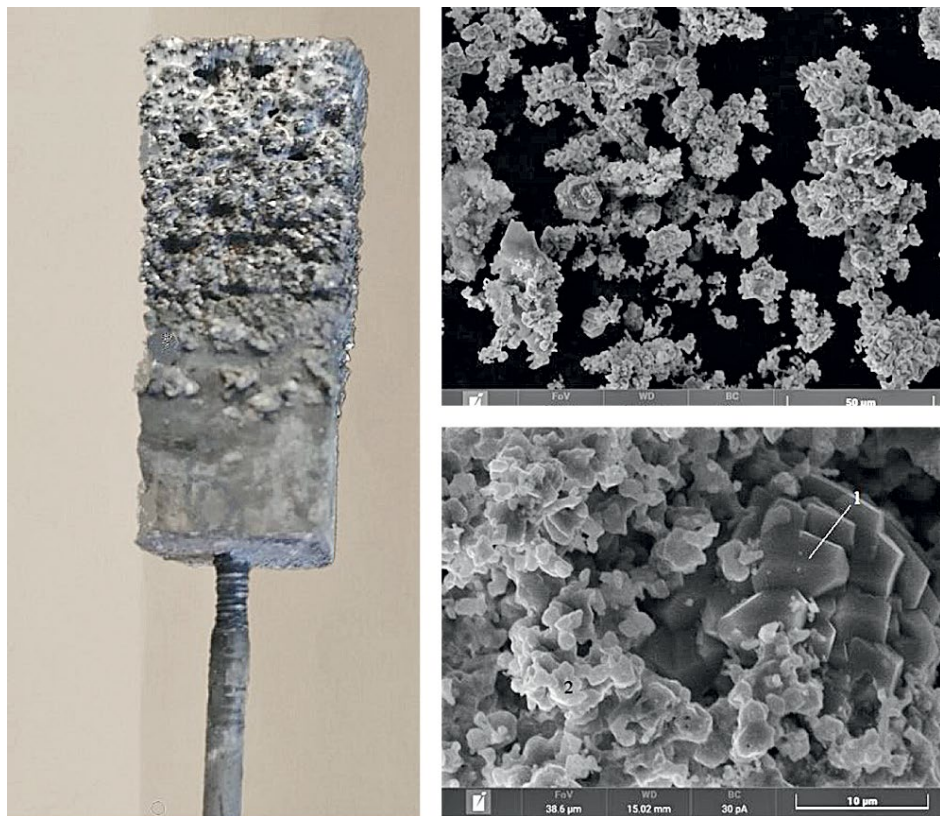
Помимо микроскопических исследований, полученные образцы также изучались на предмет фазового состава методом дифракции рентгеновских лучей. На рис. 8 представлена дифрактограмма образца, полученного при большем содержании добавки  $\text{ZrO}_2$  в ходе гальваностатического электролиза. В ходе обработки полученной дифрактограммы были определены фазы, представленные в табл. 2.

Содержание  $\text{ZrO}_2$  (баделит) в составе катодного осадка связано с неполным растворением оксида циркония в выбранном расплаве.  $\text{SiO}_2$  формируется в момент растворения  $\text{ZrO}_2$ , механизм растворения был исследован и доказан в работах [6–7]. На рис. 8 представлены дифрактограммы катодных осадков, полученных в исследуемых системах.

**Таблица 2.** Результаты рентгенофазового анализа образца, полученного из системы  $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  с различным содержанием  $\text{ZrO}_2$

| № | Формула         | Содержание, мас. %*         |                             |
|---|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
|   |                 | $\text{ZrO}_2$ 0.66 мас. %. | $\text{ZrO}_2$ 0.33 мас. %. |
| 1 | $\text{ZrSi}_2$ | 35.5                        | 37.9                        |
| 2 | $\text{ZrSi}$   | 22.5                        | 24.2                        |
| 3 | $\text{SiO}_2$  | 22.2                        | 22.0                        |
| 4 | $\text{ZrO}_2$  | 19.8                        | 15.9                        |

\*Определение содержания фаз производили по интенсивностям, нормированным к интенсивностям нормального корунда



**Рис. 7.** Фотографии и микрофотографии дисилицида циркония, полученного в ходе гальваностатического электролиза из жидкосолевой системы  $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  с добавкой  $\text{ZrO}_2$  0.33 мас. %.

Результаты фазового анализа образца, полученного при меньшем содержании добавки, практически идентичны. Силициды циркония представлены в обоих случаях фазами  $\text{ZrSi}_2$  и  $\text{ZrSi}$ . Получение всего многообразия силицидов

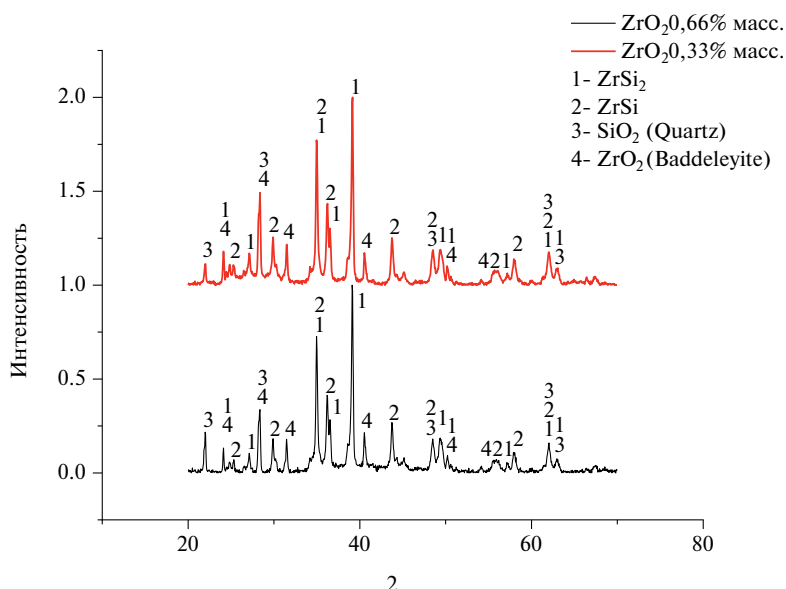


Рис. 8. Диффрактограммы катодных осадков.

циркония методом электролиза расплава достаточно сложно реализовать. Наиболее термодинамически стабильные фазы как раз и были получены. Возможность селективного получения силицида одного состава возможна, однако требует отдельного исследования параметров осаждения для каждого состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной серии работ была доказана принципиальная возможность осаждения силицидов из галогенидных расплавов с использованием диоксида циркония в качестве прекурсора. Кроме того, методом циклической вольтамперометрии была исследована кинетика катодного процесса: установлена лимитирующая стадия процесса, а также зафиксировано влияние содержания диоксида циркония на обратимость потенциала катодной реакции восстановления циркония. Методом хроноамперометрии не было зафиксировано наличие лимитирующего влияния процесса фазообразования на катодный процесс. Также выдвинуто предположение о влиянии кислорода на структуру разряжающихся комплексов. Серией электролизом показано различие в изменении потенциала от времени для систем разного состава.

Изучение катодного осадка электронно-сканирующей микроскопией позволило описать морфологию катодного осадка, а методом рентгеновской дифракции были определены фазы, входящие в состав катодного осадка. На основании имеющихся литературных данных о растворимости оксида циркония (баделит) во фторидно-хлоридных расплавах было объяснено появление оксида кремния в структуре осадка. Для существенного улучшения качества катодного осадка следует произвести ряд исследований, направленных на

изучение физико-химических свойств, более детально исследовать механизм растворения  $ZrO_2$  и провести корректировку выбранного состава на основании полученных данных.

Мы предполагаем, что применение в качестве прекурсора природного циркония позволит существенно снизить себестоимость конечного продукта, а также позволить возможности его применения.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00361, <https://rscf.ru/project/23-23-00361>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto H. The Si-Zr (Silicon-Zirconium) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1990. **11**. № 5. P. 513–519.
2. Neshpor, V.S. The thermal conductivity of the silicides of transition metals // *Journal of Engineering Physics*. 1968. **15**. P. 750–752.
3. Scholl R., Böhm A., Kieback B. Fabrication of silicide materials and their composites by reaction sintering // *Materials Science and Engineering: A*. 1999. **261**. P. 204–211.
4. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. Москва: Металлургия. 1979.
5. Trifonov K.I., Desyatnik V.N., Katyshev S.F., Postnov I. I. Fusibility of products of reaction of zirconium in binary and ternary mixtures with potassium halides and silicofluoride // *Rasplavy*. 1988. № 2. P. 179–180.
6. Trifonov K.I., Postnov I.I. Properties of molten products of reaction of zircon with potassium silicofluoride // *Rasplavy*. 1996. № 5. P. 76–79.
7. Trifonov K.I., Postnov I.I., Glazyrina L.N. Effect of intensity of zircon decomposition by means of potassium chloride-potassium silicofluoride mixtures on physicochemical properties of resulting melt // *Rasplavy*. 1996. № 1. P. 87–92.
8. Liu H., Cai Y., Xu Q., Song Q., Liu H. A novel preparation of Zr–Si intermetallics by electrochemical reduction of  $ZrSiO_4$  in molten salts // *New j.Chem*. 2015. № 39. P. 9969–9975.
9. Xiong W., Chen Z., Li Na, Liu M., Zhang P., Chen Y., Li Sh.J., Zhang W. Synthesis of Zn–Zr and Zn–Zr–Mg Alloys from Mixed  $ZnO$ – $ZrO_2$  and  $ZnO$ – $ZrO_2$ – $MgO$  in  $CaCl_2$ – $NaCl$  Molten Salt at 873 K // *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. **168**. 033502.
10. Gevel, T., Zhuk, S., Suzdaltsev, A. et al. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride  $KCl$ – $K_2SiF_6$  melt // *Ionics*. 2022. **28**. P.3537–3545
11. Polivoda D.O. et al. A study of the effect of specific surface area of zirconium dioxide powder on density of sintered material // *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC. 2022. **2466**. № 1. 060010.
12. Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P. and Zaykov Yu.P. Silicon electrodeposition from chloride–fluoride melts containing  $K_2SiF_6$  and  $SiO_2$  // *J. Serb. Chem. Soc*. 2017. **82**. № 1. P. 51–62.
13. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. NY. 2001.

## ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF ZIRCONIUM SILICIDES FROM $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-ZrO}_2$ MELT

T. A. Gevel<sup>1,\*</sup>, L. V. Gorshkov<sup>1</sup>, A. V. Suzdaltsev<sup>1,2</sup>,  
Yu. P. Zaikov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

The unique properties of zirconium silicides attract the attention of a large number of authors from various scientific fields. Expansion of application methods also poses the challenge of developing new, more environmentally friendly and affordable methods of production. The most environmentally friendly method without equipment requirements is the electrolysis of the molten salt. The work proposes a method for producing zirconium silicides by electrolysis of the  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-ZrO}_2$  melt. In order to substantiate the electrolysis parameters, the kinetics of cathodic reduction was studied and the limiting stage of the process was determined. The structure and phase composition of the cathode deposit were studied using X-ray diffraction and electron scanning microscopy. In the course of the work, conclusions were drawn about the change in the content of the  $\text{ZrO}_2$  additives on the morphology of the sediment, and it was also suggested that it was possible to obtain zirconium silicides from more accessible raw materials, such as zircon.

**Keywords:** electrodeposition, zirconium silicides, halide melts.

## REFERENCES

1. Okamoto H. The Si-Zr (Silicon-Zirconium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. **11**. № 5. P. 513–519.
2. Neshpor, V.S. The thermal conductivity of the silicides of transition metals // Journal of Engineering Physics. 1968. **15**. P. 750–752.
3. Scholl R., Böhm A., Kieback B. Fabrication of silicide materials and their composites by reaction sintering // Materials Science and Engineering: A. 1999. **261**. P. 204–211.
4. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. Москва: Металлургия. 1979.
5. Trifonov K.I., Desyatnik V.N., Katyshev S.F., Postnov I. I. Fusibility of products of reaction of zirconium in binary and ternary mixtures with potassium halides and silicofluoride // Rasplavy. 1988. № 2. P. 179–180.
6. Trifonov K.I., Postnov I.I. Properties of molten products of reaction of zircon with potassium silicofluoride // Rasplavy. 1996. № 5. P. 76–79.
7. Trifonov K.I., Postnov I.I., Glazyrina L.N. Effect of intensity of zircon decomposition by means of potassium chloride-potassium silicofluoride mixtures on physicochemical properties of resulting melt // Rasplavy. 1996. № 1. P. 87–92.
8. Liu H., Cai Y., Xu Q., Song Q., Liu H. A novel preparation of Zr–Si intermetallics by electrochemical reduction of  $\text{ZrSiO}_4$  in molten salts // New j.Chem.2015. № 39. P. 9969–9975.
9. Xiong W., Chen Z., Li Na, Liu M., Zhang P., Chen Y., Li Sh.J., Zhang W. Synthesis of Zn–Zr and Zn–Zr–Mg Alloys from Mixed  $\text{ZnO-ZrO}_2$  and  $\text{ZnO-ZrO}_2\text{-MgO}$  in

- 
- CaCl<sub>2</sub>–NaCl Molten Salt at 873 K // Journal of The Electrochemical Society. 2021. **168**. 033502.
10. Gevel, T., Zhuk, S., Suzdaltsev, A. et al. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt // Ionics. 2022. **28**. P.3537–3545
  11. Polivoda D.O. et al. A study of the effect of specific surface area of zirconium dioxide powder on density of sintered material // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC. 2022. **2466**. № 1. 060010.
  12. Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P. and Zaykov Yu.P. Silicon electrodeposition from chloride–fluoride melts containing K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and SiO<sub>2</sub> // J. Serb. Chem. Soc. 2017. **82**. № 1. P. 51–62.
  13. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. NY. 2001.