На правах рукописи

Хотов Астемир Андзорович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Специальность 1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик -2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: **Кушхов Хасби Билялович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кузнецов Сергей Александрович**
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН

Волкович Владимир Анатольевич
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится «17» сентября 2025 г. в 15^{00} часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, и на сайте ИВТЭ УрО РАН https://ihte.ru/?page_id=23470.

Отзывы на автореферат, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihte.ru

Автореферат разослан «__»

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования:

Металлический диспрозий и его соединения востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности: энергетике, в том числе ядерной, микроэлектронике, автомобильной и авиационной отраслях. Они нужны в создании инфраструктуры цифровой экономики, сверхпроводников, магнитов, люминофоров, лазеров.

Интерметаллиды диспрозия с металлами триады железа и тугоплавкие соединения с бором и кремнием обладают магниторезистивными свойствами, что делает их полезными для создания датчиков и элементов памяти в электронных устройствах, а также представляют интерес с точки зрения возможности хранения и аккумулирования водорода.

В настоящее время основным способом производства таких соединений является кальцийтермическое восстановление смеси оксида диспрозия с оксидами соответствующих металлов или бора и кремния. Возможно также сплавление предварительно полученных металлов триады железа, бора, кремния с металлическим диспрозием. Эти технологические процессы довольно сложны и протекают при высоких температурах (1473÷1773 К), трудно отделить целевой продукт от образующегося шлака. А также необходим восстановитель (металлический кальций, полученный электролизом расплава солей). В связи с этим чрезвычайно важной и актуальной является задача разработки эффективных методов получения данных материалов.

Одним из перспективных методов получения этих материалов является высокотемпературный электрохимический синтез. В основе электрохимического синтеза соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа и неметаллами (бором и кремнием) лежат многоэлектронные электрохимические процессы совместного или последовательного электровыделения их на катоде и последующее взаимодействие на атомарном уровне с образованием нано- и субмикро размерных порошков интерметаллидов, боридов, силицидов.

Современные исследования в области электрохимического синтеза интерметаллических соединений редкоземельных металлов, в частности диспрозия, направлены на получение интерметаллидов с медью, цинком, алюминием. На этих металлах, диспрозий выделяется из хлоридных расплавов с определенной деполяризацией с образованием интерметаллических фаз. Возможность синтеза интерметаллидов диспрозия путем диффузионного насыщения подложки из металлов триады железа металлическим диспрозием в хлоридных и фторидных расплавах показана в работах японских исследователей K. Yasuda, K. Kawaguchi Сведений о совместном электровосстановления ионов диспрозия и металлов триады железа в ионных расплавах и электрохимического синтеза интерметаллидов на их основе в литературе не обнаружено. Аналогичная ситуация с электрохимическим синтезом тугоплавких соединений диспрозия с бором и кремнием. Опубликованы

лишь единичные работы, посвященные совместному электровосстановлению ионов диспрозия с фторборат- и фторсиликат-ионами в ионных расплавах.

Диссертационная работа является составным элементом исследований, проведенных в ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» в рамках темы НИР: «Разработка и освоение новых электрохимических технологий получения редких, тугоплавких и редкоземельных металлов, сплавов, соединений на их основе для высокотехнологичных отраслей промышленности»; проекта РНФ № 23-23-00360, «Электрохимический синтез магнитных материалов и материалов для хранения и аккумулирования водорода на основе многокомпонентных соединений редкоземельных металлов в ионных расплавах».

Целью диссертационной работы является установление закономерностей совместного электрохимического восстановления ионов диспрозия с ионами металлов триады железа, бора, кремния и реализация на их основе электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.

Для достижения этой цели были поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Изучение электрохимического поведения ионов диспрозия в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl, эквимольном NaCl-KCl и хлоридно-фторидном KCl-KF (0,55:0,45) расплавах.
2. Изучение электрохимического поведения металлов триады железа (Ni, Co, Fe) в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl и эквимольном NaCl-KCl расплавах.
3. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами никеля, кобальта, железа, бора, кремния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.
4. Реализация высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллидов диспрозия с металлами триады железа в хлоридных расплавах, тугоплавких соединения диспрозия с бором и кремнием в хлоридно-фторидных расплавах.

Научная новизна и теоретическая значимость работы.

Установлены закономерности электрохимического поведения ионов диспрозия Dy^{3+} в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.

Впервые осуществлены процессы совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами металлов триады железа (Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}) в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl и эквимольном KCl-NaCl расплавах, а также с фторборат и фторсиликат-ионами в хлоридно-фторидном расплаве KCl-KF (0,55:0,45).

Впервые реализован электрохимический синтез порошков интерметаллидов диспрозия с ионами металлов триады железа $DyMe_5$, $DyMe_3$, $DyMe_2$ (Me – Ni, Co, Fe) в расплавах KCl-NaCl-CsCl и KCl-NaCl, а также боридов и силицидов диспрозия в расплаве KCl-KF.

Впервые измерены ЭДС для интерметаллических соединений Dy_xNi_y в двухфазных сосуществующих состояниях в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl

при 823 К. Из значений ЭДС рассчитаны относительные парциальные мольные величины свободной энергии Гиббса и активности диспрозия в интерметаллических соединениях $DyNi_5$, Dy_2Ni_7, $DyNi_3$, $DyNi_2$.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 151 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц, 77 рисунков, список цитируемой литературы включает 185 наименований.

Практическая ценность работы:

Разработаны физико-химические основы метода высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия с металлами триады железа, бором и кремнием.

Подобраны параметры (потенциал электролиза, плотность тока) электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия с металлами триады железа, бором и кремнием в лабораторных электролизёрах.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии электрохимического получения ультрадисперсных порошков интерметаллидов и тугоплавких соединений диспрозия с металлами триады железа, бором и кремнием.

Методология и методы исследования:

Для выполнения поставленных в работе задач нами проведены исследования с применением различных методов анализа: циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия; хронопотенциометрия разомкнутой цепи; потенцио- и гальваностатический электролиз; сканирующая электронная микроскопия; рентгенофазовый и рентгенофлюоресцентный методы анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности электрохимического поведения ионов диспрозия и металлов триады железа в KCl-NaCl-CsCl (823 К) и KCl-NaCl (973 К) расплавах, а также ионов диспрозия, бора, кремния в расплаве KCl-KF (973 К).
2. Закономерности совместного электровосстановления ионов диспрозия и металлов триады железа в KCl-NaCl-CsCl (823 К) и KCl-NaCl (973 К) расплавах, и ионов диспрозия с фторборат- и фторсиликат-ионами в расплаве KCl-KF (973 К).
3. Условия электрохимического синтеза интерметаллических соединений диспрозия с металлами триады железа в KCl-NaCl-CsCl и KCl-NaCl расплавах, тугоплавких соединений диспрозия с бором и кремнием в расплаве KCl-KF.
4. Результаты расчета термодинамических характеристик интерметаллических соединений Dy_xNi_y на основе ЭДС-измерений.
5. Результаты анализа и аттестации синтезированных фаз интерметаллических соединений диспрозия с металлами триады железа и тугоплавких соединений диспрозия с бором и кремнием.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Определение темы

и задач диссертационной работы, обсуждение, анализ и интерпретация результатов выполнены автором совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором Х.Б. Кушховым.

Все исследования проведены автором на оборудовании ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» ФГБОУ ВО «КБГУ им. Х.М. Бербекова».

Достоверность полученных результатов

Базируется на качественных измерениях на высокоточном поверенном научном оборудовании ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» («КБГУ», г. Нальчик), последующей обработки результатов с использованием современных компьютерных технологий; использованием комплекса современных физико-химических методов исследования состава, структуры полученных материалов в электрохимических процессах; согласованности полученных экспериментальных результатов с данными приведёнными в литературе, в данной области исследований.

Апробация работы.

Результаты диссертации были представлены на XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург 2023г.); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2024» (г. Минск, Республика Беларусь, 2024 г.); 3-ей Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященной памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024), г. Москва; Третьей Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (п. Эльбрус 2024г.); XXII-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (п. Сириус 2024г.); конференции «Лунинские чтения», Химический факультет МГУ (г. Москва, 2025г.).

Публикации.

По результатам работы опубликованы 11 работ, в том числе: 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ (1 статья Q1 WoS, Scopus; 1 статья Q2 WoS, Scopus; 1 статья Q4 Scopus) и 7 тезисов докладов на научных конференциях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ведении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности полученных результатов, сведения об апробации научной работы, приведена информация о личном вкладе автора и структуре диссертационного исследования.

В первой главе приведена методика проведения экспериментов и методы исследования электродных реакций, описана конструкция высокотемпературной электрохимической ячейки, а также способы подготовки исходных реактивов. Подробно описаны методы анализа и диагностики синтезированных продуктов.

Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения использовали серебряный электрод – AgCl (2,5 моль. %) в фоновом электролите, помещенный в трубку из оксида циркония (стабилизированного оксидом церия). Катодом служила вольфрамовая проволока диаметром 1,0 мм. Подготовка и сборка ячейки осуществлялись в перчаточном боксе mBraun Labstar 25 (Германия) в атмосфере очищенного аргона. Циклические и квадратно-волновые вольтамперограммы, хронопотенциограммы разомкнутой цепи получены с использованием Autolab PGSTAT 30 фирмы Ecochemie (Нидерланды), оснащенного интерфейсом IF – 030.

Фазовый и элементный состав, микроструктуру катодных осадков определяли рентгеновским дифрактометром D2 PHAZER (Bruker, Германия), рентгенофлуоресцентным спектрометром Спектроскан MAKS GV (фирма Спектрон, Санкт – Петербург), сканирующим электронным микроскопом Vega 3 LMH (TESKAN, Чехия) с системой для рентгеновского микроанализа X–Max (Oxford Instruments, Великобритания). В качестве фоновых электролитов были выбраны эвтектические расплавы KCl (24,5 мол.%) – NaCl (30,0 мол.%) – CsCl (45,5 мол.%) и KCl (55 мол.%),)- KF (45 мол.%), а также эквимольный расплав KCl-NaCl. Для их приготовления использовали KCl, NaCl, CsCl, KF·HF марки ос.ч. В качестве источника ионов диспрозия, никеля, кобальта и железа использовали ультрасухие соли марки ос.ч. $DyCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$ компании «Химкрафт» (Россия, Калининград).

Электровосстановление ионов диспрозия в эвтектическом KCl – NaCl – CsCl (823 K) и эквимольном KCl-NaCl (973 K) расплавах.

На циклических вольтамперограммах эвтектического KCl – NaCl – CsCl и эквимольного KCl – NaCl расплавов, содержащих $DyCl_3$ (рис.1), наблюдаются волны восстановления ионов диспрозия.

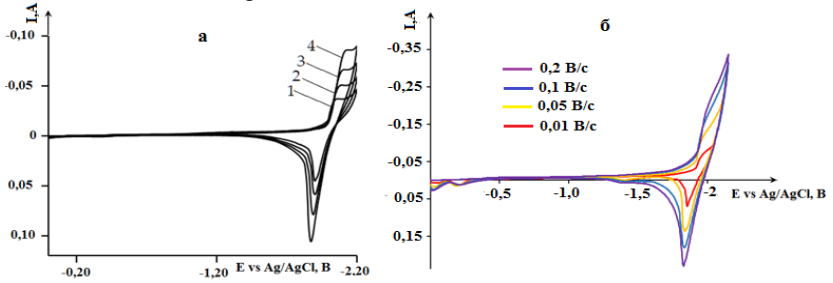


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электровосстановления ионов Dy^{3+} на вольфрамовом электроде: а) в расплаве KCl – NaCl – CsCl – $DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) при различных скоростях поляризации, В/с: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; $S_{катода}$ = 0,54 см^2, T = 823 K; б) в расплаве KCl – NaCl – $DyCl_3$ ($6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), T = 973 K, $S_{катода}$ = 0,64 см^2.

Для выяснения характера процесса электровосстановления ионов Dy^{3+} были проанализированы вольтамперные зависимости по общеизвестным диагностическим критериям (таблица 1).

Таблица 1. Значение параметров электровосстановления ионов Dy^{3+} в расплаве KCl – NaCl – CsCl – $DyCl_3$ ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3), T = 823 K.

v, В/с	I_p, А/см^2	$I_p/v^{1/2}$, мА·с$^{1/2}$/см^{2}В$^{1/2}$	$E_p^к$, В	$E_{p/2}^к$, В	ΔE, В	n, (αn_α)
0,01	0,074	0,744	-2,221	-2,167	0,054	2,9
0,02	0,104	0,738	-2,262	-2,210	0,052	3,0
0,05	0,163	0,729	-2,274	-2,221	0,053	2,9
0,1	0,223	0,707	-2,295	-2,242	0,053	2,9
0,2	0,292	0,654	-2,304	-2,241	0,063	2,5
0,5	0,442	0,626	-2,292	-2,220	0,072	2,2
1,0	0,602	0,602	-2,378	-2,294	0,084	1,8

Так значение I_p электровосстановления ионов Dy^{3+} прямо пропорционально увеличивается с повышением $v^{1/2}$ до скоростей поляризации 0,1 В/с и экстраполируется в начало координат. Такой характер зависимости I_p от $v^{1/2}$ свидетельствует о диффузионном контроле и обратимом характере электровосстановления ионов Dy^{3+}. При v > 0,1 В/с нарушается прямо пропорциональная зависимость I_p с ростом $v^{1/2}$, что свидетельствует о переходе к квазиобратимому характеру электровосстановления ионов Dy^{3+}.

Из значений полуширин пика волн восстановления ионов Dy^{3+} как в расплаве KCl – NaCl – CsCl, так и в расплаве KCl – NaCl по уравнению $\Delta E = E_p - E_{p/2} = 2{,}2RT/nF$ (1) рассчитаны значения числа электронов, переносимых в электродном процессе (n = 3,0±0,1).

По уравнению (2), рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Dy^{3+} ($0{,}4 \cdot 10^{-5}$ см^2/с) в расплаве KCl – NaCl – CsCl при 823 К.

$$I_p/V^{1/2}=0.6105(nF)^{3/2}(RT)^{1/2}CD^{1/2} \qquad (2)$$

Наличие только одного пика на квадратно – волновой вольтамперограмме, расплавов KCl – NaCl – CsCl (рис 2а) и KCl – NaCl (рис 2б), содержащих $DyCl_3$, свидетельствует о том, что электровосстановление ионов Dy^{3+} протекает в одну стадию с переносом трех электронов.

Хронопотенциограммы разомкнутой цепи (рис. 3) показывают наличие задержки потенциала в расплаве KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$ -(2.098÷2.130) В (3а) и KCl–NaCl–$DyCl_3$ -(2,00÷2,015) В (3б) различной длительности, соответствующие равновесному электродному потенциалу Dy^{3+}/Dy^0.

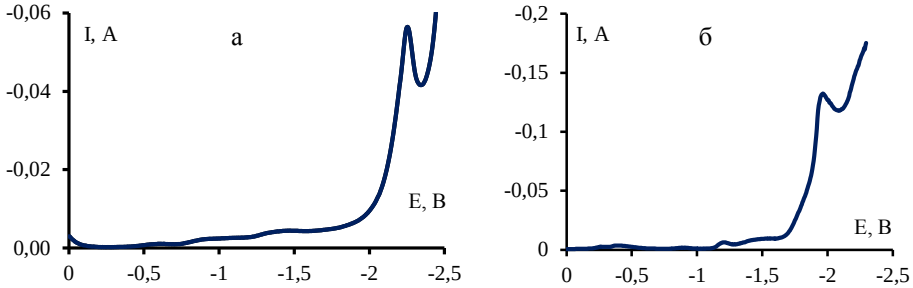


Рис. 2. Квадратно–волновая вольтамперометрия, снятая на вольфрамовом электроде расплава а) KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$ ($3.0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), T = 823 K, ω = 25 Гц, $S_{катода}$ = 0,54 см^2; б) NaCl–KCl–$DyCl_3$ ($6,0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), ω = 20 Гц, T= 973 K, $S_{катода}$ = 0,48 см^2.

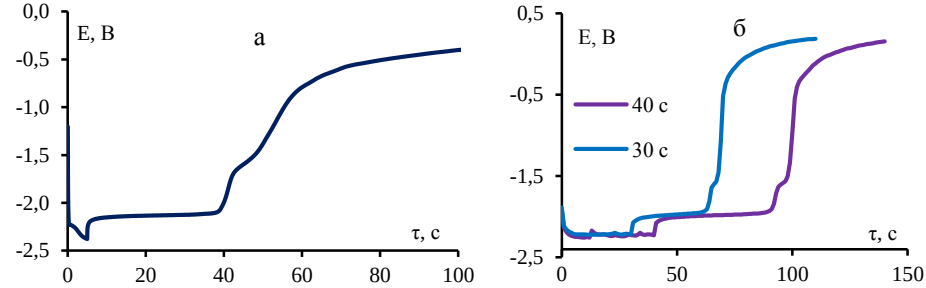


Рис. 3. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде а) расплава KCl–NaCl–CsCl– $DyCl_3$($3,0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), t = 5 с, I = 0,2 А, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,54 см^2; б) расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$($6,0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), t = 30с, 40с, I = 0,2 А, T = 973 K, $S_{катода}$ = 0,48 см^2.

Электровосстановление ионов металлов триады железа в эвтектическом KCl – NaCl – CsCl (823 K) и эквимольном KCl-NaCl (973 K) расплавах.

На вольтамперограммах эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl, содержащего ионы Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} (рис. 4а), в области потенциалов -(0,1÷0,2) В, -(0,3÷0,4) В, -(0,55÷0,6) В наблюдаются волны восстановления ионов никеля, кобальта и железа соответственно. Электровосстановление в одну стадию подтверждают квадратно-волновые вольтамперограммы (рис. 4б).

Значение I_p электровосстановления этих ионов прямо пропорционально увеличивается с повышением $v^{1/2}$ до скоростей 0,2 В/с и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффузионном контроле и обратимом характере электровосстановления. При v > 0,2 В/с нарушается прямо пропорциональная

зависимость I_p с ростом $v^{1/2}$, что свидетельствует о переходе к квазиобратимому характеру электровосстановления ионов. Из значений полуширин пика волн восстановления ионов Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} в расплаве KCl – NaCl – CsCl, для циклических вольтамперограмм, по уравнению

$$\Delta E = E_p - E_{p/2} = 0{,}77RT/nF \quad (3)$$

и из ширины пиков на половине их высот квадратно-волновых вольтамперограмм по уравнению

$$\Delta E_{1/2} = \frac{3{,}53\ RT}{nF} \quad (4)$$

рассчитаны значения числа электронов, переносимых в электродном процессе при электровосстановлении ионов никеля (n = 2,05±0,05), кобальта (n = 2,05±0,05), железа (n = 3,0±0,05). По уравнению (2), были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Ni^{2+}(3,0±0,1·10^{-5}см^2/с), Co^{2+}(2,5±0,1·10^{-5}см^2/с), Fe^{3+}(1,6±0,1·10^{-5}см^2/с) в расплаве KCl – NaCl – CsCl при 823 К.

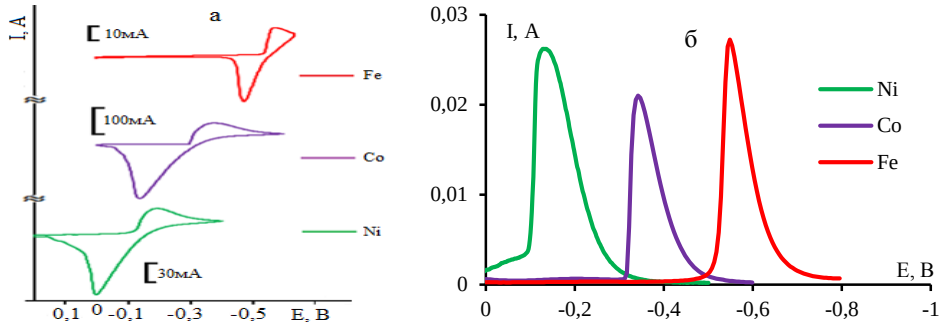


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (а) расплава KCl-NaCl-CsCl, содержащего хлориды металлов триады железа, C ($FeCl_3$) = 1,0·10^{-4} мол. %, $S_{эл.}$ = 0,26 см^2; C ($CoCl_2$) = 0,5 · 10^{-4} мол. %, $S_{эл.}$ = 0,4 см^2; C ($NiCl_2$) = 0,5·10^{-4} мол. %, $S_{эл.}$ = 0,36 см^2., T = 823 K; (б) Квадратно-волновые вольтамперограммы электровосстановления ионов Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}., C($NiCl_2$) = 1,0·10^{-4} моль/см^3, C($CoCl_2$) = 0,5·10^{-4} моль/см^3, C($FeCl_3$) = 1,0·10^{-4} моль/см^3, ω = 25 Гц, $S_{катода}$= 0,26 см^2.

Во второй главе приведены результаты исследования совместного электровосстановления ионов диспрозия и ионов металлов триады железа в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl и эквимольном KCl-NaCl расплавах.

При совместном содержании ионов диспрозия и никеля в расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К, на вольтамперограммах наблюдается ряд волн (рис 5а): ионов Ni^{2+} (волна А) при потенциалах –(0,1÷0,25) В, ионов Dy^{3+} (волна Д) при потенциалах – (2,175÷2,250) В. Помимо них имеются еще три волны восстановления: волна Г при потенциалах –(2,05÷2,1) В, волна В при потенциалах –(1,9÷1,95) В, волна Б при

потенциалах –(1,68÷1,77) В. В расплаве NaCl-KCl при 973 К (рис. 5б) на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов Ni^{2+} (волна А) при потенциалах –(0,22÷0,28) В, а также ионов Dy^{3+} (волна Д) при потенциалах –(2,175÷2,250) В. Помимо них имеются еще две волны восстановления: волна В при потенциалах –(2,05÷2,1) В и волна Б при потенциалах –(1,9÷1,95) В.

Появление волн Б, В, Г на вольтамперных зависимостях мы связываем с восстановлением ионов диспрозия с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлическом никеле с образованием интерметаллических фаз диспрозия и никеля, различного состава Dy_xNi_y

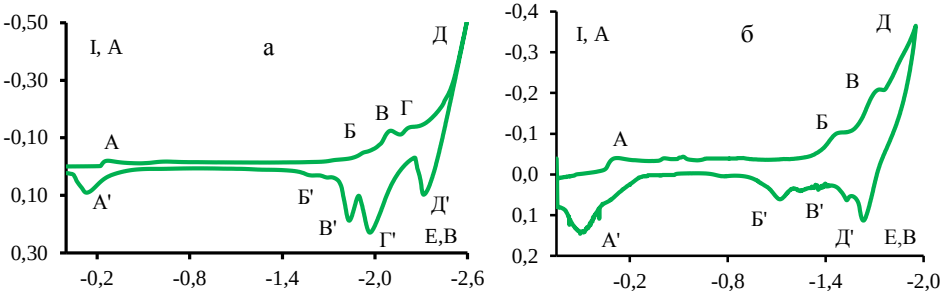


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Ni^{2+} на вольфрамовом электроде: а) расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащнго $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $NiCl_2$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, v = 0,2 В/с, T = 823 К, $S_{катода}$ = 0,54 см^2; б) расплава KCl–NaCl, содержащего $DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/ см^3 и $NiCl_2$ ($5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3), v = 0,2 В/с, T = 973 К, $S_{катода}$ = 0,4 см^2.

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рис 6) при выключении тока, помимо задержки потенциала растворения металлического диспрозия –(2,063 ± 0,02) В, наблюдаются еще четыре задержи потенциала, находящиеся в более положительной области, чем равновесный потенциал Dy^{3+}/Dy^0.

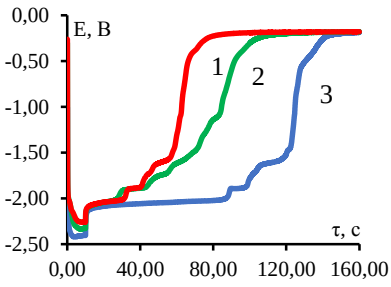


Рис. 6. Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl – NaCl – CsCl – $DyCl_3$ – $NiCl_2$ при 823 К; I, А: 1 – 0,1; 2 – 0,15; 3 – 0,2, t = 10 с, C ($DyCl_3$) = $5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C ($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, $S_{катода}$ = 0,54 см^2.

Первая задержка -1,854 В, вторая задержка -1,733 В, третья задержка -1,612 В и четвертая задержка –(0,30÷0,25) В. Первые три задержки потенциала соответствуют растворению интерметаллических фаз Dy_xNi_y

различного состава, при этом, чем положительнее потенциал задержки, тем больше состав фазы интерметаллида обогащается никелем.

С увеличением плотности тока длительность плато потенциала существенно увеличивается и наблюдается четкое их разделение. До плотности тока 0,1 А/см^2 образуются фазы интерметаллидов, а фаза свободного диспрозия в катодном осадке отсутствует.

Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl – NaCl – CsCl – $NiCl_2$ – $DyCl_3$ четко показывает наличие трех стадий в суммарном процессе совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами никеля (рис.7).

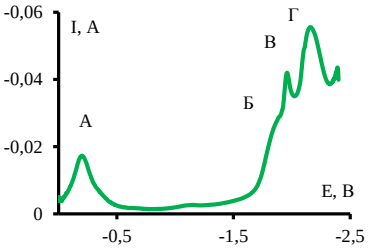


Рис. 7. Квадратно-волновая вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Ni^{2+} на вольфрамовом электроде в расплаве KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$ ($5{,}0\cdot10^{-4}$моль/см^3)–$NiCl_2$ ($0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3), T= 823 K, ω = 25 Гц, $S_{катода}$ = 0.54 см^2.

При совместном содержании ионов диспрозия и кобальта как в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 K (рис 8а), так и в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973 K (рис 8б) на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов кобальта (волна А) при потенциалах – (0,3÷0,4) В, и еще несколько волн восстановления – волна Б при потенциалах – (1,6÷1,8) В, волна В при потенциалах – (1,8÷2,0) В, волна Г при потенциалах – (2,0÷2,2) В.

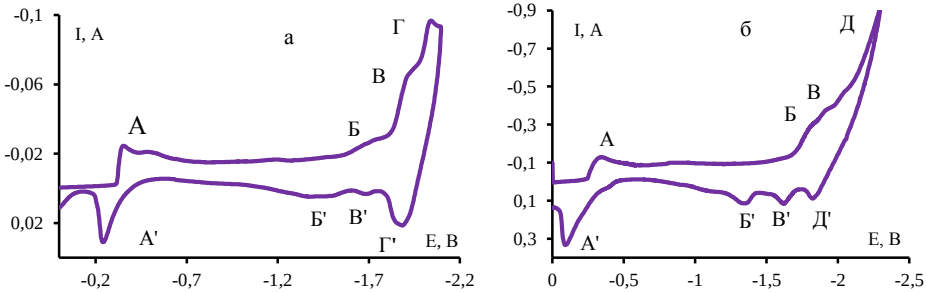


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов Co^{2+} и Dy^{3+} на вольфрамовом электроде, v = 0,2 В/с, а) в расплаве KCl-NaCl-CsCl-$CoCl_2$($5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3) - $DyCl_3$($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2; б) в расплаве KCl–NaCl–$DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$моль/см^3) – $CoCl_2$ ($0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3); T = 973 K; $S_{катода}$ = 1,5 см^2.

Волна Г соответствует потенциалу выделения чистого металлического диспрозия. Появление волн Б и В мы связываем с восстановлением ионов диспрозия

с определенной деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлическом кобальте (волна А). На этих волнах происходит совместное электровосстановление ионов Dy^{3+} и Co^{2+} и образование интерметаллических фаз Dy_xCo_y.

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рисунок 9) наблюдается ряд задержек потенциала, первая задержка потенциала, соответствующая потенциалу растворения металлического диспрозия –(2,16±0,02) В. Вторая задержка –(1,86±0,03) В, третья задержка –(1,6 ± 0,01) В, четвертая задержка –(1,55±0,05) В, пятая задержка –(1,3±0,12) В.

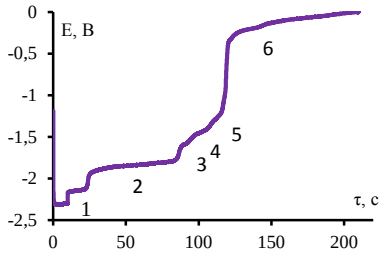


Рис. 9. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3 $CoCl_2$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ при 823 K, I = 0,3 A, $S_{катода}$ = 0,4 см^2.

При совместном содержании ионов диспрозия и железа в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 K (рис. 10а) также наблюдается волна восстановления ионов железа (волна А) при потенциалах –(0,6÷0,65) В, еще несколько волн восстановления – волна Б при потенциалах –(1,75÷1,8) В, волна В при потенциалах –(1,8÷1,9) В, волна Г при потенциалах –(1,9÷1,95) В, волна Д при потенциалах –(1,95÷2,05) В, волна Е при потенциалах –(2,05÷2,1) В. Волна Е соответствует потенциалу выделения металлического диспрозия. Появление волн Б, В, Г, Д на вольтамперной зависимости мы связываем с восстановлением ионов Dy^{3+} с деполяризацией, обусловленной образованием интерметаллических фаз Dy_xFe_y на предварительно выделившимся на вольфрамовом электроде металлическом железе.

На катодной ветви вольтамперной зависимости расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$–$FeCl_3$ не наблюдается четкой волны восстановления Dy^{3+} с выделением волн, связанных с образованием интерметаллических фаз диспрозия и железа (рис. 10б), как это имело место в случае эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl. Однако, на анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдаются четыре волны, связанные с растворением металлического железа (А′) и диспрозия (Г′) и волны растворения интерметаллических фаз диспрозия и железа (Б′ и В′).

Квадратно–волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $FeCl_3$ и $DyCl_3$, также четко показывает наличие четырех стадий в суммарном процессе совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Fe^{3+} (Рис. 11)

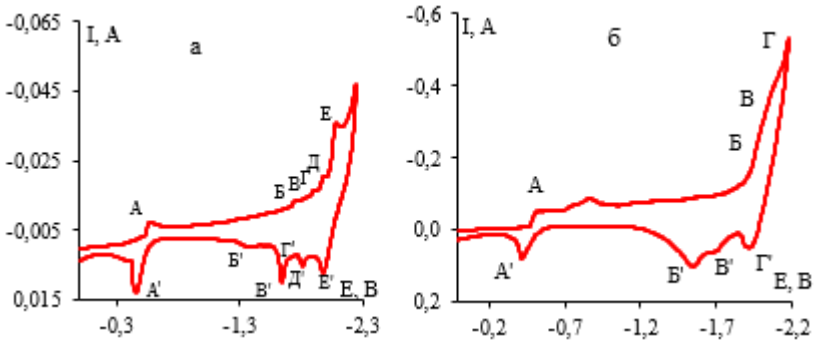


Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов Fe^{3+} и Dy^{3+} на вольфрамовом электроде, v = 0,2 В/с: а) в расплаве KCl-NaCl-CsCl, содержащем $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,26 см^2; б) в расплаве KCl–NaCl, содержащем $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см$_3$ $DyCl_3$ и $1{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$, T = 973 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2.

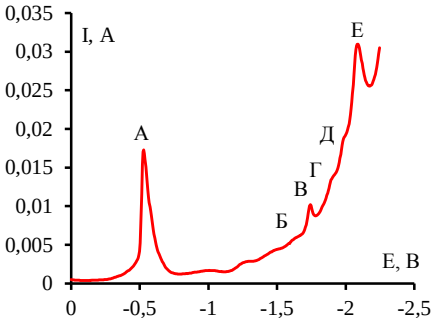


Рис 11. Квадратно–волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, на вольфрамовом электроде, ω = 20 Гц, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,26 см^2.

В третьей главе представлены результаты по реализации высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллических соединений диспрозия с ионами металлов триады железа.

Потенциалы выделения металлов триады железа и диспрозия на инертном вольфрамовом электроде в расплавах KCl – NaCl – CsCl – $DyCl_3$ – $MeCl_x$ и KCl – NaCl – $DyCl_3$ – $MeCl_x$ различаются примерно на 1,5 В. Поэтому электрохимический синтез интерметаллидов диспрозия с металлами триады железа возможен в кинетическом режиме. В кинетическом режиме синтеза состав катодного осадка зависит от состава электролита, плотности тока, потенциала электролиза. При плотностях тока электролиза меньше предельного диффузионного тока электровосстановления ионов никеля, кобальта, железа или при потенциалах положительнее -1,2 В происходит электровыделение металлического никеля, кобальта, железа. При потенциалах отрицательнее -1,5 В и плотностях тока выше предельного диффузионного тока

электровосстановление ионов металлов триады железа, за счет деполяризации электровосстановления ионов Dy^{3+} на предварительно выделившихся на вольфрамовом электроде металлическом никеле, кобальте, железе, или на никелевом электроде, образуются интерметаллические соединения Dy_xMe_y в результате реакционной диффузии атомов диспрозия в структуру металлов триады железа. При этом первым образуется фаза с большим содержанием металла триады железа $DyMe_5$, ввиду того, что свободная энергия Гиббса образования этой фазы имеет наименьшее значение.

$$Dy^{3+} + 5Me + 3e^- = DyMe_5 \qquad (5)$$

По мере увеличения потенциала электролиза в катодной области или плотности тока электролиза парциальный ток выделения металлического диспрозия увеличивается, и в катодном осадке появляются фазы интерметаллидов с большим содержанием редкоземельного металла.

$$7/3DyMe_5 + Dy + 3e^- = 5/3Dy_2Me_7 \qquad (6)$$

$$3Dy_2Me_7 + Dy + 3e^- = 7DyMe_3 \qquad (7)$$

$$2DyMe_3 + Dy + 3e^- = 3DyMe_2 \qquad (8)$$

Количество наблюдаемых плато на хронопотенциограмме разомкнутой цепи меньше, чем количество фаз на диаграмме состояния Dy–Ni. Реакции образования некоторых фаз являются кинетически заторможенными, и поэтому плато потенциалов, соответствующих образованию этих сплавов, четко не наблюдаются.

Если потенциал наблюдаемых плато измерить относительно электродного потенциала Dy^{3+}/Dy, то полученные значения соответствует ЭДС каждого двухфазного сосуществующего состояния ($DyNi_2/DyNi_3$), ($DyNi_3/Dy_2Ni_7$), ($Dy_2Ni_7/DyNi_5$) и ($DyNi_5$/Ni). Из значений ЭДС (E, В vs Dy^{3+}/Dy) рассчитаны относительные парциальные мольные величины энергии Гиббса и активности Dy в интерметаллических соединениях Dy_xNi_y (таблица 2).

Таблица 2. Термодинамические свойства диспрозия для интерметаллических соединений Dy_xNi_y в двухфазных сосуществующих состояниях при 823 K.

Фазовые равновесия двухфазных сосуществующих состояний	E (V, vs Dy^{3+}/Dy)	$\Delta\bar{G}_{Dy}$ (кДж/моль)	a_{Dy}
$DyNi_2/DyNi_3$	0,243 ± 0,01	– 70,35 ± 2,9	$(3,43 \pm 0,14)\cdot 10^{-5}$
$DyNi_3/Dy_2Ni_7$	0,417 ± 0,01	–120,72 ± 2,9	$(2,18 \pm 0,05)\cdot 10^{-8}$
$Dy_2Ni_7/DyNi_5$	0,523 ± 0,012	–151,4 ± 3,4	$(2,47 \pm 0,06)\cdot 10^{-10}$
$DyNi_5$/Ni	0,712 ± 0,019	–206,12 ± 5,5	$(8,3 \pm 0,22)\cdot 10^{-14}$

Потенциостатическим электролизом расплава KCl – NaCl – CsCl – $DyCl_3$– $MeCl_x$ при потенциалах -1,7 В, -1,9 В, -2,1 В на вольфрамовом и никелевом

электродах при 823÷973 К осуществлен электрохимический синтез интерметаллидов Dy_xMe_y. Анализы РФА и СЭМ-ЭДА катодных осадков показывают образование фаз $DyMe_5$, $DyMe_3$, $DyMe_2$ соответственно. Установлено, что чем отрицательнее потенциал электролиза, тем больше в катодном осадке содержатся фазы интерметаллида с большим содержанием диспрозия (рис. 12,13).

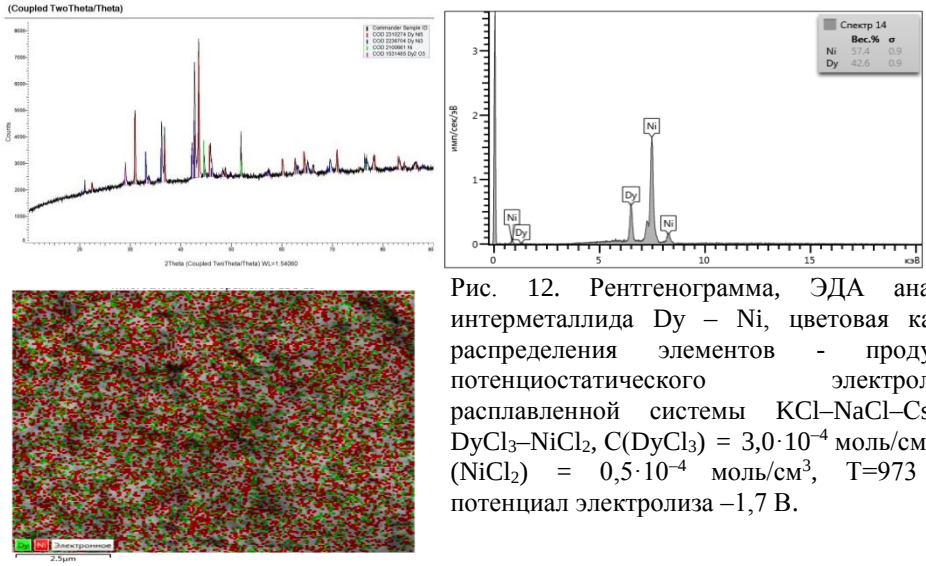


Рис. 12. Рентгенограмма, ЭДА анализ интерметаллида Dy – Ni, цветовая карта распределения элементов - продукта потенциостатического электролиза расплавленной системы KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C ($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, T=973 К, потенциал электролиза –1,7 В.

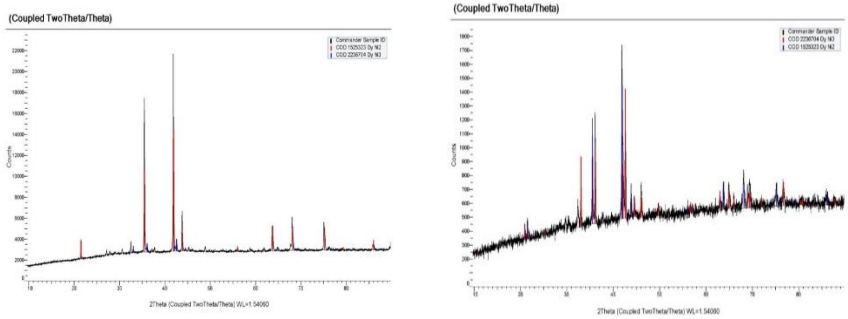


Рис. 13. Рентгенограмма продукта потенциостатического электролиза расплавленной системы KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$. C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, T= 973К, потенциал электролиза: (а) –1,9 В; (б) –2,1 В.

Рентгенофазовый анализ показал, что катодный осадок, полученный потенциостатическим электролизом расплава KCl-NaCl-$DyCl_3$-$CoCl_2$ при

потенциалах –1,7 В продолжительностью 5 часов, состоит преимущественно из фазы металлического кобальта и небольших количеств фазы интерметаллида $DyCo_5$.

По данным рентгенофазового анализа, продукт электролиза расплава KCl-NaCl-$DyCl_3$-$FeCl_3$ на вольфрамовом катоде состоял из фазы металлического железа и интерметаллида $DyFe_5$.

Четвертая глава посвящена исследованию процесса совместного электровосстановления ионов диспрозия, бора и кремния в галогенидном расплаве KF-KCl при 973 K.

В расплаве KF-KCl-$DyCl_3$ (рис. 14) волна, связанная с электровосстановлением ионов диспрозия, не наблюдается. Это указывает на то, что ионы Dy^{3+} восстанавливаются в той же области потенциалов, что и ионы K^+.

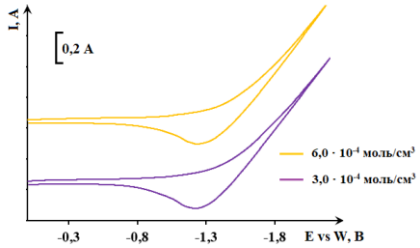


Рис. 14. Циклические вольтамперограммы расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ и $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ $DyCl_3$, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,54 см^2.

Добавление фторборат-иона в расплав KCl-KF приводит к появлению на вольтамперограммах двух волн восстановления в области потенциалов –(0,65÷1,1) В. При увеличении концентрации KBF_4 и скорости поляризации эти волны сливаются в одну волну, растянутую по оси потенциалов (рис.15). Эти данные могут свидетельствовать о стадийном процессе электровосстановления BF_4^- в расплаве KF-KCl при 823 К или электровосстановлении двух различных электрохимически активных частиц $BF_{4-x}Cl_x^-$ и BF_4^-. На хронопотенциограммах разомкнутой цепи наблюдается задержка потенциала растворения бора в области потенциалов, соответствующих волнам анодной ветви циклической вольтамперограммы.

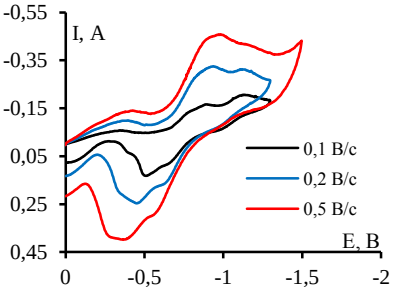


Рис. 15. Циклические вольтамперограммы расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ KBF_4, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,54 см^2.

При совместном содержании ионов диспрозия и фторборат-ионов в расплаве KCl-KF на катодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдаются несколько волн: волна А при потенциалах –(0,65÷0,8) В, волна Б –(1,5÷1,6) В, волна В при потенциалах –(1,65÷1,75) В, волна Г при потенциалах отрицательнее -1,75 В. А на анодной ветви циклической

вольтамперограммы соответствующие волны окисления продуктов волн катодной ветви А′, А″, Б′, В′, Г′. (рис. 16). При потенциалах волны А происходит электровосстановление ионов BF_4^- с электровыделением элементарного бора, а при потенциалах волн Б и В имеет место деполяризация электровосстановления ионов диспрозия в хлоридно-фторидном расплаве на предварительно выделившемся на вольфрамовом катоде боре с образованием боридных фаз диспрозия.

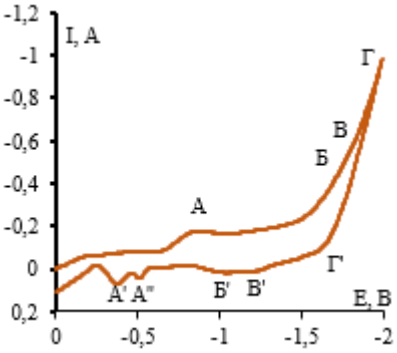


Рис 16. Циклические вольтамперограммы расплава KF-KCl, содержащего $9{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ KBF_4, $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ $DyCl_3$, катод – W, электрод сравнения – W, v = 0,2 В/с, T = 973 K, S = 0,45 см^2.

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рис 17.) наблюдается первая задержка потенциала в области –(0,4÷0,35) В, связанная с растворением бора, и вторая задержка потенциала в области –(1,2÷1,1) В, длительность которой возрастает с увеличением тока поляризации. Данную задержку потенциала мы связываем с растворением выделившейся фазы борида диспрозия. Задержка потенциала в области –(1,575÷1,450) В, которая наблюдается при высоких плотностях тока (выше 10 А/см^2), связана с растворением выделившейся металлической фазы диспрозия.

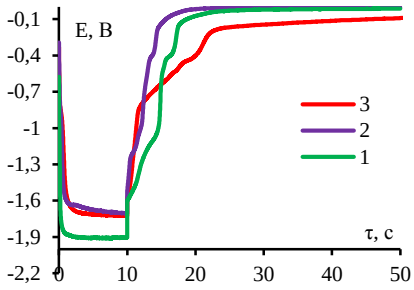


Рис. 17. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи расплава KF-KCl, содержащего $9{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ KBF_4 (кривые 1,2,3), и $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ $DyCl_3$ (кривые 1,2), катод – W, электрод сравнения – W, t = 10 с, I: кривая 1 = 1,0 А, кривые 2,3 = 0,5 А, T = 973 K, S = 0,45 см^2.

Продукт потенциостатического электролиза при потенциале -2,0 В расплава KF-KCl-$DyCl_3$ ($5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3) - KBF_4 ($3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3), по результатам рентгенофазового анализа, представляет собой фазу DyB_4 (рис. 18).

На циклических вольтамперных зависимостях хлоридно-фторидного расплава KF-KCl-K_2SiF_6 на вольфрамовом (рис 19 а) и серебряном (рис 19 б) электродах наблюдается волна электровосстановления фторсиликат-иона SiF_6^{2-} в области потенциалов –(0,8÷0,9) В. Растягивание волны восстановления иона SiF_6^{2-} по оси

потенциала с увеличением скорости поляризации, а также увеличение значения ширины пика на половине его высоты квадратно-волновой вольтамперограммы свидетельствует о замедленности стадии переноса заряда и необратимом характере электровосстановления ионов SiF_6^{2-}.

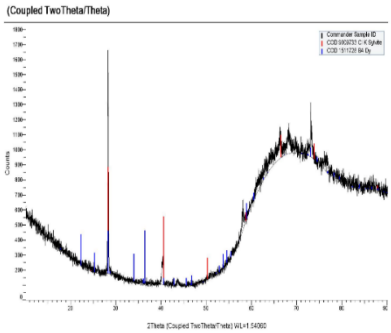


Рис 18. Дифрактограмма продукта потенциостатического электролиза расплава KCl – KBF_4($3{,}0\cdot10^{-4}$) – $DyCl_3$($5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³) при –2,0 В, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K.

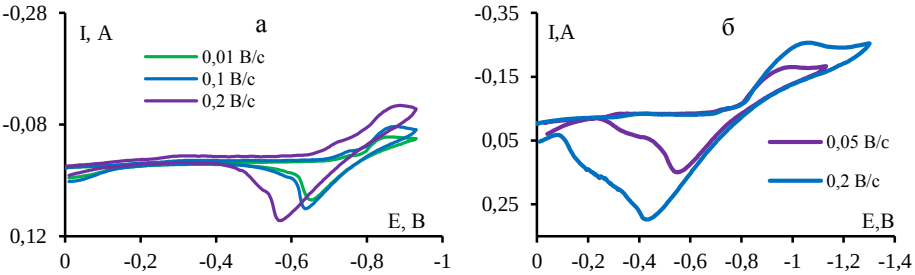


Рис. 19. Циклические вольтамперограммы расплава KCl-KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ K_2SiF_6, снятые на вольфрамовом катоде (а) и серебряном катоде (б) при различных скоростях поляризации, T = 973 K, S = 0,45 см², катод – W (а), Ag (б).

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи наблюдается только одна задержка потенциала в области –(0,8±0,03) В, связанная с растворением элементарного кремния и совпадающая с потенциалом пика на анодной ветви циклической вольтамперограммы. (рис. 20.).

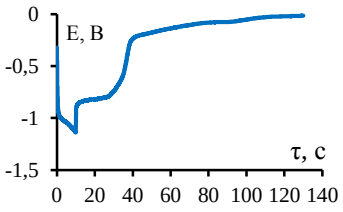


Рис 20. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ K_2SiF_6, I = 0,15 А, t = 10с, T =973 K, катод – Ag, S = 0,45 см².

При совместном содержании в расплаве KF-KCl трихлорида диспрозия и фторсиликата калия на вольтамперных зависимостях как на вольфрамовом (рис. 21 а), так и на серебряном

(рис. 21 б) электродах наблюдается волна восстановления ионов SiF_6^{2-} (волна А) в области потенциалов –(0,7±1,1) В, волна Б в области потенциалов –(1,5±1,7) В и волна В в области потенциалов отрицательнее -1,8 В. На анодной ветви также наблюдаются волны А′, Б′, В′ соответствующие окислению продуктов волн катодной ветви циклической вольтамперограммы.

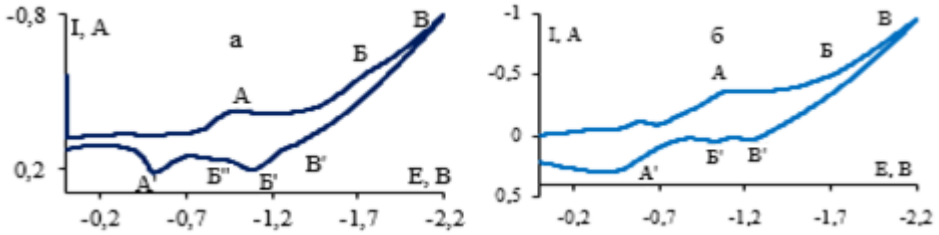


Рис 21. Циклическая вольтамперограмма расплава KF-KCl, содержащего $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, снятая на вольфрамовом катоде (а) и серебряном катоде (б), электрод сравнения – W, T =973 K, S (а) = 0,64 см^2, (б) = 0,45 см^2.

На рисунке 22 изображена квадратно–волновая вольтамперограмма расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6. На ней также наблюдается четкий пик электровосстановления ионов кремния в той же области потенциалов, что и на циклической вольтамперограмме.

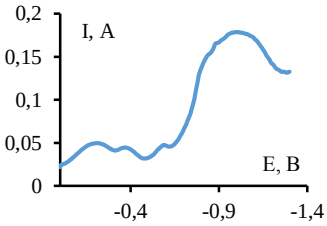


Рис. 22. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, ω = 25 Гц, катод – Ag, T = 973 K, S = 0,45 см^2.

На хронопотенциограммах разомкнутой (рис. 23) цепи наблюдается ряд задержек потенциалов: первая задержка –(1,25±0,02) В, вторая задержка –(1,075±0,02) В, третья задержка –(0,725±0,02) В, четвертая задержка –(0,525±0,02) В.

Первая задержка (В′) связана с растворением металлического диспрозия, вторая и третья задержки (Б′, Б″) – с растворением фазы силицида диспрозия, четвертая задержка (А′) – с растворением кремния.

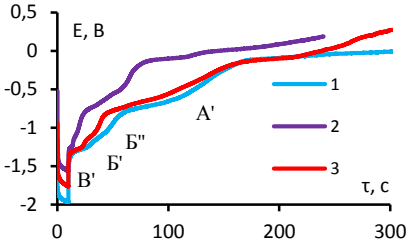


Рис. 23. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи расплава KCl–KF, содержащего $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, катод – W, I: (1 = 0,4 А, 2 = 0,2 А; 3 = 0,3 А;), t = 10с, Т =973 К. S = 0,45 см^2.

Продукт электролиза в гальваностатическом режиме при плотности тока 1,77 А/см^2 расплава KF-KCl-$DyCl_3$($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3)-K_2SiF_6 ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), по результатам рентгенофазового анализа, состоял из фазы $DySi_2$ и небольшого количества фазы свободного кремния (рис. 24).

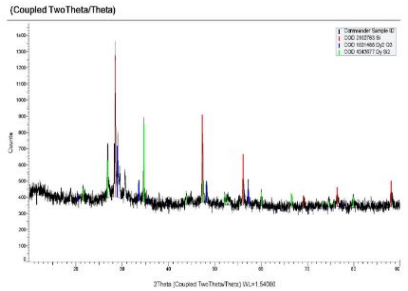


Рис. 24. Дифрактограмма продукта гальваностатического электролиза расплава KCl–KF, содержащего $3\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6 и $3\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, катод – W, Т = 973 К, плотность тока 1,77 А/см^2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи подтверждено, что электровосстановление ионов Dy^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl (823 К) и эквимольном KCl-NaCl (973 К) расплавах протекает обратимо в одну трехэлектронную стадию для ионов Dy^{3+}, Fe^{3+} и одну двухэлектронную стадию для ионов Ni^{2+}, Co^{2+} до скоростей поляризации 0,1 В/с. Увеличение скорости поляризации позволяет выявить замедленность стадии переноса заряда. Определены коэффициенты диффузии ионов Dy^{3+}($0{,}4\cdot10^{-5}$см^2/с), Ni^{2+}($3{,}0\pm0{,}1\cdot10^{-5}$см^2/с), Co^{2+}($2{,}5\pm0{,}1\cdot10^{-5}$см^2/с), Fe^{3+}($1{,}6\pm0{,}1\cdot10^{-5}$ см^2/с) в расплаве KCl – NaCl – CsCl при 823 К и величины условного стандартного электродного потенциала Dy^{3+}/Dy^0.

2. Установлено, что потенциалы выделения металлов триады железа и диспрозия в расплавах KCl-NaCl-CsCl и KCl-NaCl различаются примерно на 1,5 В. В присутствии ионов никеля, кобальта или железа в расплавах KCl-NaCl-CsCl и KCl-NaCl электровосстановление ионов диспрозия происходит при потенциалах примерно на 0,35 В положительнее, чем в их отсутствие. Причиной этого является восстановление ионов Dy^{3+} с деполяризацией на предварительно выделившихся на

вольфрамовом электроде металлах триады железа. Показано, что активность металлов триады железа в реакции взаимодействия с металлическим диспрозием уменьшается в ряду Ni > Co > Fe.

3. Установлено, что фазы интерметаллидов с большим содержанием металлов триады железа $DyMe_5$ (Me – Ni, Co, Fe) образуются при более положительных потенциалах, чем интерметаллиды с меньшим содержанием этих металлов, так как свободная энергия Гиббса образования этих фаз имеет наименьшее значение. По мере смещения потенциала в более отрицательную область или увеличения плотности тока электролиза, парциальный ток выделения диспрозия увеличивается, и в катодном осадке появляются фазы $DyMe_3$, $DyMe_2$.

4. Измерением потенциалов плато на хронопотенциограммах разомкнутой цепи относительно условного стандартного электродного потенциала Dy^{3+}/Dy^0 были получены значения ЭДС для каждой пары сосуществующих интерметаллидов. Из значений ЭДС рассчитаны относительные парциальные мольные величины энергии Гиббса и активности диспрозия в интерметаллических соединениях $DyNi_5$, Dy_2Ni_7, $DyNi_3$, $DyNi_2$.

5. Потенциостатическим электролизом расплавов KCl-NaCl-CsCl и KCl-NaCl, содержащих хлориды диспрозия и металлов триады железа, при различных потенциалах и температурах (823-973 К) реализован электрохимический синтез интерметаллидов Dy_xMe_y. Анализом РФА и СЭМ-ЭДА катодных осадков подтверждено образование интерметаллидов $DyMe_5$, $DyMe_3$, $DyMe_2$.

6. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи выявлены особенности электрохимического поведения ионов Dy^{3+}, BF_4^-, SiF_6^{2-} и их совместного электровосстановления в хлоридно-фторидном расплаве KF-KCl при 973 К: необратимый характер электровосстановления ионов бора и кремния; одностадийный характер электровосстановления ионов SiF_6^{2-} на серебряном электроде, значение потенциала кремниевого электрода из хронопотенциограмм разомкнутой цепи; возможность участия двух электрохимически активных частиц – борсодержащих комплексов $BF_{4-x}Cl_x$ и BF_4^- в электродном процессе, различие порядка в 1,0 В в потенциалах выделения диспрозия и бора (кремния).

7. Установлено, что при совместном содержании ионов Dy^{3+}, SiF_6^{2-}, (BF_4^-) в расплаве KF-KCl имеет место электровосстановление ионов Dy^{3+} на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде боре и кремнии с определенной деполяризацией и с последующим взаимодействием на атомарном уровне с образованием боридных и силицидных фаз диспрозия. Потенциостатическим (при - 2,0 В) и гальваностатическим (при плотности тока 1,0 А/см^2) электролизом расплавов KF-KCl-$DyCl_3$-KBF_4 и KF-KCl-$DyCl_3$-K_2SiF_6 реализован электрохимический синтез DyB_4 и $DySi_2$.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

В данной работе основное внимание было сосредоточено на изучении механизма совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами металлов

триады железа, бора и кремния в эвтектических KCl-NaCl-CsCl, KF-KCl и эквимольном KCl-NaCl расплавах, возможности реализации на их основе электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений диспрозия, аттестации состава полученных образцов.

Дальнейшее развитие направления настоящей диссертационной работы будет связано с исследованием начальных стадий зарождения и роста новых фаз интерметаллидов и тугоплавких соединений диспрозия, способа управления морфологией этих фаз. Кроме того, для создания технологии получения функциональных материалов на основе интерметаллидов и тугоплавких соединений диспрозия требуется поиск оптимальных условий и продолжительности электросинтеза, способов корректировки состава электролита для проведения длительного электролиза.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ БЫЛИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Научные статьи:

1. Kushkhov Kh.B., **Khotov A.A**., Ali Zh.Z., Kholkina A.S. Mechanism of Dy^{3+} and Nd^{3+} Ions Electrochemical Coreduction with Ni^{2+}, Co^{2+} , and Fe^{3+} Ions in Chloride Melts // Materials. 2021. № 14. P. 7440, https://doi.org/10.3390/ma14237440 (Q1),

2. Kushkhov Kh.B., Kholkina A.S., **Khotov A.A.,** Ali Zh. Z., Zhanikayeva Z. A., Kvashin V.A., Kovrov V.A., Mushnikova A.A. and Mirzayants D.P. Electrochemical Behavior of Dysprosium Ion and Its Co-Electroreduction with Nickel Ions in the Molten KCl-NaCl-CsCl Eutectic// Processes 2023, 11(10), 2818; https://doi.org/10.3390/pr11102818 *(*Q2*).*

3. Kushkhov Kh.B., **Khotov A.A**., Kholkina A.S, Khasanov V.V. and Dudarova D.G. Mechanism of the Combined Electroreduction of Dy^{3+} and Fe^{3+} Ions in the KCl–NaCl–CsCl Eutectic Melt at 823 K // Russian Metallurgy (Metally), V. 2024, No. 2. P. 239–246. DOI: 10.47928/1726-9946-2024-24-1-58-71, (Q4).

4. Кушхов Х.Б., **Хотов А.А.**, Кахтан А.М.Ф. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Co^{2+} в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К// Доклады Адыгской (Черкесской) международной академии наук. 2024. Т. 24, № 1. С. 58–71. DOI: https://doi.org/10.47928/1726-9946-2024-24-1-58-71, РИНЦ.

Материалы конференций:

1. Кушхов Х.Б., Холкина А.С., **Хотов А.А.**, Али Ж.З., Жаникаева З.А., Квашин В.А. Совместное электровосстановление ионов диспрозия и никеля на фоне эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl и электрохимический синтез интерметаллических соединений на их основе// сборник тезисов XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 2023 г, с 78-81.

2. Кушхов Х.Б., **Хотов А.А.**, Али, Ж.З. Кишева Ф.А., Холкина А.С. Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия, неодима и лантана с металлами триады железа в хлоридных расплавах // **С**борник тезисов 3-ей Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024), с. 111 – 112.

3. Кушхов Х.Б., **Хотов А.А.** Совместное электровосстановление ионов диспрозия и железа в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823К // Сборник тезисов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2024» г. Минск, Республика Беларусь, с 282-284.

4. **Хотов А.А.**, Кушхов Х.Б., Холкина А.С., Али Ж.З., Дзугулова Д.М. Совместное электровосстановление иона диспрозия с ионами кобальта и электрохимический синтез интерметаллидов на их основе в эвтектическом расплаве KCl – NaCl – CsCl // Сборник тезисов 3-ей Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», Эльбрус, 2024, с. 212-215.

5. **Хотов А.А**., Кушхов Х.Б. Получение покрытий интерметаллических фаз диспрозия и никеля на никелевом электроде в эвтектическом расплаве KCl – NaCl – CsCl при 823К // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2024, Сириус, с. 223.

6. Кушхов Х.Б., **Хотов А.А.**, Али Ж.З., Кишева Ф.А., Холкина А.С. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов и металлов триады железа в эвтектическом расплаве KCl – NaCl – CsCl// Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2024 г., Сириус, с. 123.

7. **Хотов А.А.**, Кушхов Х.Б. Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и никеля в хлоридных расплавах// Сборник тезисов конференции «Лунинские чтения» в честь 85-летия со дня рождения академика РАН и первого президента химического факультета МГУ Валерия Васильевича Лунина, Москва, 2025 г., с. 227-230.