Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

На правах рукописи

ХОТОВ АСТЕМИР АНДЗОРОВИЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Специальность 1.4.6. Электрохимия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук, профессор
Кушхов Хасби Билялович

Нальчик
2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 5

ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ KCl–NaCl–CsCl И ЭКВИМОЛЬНОМ KCl–NaCl РАСПЛАВАХ 11

1.1 Литературный обзор……..……..11

1.1.1 Состояние иона Dy^{3+} в хлоридных расплавах 11

1.1.2 Электрохимическое поведение ионов диспрозия 13

1.1.3 Электрохимическое поведение ионов металлов триады железа..... 14

1.2 Методы исследования и методика проведения электрохимических измерений……..15

1.2.1 Методы исследования электродных реакций 16

1.2.3 Высокотемпературная электрохимическая ячейка и электроды 27

1.3 Методы анализа и дигностики синтезированных образцов……..28

1.3.1 Сканирующая электронная микроскопия..... 28

1.3.2 Рентгенофазовый анализ 30

1.3.3 Рентгенофлюоресцентный анализ..... 33

1.4 Исследование электровосстановления ионов диспрозия в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl на вольфрамовом электроде……35

1.5 Исследование процесса электровосстановления ионов диспрозия в эквимольный смеси NaCl–KCl……..…..40

1.6 Исследование электровосстановления ионов металлов триады железа в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах..44

1.6.1 Исследование процесса электровосстановления ионов кобальта в эвтектическом расплаве KCl–NaCl– CsCl..... 44

1.6.2 Исследование процесса электровосстановления ионов железа в эвтектическом расплаве KCl–NaCl– CsCl..... 48

1.6.3 Исследование процесса электровосстановления ионов никеля в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl..... 53

1.6.4 Исследование процесса электровосстановления ионов металлов триады железа в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973K 56

1.7 Выводы к главе 1……..……59

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ KCl–NaCl–CsCl И ЭКВИМОЛЬНОМ KCl–NaCl РАСПЛАВАХ 60

2.1 Литературный обзор……....60

2.2 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами никеля в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах……..…….63

2.2.1 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами никеля в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973K 63
2.2.2 Изучение совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} с ионами Ni^{2+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K 65
2.2.3 Исследование совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Ni^{2+} на никелевом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823..70
2.3 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами кобальта в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах……73
2.3.1 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами кобальта в эквимольном KCl–NaCl расплаве 73
2.3.2 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами кобальта в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl расплаве..... 74
2.4 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами железа в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах…….....79
2.4.1 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами железа в эквимольном KCl–NaCl расплаве 79
2.4.2 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами железа в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl расплаве 80
2.5 Выводы к главе 2…….....83
ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ С МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ..... ..85
3.1 Литературный обзор……85
3.2 Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и никеля в хлоридных расплавах……..88
3.3 Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и кобальта в хлоридных расплавах……96
3.4 Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и железа в хлоридных расплавах……97
3.5 Выводы к главе 3……..…98
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ, БОРА И КРЕМНИЯ В ГАЛОГЕНИДНОМ РАСПЛАВЕ KF–KCl ПРИ 973 K..... 101
4.1 Литературный обзор……..……102
4.1.1 Электрохимическое поведение фторборат иона в хлоридных и хлоридно–фторидных расплавах 102
4.1.2 Электрохимическое поведение ионов кремния в галогенидных расплавах .. 105
4.2 Исследование процесса электровосстановления ионов бора в расплаве KF–KCl при 973 K.....108

4.3 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов бора и диспрозия в расплаве KF–KCl при 973 K.....113
4.4 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов кремния и диспрозия в расплаве KF–KCl при 973 K на вольфрамовом электроде….118
4.5 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов кремния и диспрозия в расплаве KF–KCl при 973 K на серебряном электроде.....122
4.6 Выводы к главе 4……126
Заключение..... 129
ЛИТЕРАТУРА 132

ВВЕДЕНИЕ

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, они 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), при этом трудно отделить целевой продукт от образующегося шлака. 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 электровосстановлении 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 обработке 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, приведенными 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 – тезисы докладов на научных конференциях.

ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ KCl–NaCl–CsCl И ЭКВИМОЛЬНОМ KCl–NaCl РАСПЛАВАХ

1.1 Литературный обзор

1.1.1 Состояние иона Dy^{3+} в хлоридных расплавах

Изучение электровосстановления ионов диспрозия и металлов триады железа (железо, кобальт, никель) в хлоридных расплавах представляет значительный интерес для науки и промышленности. Эти элементы широко применяются в высокотехнологичных отраслях, таких как производство магнитов, катализаторов и аккумуляторов. Хлоридные расплавы, благодаря своей высокой ионной проводимости и химической стабильности, являются перспективными электролитами для электрохимических процессов. Однако механизмы восстановления ионов диспрозия и металлов триады железа в таких системах остаются недостаточно изученными, что связано с их сложным электрохимическим поведением, включая различные степени окисления и образование промежуточных соединений.

Цель данного обзора – обобщить современные данные о состоянии вопросов электровосстановления ионов диспрозия и металлов триады железа в хлоридных расплавах, а также рассмотреть ключевые аспекты, такие, как влияние состава расплава и температуры на кинетику и механизмы электрохимических процессов. Результаты такого анализа помогут выявить пробелы в исследованиях и определить направления для дальнейших работ, что может способствовать созданию и развитию существующих и новых технологий в металлургии и материаловедении редкоземельных металлов.

Согласно данным, приведенным в работе [1], в эвтектическом расплаве LiCl–KCl металлический диспрозий постепенно взаимодействует с расплавом, формируя твердый бледно-фиолетовый осадок, который содержит ионы диспрозия в разных степенях окисления. Авторы работы [2] утверждают, что ион Dy^{3+} стабилен в расплаве LiCl–KCl, однако в исследованиях [3, 4] подчеркивается возможность

присутствия как ионов Dy^{3+}, так и Dy^{2+}. Существование ионов Dy^{2+} также подтверждается в [5], где описывается процесс, протекающий при погружении твердого металлического диспрозия в расплав LiCl–KCl–$DyCl_3$. Образование $DyCl_2$ происходит в соответствии с реакцией:

$$2DyCl_3 + Dy \leftrightarrow 3DyCl_2 \ (1);$$

Однако, дихлорид диспрозия в объеме расплава подвергается диспропорционированию, превращаясь в металлический диспрозий и трихлорид диспрозия. Шенг и его коллеги [6] связывают образование «металлического тумана» над расплавом именно с этой реакцией диспропорционирования $DyCl_2$. В то же время, в исследовании [7] высказывается предположение, что в расплаве стабильны ионы Dy^{3+}, а процесс электровосстановления протекает в одну трехэлектронную стадию, которая является обратимой.

На сегодняшний день отсутствует единая точка зрения относительно форм существования ионов диспрозия в хлоридных расплавах. В работах [2-7] отмечается, что ионы диспрозия могут присутствовать как в двухзарядной (Dy^{2+}), так и в трехзарядной (Dy^{3+}) формах, что приводит к возможности реализации одностадийного и двухстадийного механизмов электровосстановления.

В хлоридных расплавах, содержащих ионы Dy^{3+}, ярко выражен процесс комплексообразования. Так, в работе [8] показано, что ионы диспрозия в расплавленных хлоридных солях существуют в виде комплексных группировок $[DyCl_6]^{3-}$. Авторы, измерив электронные спектры поглощения трехвалентного диспрозия в эвтектиках LiCl–KCl, NaCl–2CsCl и смесях LiCl и CsCl, делают вывод, что характеристики поглощения ионов Dy^{3+} свидетельствуют о сохранении более высокой октаэдрической симметрии комплекса $[DyCl_6]^{3-}$ в эвтектике NaCl–2CsCl по сравнению с эвтектиками LiCl–KCl и 3LiCl–2CsCl. При этом симметрия комплекса искажается с повышением температуры. Добавление LiCl в CsCl в концентрации свыше 60% также приводит к искажению симметрии, что, вероятно, связано с изменением структуры расплава.

Авторами [9] изучены состав и поведение хлорида диспрозия (III) в тройной легкоплавкой эвтектике LiCl–KCl–CsCl методами электрохимии и спектроскопии,

в ней показано, что в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl хлорид диспрозия (III) образует шестикоординированные комплексные ионы $[DyCl_6]^{3-}$. При длительной выдержке (несколько часов) расплава LiCl–KCl–CsCl–$DyCl_3$ с повышенной концентрацией диспрозия наблюдается незначительное разложение хлорида диспрозия (III) до хлорида диспрозия (II), составляющее примерно 3 % за пять часов.

1.1.2 Электрохимическое поведение ионов диспрозия

Исследованию электрохимического поведения ионов Dy^{3+} в хлоридных расплавах посвящено весьма ограниченное число работ. Так, авторами [10] исследовано электровосстановление ионов диспрозия в расплаве эвтектики 3LiCl–2KCl. В данной работе показано, что на циклической вольтамперограмме в исследуемом «электрохимическом окне» фиксируется один катодный пик тока при потенциале –(3,19±0,11) В и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале –(2,95±0,11) В относительно серебряного электрода сравнения. Следовательно, процесс восстановления протекает по реакции: $Dy^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Dy$. Число электронов (n) реакции восстановления ионов Dy(III) авторы [10] определяли методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Полученное число электронов n равнялось 2,93±0,05. Также в работе утверждается, что увеличение скорости сканирования приводило к возрастанию необратимости катодного процесса.

Позже процесс электровосстановления ионов диспрозия в расплавленном CsCl изучен авторами [11]. В работе методами циклической, квадратно-волновой вольтамперометрии и потенциометрии при нулевом токе исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в расплавленном хлориде цезия в интервале температур 963-1063 K на инертном молибденовом и активном галлиевом электродах в атмосфере инертного газа. В ней авторы приходят к выводу, что в расплавленной смеси CsCl–$DyCl_3$, электровосстановление диспрозия на молибденовом инертном электроде при различных скоростях сканирования при 987 K, характеризуются наличием одного пика тока восстановления и соответствующего

ему пика тока окисления. Это указывает на то, что реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла протекает в одну стадию с возможным участием трех электронов. На квадратно-волновой вольтамперограмме фиксируется асимметричная катодная кривая Гауссовой формы с одним четко выраженным пиком тока. Число электронов реакции электрохимического восстановления, рассчитанное из ширины полупика катодной кривой, близко к трем (n = 2,89±0,05). Однако при использовании активного галлиевого электрода процесс электровыделения диспрозия протекает с деполяризацией и связан со сплавообразованием.

Исследованию процесса электровосстановления ионов диспрозия в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах посвящены работы [12, 13], однако, в данных работах исследования проведены только лишь методом циклической вольтамперометрии и с использованием квазиэлектрода сравнения (вольфрамовая проволока). Требуется развить данное исследование современными методами электрохимического анализа: квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи, а также с использованием стабильного серебряного электрода сравнения Ag/Ag^{+}.

1.1.3 Электрохимическое поведение ионов металлов триады железа

Изучению электровосстановления ионов Ni^{2+}, Co^{2+} и Fe^{3+} в ионных расплавах посвящено ограниченное число работ, так как эти процессы успешно реализуются из водных растворов. Хлоридные расплавы являются наиболее подходящей средой для получения порошков и покрытий металлов триады железа.

В публикациях [14-16] авторами проведен анализ закономерностей электрохимического восстановления кобальта в хлоридных расплавах NaCl–$CoCl_2$ и KCl–NaCl–$CoCl_2$. Ими установлен характер процесса электровосстановления ионов Co^{2+} и сделано заключение о диффузионном контроле электродного процесса и переносе двух электронов в одностадийном электрохимическом процессе.

Авторы работ [15] при помощи метода циклической вольтамперометрии исследовали расплавы KCl–NaCl–$FeCl_2$ ($CoCl_2$, $NiCl_2$) и KCl–NaCl–NaF (5 мол. %) –

$FeCl_2$ ($CoCl_2$, $NiCl_2$) при температуре 973K. Установлен характер процесса электровосстановления ионов металлов триады железа и сделано заключение о диффузионном контроле электродного процесса с участием ионов металлов триады железа. Согласно результатам исследований [15] в элементарном акте процессов электровосстановления ионов железа, кобальта, никеля, как в хлоридных, так и в хлоридно-фторидных расплавах участвуют два электрона.

Проведенный анализ научной литературы позволил систематизировать данные о состоянии и поведении ионов диспрозия и металлов триады железа в хлоридных расплавах. Рассмотрено состояние иона Dy^{3+} в хлоридных расплавах, где отмечено, что диспрозий может существовать в различных степенях окисления, включая Dy^{2+} и Dy^{3+}, в виде хлоридных комплексных ионов. Установлено, что форма существования ионов диспрозия зависит от состава расплава, концентрации компонентов, при этом преобладающей формой в большинстве случаев является $[DyCl_6]^{3-}$.

Обзор литературы также выявил сложность и многогранность процессов, связанных с электрохимическим поведением ионов диспрозия и металлов триады железа в хлоридных расплавах. Полученные данные свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований для уточнения механизмов восстановления и установления закономерностей электровосстановления ионов диспрозия и ионов металлов триады железа, которые помогут реализовать процессы их совместного электровосстановления и электрохимического синтеза интерметаллических соединений на их основе.

1.2 Методы исследования и методика проведения электрохимических измерений

Установить тенденцию поведения ионов диспрозия, Fe, Co, Ni, а также B и Si и их совместного электровосстановления на разных катодных материалах в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах нам позволило применение комплекса электрохимических и физико-химических методов анализа:

- циклическая вольтамперометрия;

- квадратно-волновая вольтамперометрия;
- хронопотенциометрия разомкнутой цепи;
- потенцио- и гальваностатический электролиз;
- сканирующая электронная микроскопия СЭМ с ЭДА микрозондом для химического анализа;
- рентгенофазовый анализ для установления фазового состава полученных продуктов;
- рентгенофлюоресцентный анализ, для подтверждения присутствия определенных элементов в продуктах синтеза.

1.2.1 Методы исследования электродных реакций

Для изучения процессов электрохимического восстановления ионов диспрозия, ионов металлов триады железа, а также исследования механизма их совместного электровосстановления нами выбраны методы циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи.

Циклическая вольтамперометрия

Принцип метода линейной вольтамперометрии [17] состоит в том, что, начиная от потенциала, при котором на электроде не происходит никакой реакции, на него накладывается линейная развертка потенциалов с постоянной скоростью V (В/с). Амплитуда развертки выбирается таким образом, чтобы она превосходила редокс-потенциал находящейся в растворе системы и достигала значений потенциалов, при которых на электроде будет происходить электрохимическая реакция.

Обычно для исследования выбирается конечное значения потенциала развертки, как минимум на 250 мВ выше редокс-потенциала исследуемой реакции, что обеспечивает полное протекание электрохимической реакции на электроде.

В методе циклической вольтамперометрии проводится возвращение потенциала до начального значения (рис. 1.1).

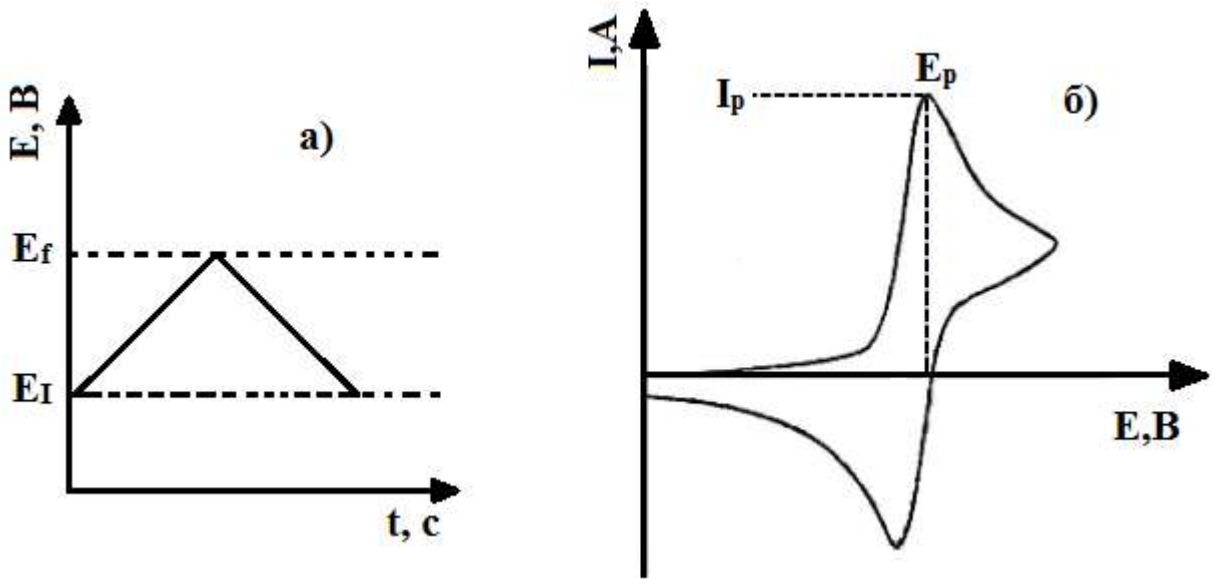


Рис. 1.1. а) Кривая зависимости накладываемого на электрод потенциала от времени в методе циклической вольтамперометрии, б) внешний вид кривой, полученной методом циклической вольтамперометрии.

Полученные кривые имеют вид, показанный на рисунке 1.1 б. Вначале состав раствора вблизи электрода отвечает объёмному составу и содержит столько же молекул реагирующего вещества, как и во всем объёме. Лимитирующей для тока в этих условиях является скорость электрохимической реакции. Затем в приэлектродном пространстве происходит уменьшение концентрации ионов реагирующего вещества, ток в этих условиях лимитируется транспортировкой реагирующего вещества, иначе, в соответствии с условиями использования нестационарных методов, диффузией молекул реагента к электроду.

Скорость нарастания тока заметно отстает от предсказаний кинетики электродной реакции. После достижения максимума наблюдается характерный спад тока, описываемый зависимостью $t^{-1/2}$.

Методы линейной и циклической вольтамперометрии широко применяются благодаря своей наглядности. Форма регистрируемых кривых напрямую связана со спецификой электрохимической системы. При этом положение пика устойчиво соотносится со стандартным потенциалом системы. Форма циклической вольтамперограммы зависит либо от реакций, следующих за электродным процессом, либо

от кинетики самого процесса (в случае ненернстовских систем). Анализ таких вольтамперограмм позволяет выявить специфику химических реакций, сопряжённых с переносом электронов [18-27].

Теоретические основы линейной и циклической вольтамперометрии для простых и сложных электродных процессов подробно описаны в работах Д. Плэмбэка и З. Галюса [28, 29], а также в обзорных статьях [30-32].

Ток пика обратимой циклической вольтамперограммы выражается через скорость поляризации и описывается уравнением Рендлса–Шевчика. Согласно этому уравнению, ток пика I_p пропорционален квадратному корню из скорости поляризации v, что свидетельствует о контроле процесса массопереносом:

для случаев образования растворимой фазы:

$$I_p = 0{,}4463(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2}SCD^{1/2}v^{1/2}, \qquad (1.1)$$

для случаев образования твердой фазы:

$$I_p = 0{,}6105(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2}SCD^{1/2}v^{1/2}, \qquad (1.2)$$

где n – число электронов, переносимых в ходе электродного процесса, S – площадь электрода [см^2], F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии [см$^2\cdot$с$^{-1}$], C – объемная концентрация деполяризатора [моль$\cdot$см$^{-3}$], v – скорость поляризации [В$\cdot$с$^{-1}$], R – универсальная газовая постоянная, T – температура в шкале Кельвина.

Диагностические критерии и характеристики циклической вольтамперограммы для обратимой реакции переноса заряда:

1) $\frac{I_{pк}}{I_{pа}} = 1$ и $\Delta E_p = 2{,}218\,\frac{RT}{nF}$, (1.3)

не зависит от скорости поляризации v, I_p пропорционален $v^{1/2}$.

2) $\left|E_p - E_{1/2}\right| = 2\left[E_p - E_{1/2}\right] = 2{,}218\left(\frac{RT}{nF}\right) \approx \ln(9)\frac{RT}{nF}$, (1.4)

3) $E_p - E_{p/2} = 2{,}218\frac{RT}{nF}$, (1.5)

справедливо для случаев образования растворимых фаз;

4) $E_p - E_{\frac{p}{2}} = 0{,}77\,\frac{RT}{nF}$, (1.6)

справедливо для случаев образования твердых фаз;

5) $E^{o\prime} = E_{1/2}\left(\frac{RT}{2nF}\right)\ln\left(\frac{D_{вос}}{D_{окис}}\right)$, (1.7)

где $D_{вост}$ и $D_{окис}$ коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм, $E^{0\prime}$ – формальный обратимый потенциал).

Уравнение Ренделса–Шевчика для необратимого переноса электрона имеет отличия от случая обратимого процесса. В частности, для обратимого процесса максимальное значение токовой функции $\psi_{пик}(p)$ составляет 0,496, тогда как для необратимого процесса значение $\psi_{пик}(p)$ снижается до 0,351, или $0{,}496(\alpha)^{0,5}$, как вытекает из уравнения Матсуда–Аябе:

$$I_p = 0{,}496\sqrt{\alpha n'}\,nFSC\sqrt{\frac{FvD}{RT}}. \qquad (1.8)$$

В данном уравнении n' обозначает количество электронов, участвующих в лимитирующей стадии процесса, тогда как n представляет общее число электронов, переносимых одной частицей, диффундирующей к поверхности электрода.

Переход от обратимых к необратимым характеристикам электродного процесса также происходит при изменении направления сканирования потенциала.

Увеличение скорости сканирования в 10 раз вызывает рост разности пиковых потенциалов на 118 мВ (298 К), что соответствует значению $\ln((10)\cdot RT/\alpha F)$ при α=0,5. Зная коэффициент диффузии D, стандартную константу скорости электронного переноса k_s можно определить экспериментально через измеренную ΔE_p, используя соответствующее уравнение:

$$\lg\left(k_s\sqrt{\frac{RT}{nFvD}}\right) = 0{,}294\left(\frac{nF}{RT}\Delta E_p - 2{,}218\right)^{-1} - 0{,}0803 - 0{,}108\left(\frac{nF}{RT}\Delta E_p - 2{,}218\right). \qquad (1.9)$$

Это соотношение дает возможность непосредственно определить стандартную гетерогенную константу скорости переноса k_s по величине ΔE_p — параметру, зависящему от температуры и скорости сканирования V.

Диагностические критерии и характеристики циклической вольтамперограммы для необратимой реакции переноса заряда:

1. Для процесса электровосстановления $i_{p,a}/i_{p,c} < 1$ и для электроокисления $i_{p,c}/i_{p,a} < 1$.

2. Смещение пика $|\Delta E_p| = \ln 10\frac{RT}{2\alpha nF} = \frac{30}{\alpha n}$ мВ (1.10)

для 298 К при десятикратном изменении скорости поляризации.

3. i_p пропорционален $v^{1/2}$ (уравнение Рэнделса – Шевчика).

4. $(E_p - E_{p/2}) = 1{,}857 \frac{RT}{\alpha nF} = \frac{47{,}7}{\alpha n}$ для 298 К, (1.11)

5. $E^{0\prime} = E_{1/2} - (\frac{RT}{nF}) \ln(\frac{Dred}{Dox})^{1/2}$, (1.12)

Квадратно-волновая вольтамперометрия

Квадратно-волновая вольтамперометрия (КВВ) – это высокочувствительный электрохимический метод, который позволяет изучать кинетику и механизмы электрохимических реакций. Метод основан на наложении ступенчатого потенциала с одновременным измерением тока в конце каждого полупериода. Этот метод сочетает в себе элементы линейной развертки потенциала и импульсных методов, что позволяет достичь высокой чувствительности и разрешения. В квадратно-волновой вольтамперометрии потенциал изменяется по ступенчатому закону, состоящему из двух компонент:

базовый потенциал ($E_{баз}$): линейно увеличивается или уменьшается с постоянной скоростью.

Квадратно-волновой импульс ($E_{кв}$): накладывается на базовый потенциал и представляет собой симметричные ступеньки с амплитудой ΔE и длительностью полупериода τ [33-35] (рис 1.2).

Общий приложенный потенциал E(t) можно описать как:

$E(t) = E_{баз} + E_{кв}(t)$, (1.13)

где $E_{кв}(t)$ изменяется между +ΔE и –ΔE с частотой $\omega = 1/2\tau$.

Ток измеряется в конце каждого полупериода, что позволяет минимизировать вклад фарадеевского тока от двойного слоя и увеличить чувствительность к фарадеевскому току, связанному с электрохимической реакцией. Измеренный ток I(t) состоит из двух компонент: Прямой ток ($I_{прямой}$): измеряется в конце положительного полупериода. Обратный ток ($I_{обратный}$): измеряется в конце отрицательного полупериода.

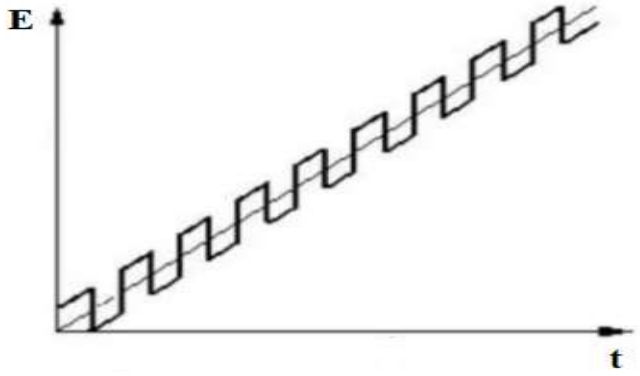


Рис. 1.2. Схема наложения потенциала в квадратно-волновой вольтамперометрии.

Результирующий ток $I_{рез}$ рассчитывается как разность между прямым и обратным токами: $I_{рез}=I_{прямой}-I_{обратный}$. Вольтамперограмма в квадратно-волновой вольтамперометрии представляет собой зависимость результирующего тока $I_{рез}$ от базового потенциала $E_{баз}$[36-39].

Увеличение частоты съемки приводит к увеличению пикового тока, а также усиливает влияние кинетических ограничений.

Ниже приведены обобщенные формулы и диагностические критерии для анализа обратимых и необратимых процессов.

Основные формулы и диагностические критерии:

Пиковый ток (I_p):

Общее выражение для пикового тока в квадратно-волновой вольтамперометрии:

$$I_P = \frac{nFSD^{1/2}C}{\pi^{1/2}\tau^{1/2}} \cdot \psi_p, \qquad (1.14)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции, F – постоянная Фарадея, S – площадь поверхности электрода, D – коэффициент диффузии, C – концентрация, τ – длительность полупериода (τ =1/2ω, где ω – частота), Ψ_p – безразмерный параметр, зависящий от формы сигнала и типа процесса (обратимый или необратимый).

Для необратимых процессов пиковый ток также зависит от коэффициента переноса α:

$$I_P = \frac{nFSD^{1/2}C}{\pi^{1/2}\tau^{1/2}} \cdot \psi_p \cdot \alpha^{1/2}, \qquad (1.15)$$

Положение пика (E_p):

Для обратимых процессов пик тока соответствует формальному потенциалу E_0: $E_p = E_0$.

Для необратимых процессов в зависимости от коэффициента переноса α и скорости сканирования пик смещается [40, 41]:

$$E_P = E^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{k_s \tau^{1/2}}{D^{1/2}}\right), \qquad (1.16)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура в Кельвинах, k_s – стандартная константа скорости гетерогенного переноса заряда.

Ширина пика на полувысоте ($\Delta E_{1/2}$):

Общее выражение для ширины пика на полувысоте:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 + 4\exp\left(\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}\right)}}{2}\right), \qquad (1.17)$$

где ΔE – разность потенциалов между прямым и обратным сканированием.

Для обратимых процессов ($k_s \gg 1$) ширина пика упрощается до:

$$\Delta E_{1/2} \approx \frac{3{,}53\ RT}{nF}, \qquad (1.18)$$

Для необратимых процессов ($k_s \ll 1$) ширина пика увеличивается:

$$\Delta E_{1/2} \approx \frac{2{,}44\ RT}{\alpha nF}. \qquad (1.19)$$

Зависимость тока от частоты (ω):

Для обратимых процессов пиковый ток пропорционален квадратному корню из частоты: $I_p \propto \omega^{1/2}$.

Для необратимых процессов зависимость тока от частоты выражается как:

$$I_p \propto \omega^{1/2} \cdot \alpha^{1/2}.$$

Коэффициент переноса (α):

Коэффициент переноса α может быть определен из смещения пика при изменении частоты:

$$\alpha = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\partial E_P}{\partial \ln\omega}, \qquad (1.20)$$

Также α можно рассчитать из ширины пика на полувысоте:

$$\alpha = \frac{2{,}44\ RT}{nF\Delta E_{1/2}}, \qquad (1.21)$$

Стандартная константа скорости переноса заряда (k_s):

Для необратимых процессов k_s может быть определена из смещения пика:

$$k_s = \frac{D^{1/2}}{\tau^{1/2}} \exp\left(\frac{\alpha nF(E_p - E^0)}{RT}\right). \qquad (1.22)$$

Хронопотенциометрия разомкнутой цепи

Теоретические основы хронопотенциометрии включения–выключения (ХПРЦ).

Этот метод основан на анализе изменения потенциала электрода во времени при подаче и снятии постоянного тока. Он широко используется для изучения кинетики электрохимических процессов, включая образование и растворение фаз, адсорбцию, коррозию и другие явления.

Основные уравнения и принципы:

Подача тока (включение):

На электрод подаётся постоянный ток (I). Изменение потенциала E(t) описывается уравнением, которое учитывает:

– омические потери (IR-падение);

– поляризацию электрода, связанную с электрохимической реакцией;

–диффузионные ограничения (если процесс лимитируется переносом вещества).

Для простой электрохимической реакции (например, восстановление ионов металла $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) потенциал можно описать с помощью уравнения Батлера–Фольмера:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)\right], \qquad (1.23)$$

где I_0 – ток обмена, α – коэффициент переноса, n – число электронов, F –постоянная Фарадея, R –универсальная газовая постоянная, T – температура, $\eta = E - E_{равновесный}$

– перенапряжение (разность между потенциалом E и равновесным потенциалом $E_{равновесный}$ [42].

Выключение тока:

Через заданное время подача на электроды тока прекращается I = 0, и система стремится к равновесному состоянию. Потенциал возвращается к значению стандартного потенциала материала электрода.

Изменение потенциала во времени описывается релаксационными процессами, такими как:

– растворение осаждённого вещества;

– реорганизация двойного электрического слоя;

– диффузия ионов в расплаве или растворе.

По кривым выключения можно определить потенциалы растворения образовавшихся на электроде в ходе поляризации фаз. По длительности задержек определяется устойчивость образовавшихся фаз при данных условиях.

Ключевые параметры:

1. Трансформация Фарадея:

При подаче тока происходит электрохимическая реакция, которая приводит к изменению состава поверхности электрода (например, осаждение металла). Количество вещества, осаждённого или растворённого, определяется по закону Фарадея:

$$m = \frac{Q \cdot M}{nF}, \qquad (1.24)$$

где m – масса вещества, Q = I·t – заряд, M – молярная масса вещества.

2. Диффузионные ограничения:

Если процесс лимитируется диффузией, изменение потенциала описывается уравнением Коттрелла:

$$\eta(t) = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{I}{nF \cdot A \cdot \sqrt{\pi DT}}, \quad (1.25)$$

где A – площадь электрода, D – коэффициент диффузии, t – время, F – постоянная

Фарадея, R –универсальная газовая постоянная, T – температура, n – число электронов.

3. Релаксация потенциала:

После выключения тока потенциал возвращается к стандартному потенциалу материала инертного электрода по экспоненциальному закону:

$$E(t) = E_{\text{равновесный}} + \Delta E,$$

где ΔE – начальное отклонение потенциала от равновесного, τ – время релаксации [43].

1.2.1 Методы и средства, используемые при проведении эксперимента

Исследование электрохимического поведения ионов диспрозия и процесса совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами металлов триады железа осуществляли в трехэлектродной ячейке из кварцевого стекла, которая позволяла проводить измерения до температуры 1173 К. Наиболее приемлемым электродом сравнения для исследуемых систем является стандартный серебряный электрод сравнения. Конструкция серебряного электрода представляет собой керамическую пробирку из оксида циркония с добавкой оксида иттрия, в которую вносится эвтектический или эквимольный состав хлоридов щелочных металлов и добавляется 5 мол. % AgCl (хч). Затем в данную смесь вводится металлическая проволока из химически чистого серебра, и вся конструкция погружается в тигель с исследуемым расплавом. На этом электроде устанавливается равновесие:

$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag \quad (1.27),$$

а потенциал данного электрода определяется активностью катиона Ag^+ в хлоридных расплавах:

$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + RT \cdot \ln a_{Ag} \quad (1.28);$$

Обратимость такого электрода обоснована в работе [44]. В качестве рабочих электродов применяли вольфрам, никель в виде проволоки диаметром 1 мм, глубина погружения в расплав составляет 10-12 мм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель объёмом 30 $см^3$.

В качестве фоновых электролитов были выбраны эвтектические расплавы

KCl (24,5 мол.%)–NaCl (30,0 мол.%)–CsCl (45,5 мол.%) и KCl (0,55 мол.%)–KF(0,45 мол.%), а также эквимольный расплав KCl–NaCl. Для их приготовления использовали KCl, NaCl, CsCl, KF·HF марки ос.ч. Хлоридные соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 10 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 5 ч при температуре 450 °C. Хлоридно-фторидный электролит готовили перетиранием KCl и KF·HF в керамической ступке и последующим переплавлением в стеклоуглеродном тигле, находящемся в кварцевом стакане с улавливанием выделяющегося HF и последующей нейтрализацией гидрофторида. В качестве источника никеля, кобальта и железа использовали безводные соли марки ос.ч. $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$ компании «Химкрафт» (Россия, Калининград).

Хлорид диспрозия (безводный) готовили из гексагидрата хлорида диспрозия (ХЧ) по методике [45]. Для этого взвешивали шестикратный избыток NH_4Cl на одну моль $DyCl_3 \cdot 6H_2O$. Измельчали все компоненты при перемешивании в корундовой ступке и вносили полученную смесь в стеклоуглеродный тигель объемом 100 мл, который затем помещался в кварцевую ячейку. Далее кварцевую ячейку помещали в печь и, при динамическом вакууме, с ловушкой для возгоняющихся аммиака, хлороводорода и воды, медленно нагревали до полного обезвоживания хлорида диспрозия. Затем кварцевую ячейку нагревали до 928 К для расплавления полученного хлорида диспрозия, и после застывания под инертным газом герметизировали ячейку. Ячейку вместе с тиглем и хлоридом диспрозия помещали в сухой перчаточный бокс, где в последующем измельчали переплавленный безводный хлорид диспрозия для дальнейшего использования. Также была проведена серия экспериментов с использованием безводного хлорида диспрозия марки ос.ч. компании «Химкрафт» (Россия, Калининград), результаты исследований в первом и втором случаях были аналогичными.

Реакция получения безводного хлорида диспрозия:

$$DyCl_3 \cdot 6H_2O + 6NH_4Cl \rightarrow DyCl_3 + 6NH_3 + 6HCl + 6H_2O \quad (1.29);$$

Для предотвращения воздействия влажного воздуха все подготовленные ре-

активы хранились в сухом перчаточном боксе LabStar (Германия) в атмосфере аргона.

Рабочий диапазон 873-1173 К обеспечивала шахтная печь сопротивления с фехралевыми нагревательными спиралями. Контроль температуры выполнялся электронным регулятором ОВЕН–ТРМ–1 с использованием хромель-алюмелевой термопары, обеспечивающей точность ± 1 °С.

Для получения вольтамперных зависимостей, хронопотенциограмм, хроноамперограмм, хронопотенциограмм разомкнутой цепи пользовали электрохимический комплекс Autolab Nova 2013 (Голландия), согласованный с компьютерной системой управления (Nova 1.11). Источником питания для электролиза служил лабораторный электролизер БП–10А.

Для определения фазового, элементного, гранулометрического состава, микроструктуры катодных осадков использовали рентгеновский дифрактометр D2 Phazer (Брюкер, Германия), рентгенофлюоресцентный спектрометр Спектроскан MAKS GV (Спектрон, Санкт-Петербург), сканирующий электронный микроскоп Vega 3 LMN (TESCAN, Чехия) с системой для рентгеновского микроанализа X–Max (Oxford Instruments, Великобритания).

1.2.3 Высокотемпературная электрохимическая ячейка и электроды

Высокотемпературная кварцевая ячейка (рис. 1.3) использовалась для регистрации вольтамперных кривых, хронопотенциограмм разомкнутой цепи. Кварцевый стакан (1) с газоотводным отростком (2) и съемная фторопластовая крышка-втулка (3) составляли основу электрохимической ячейки. Герметизация ячейки достигается использованием плотно обжимающего втулку и кварцевый стакан силиконового патрубка (4), который затягивался двумя металлическими хомутами. Через четыре отверстия втулки с вакуумно-резиновыми пробками (5) проходят: индикаторный электрод (6), электрод сравнения (7) и анодные токоподводы (8).

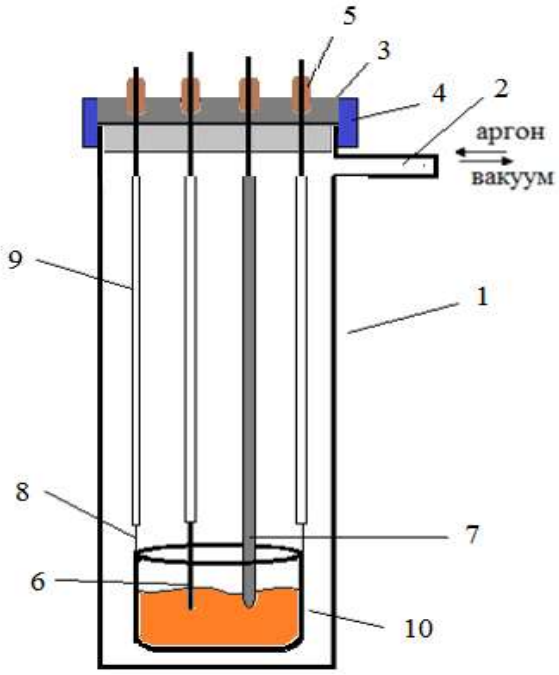


Рис. 1.3. Схема электрохимической ячейки для высокотемпературных исследований: кварцевый стакан (1); штуцер для вакуумирования (2); фторопластовая втулка (3); силиконовый патрубок, обеспечивающий герметичность (4); пробки из вакуумной резины (5); индикаторный электрод (6); электрод сравнения (7); токоподводы анода (8); защитные корундовые трубки для электродов (9); контейнер для расплава, выполняющий роль анода (10)

1.3 Методы анализа и дигностики синтезированных образцов

1.3.1 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализом представляет собой мощный инструмент для исследования структуры и элементного состава различных материалов. Этот метод особенно востребован при изучении образцов, полученных в сложных условиях, где важно не только визуализировать морфологию, но и понять распределение элементов в объеме и на поверхности.

Принцип работы СЭМ основан на сканировании поверхности образца сфокусированным пучком электронов. При бомбардировке материала электронами возникают три ключевых явления: вторичная электронная эмиссия, отражение первич-

ных электронов и генерация характеристического рентгеновского спектра. Вторичные электроны используются для построения изображений с высоким разрешением, что позволяет детально изучить морфологию поверхности, включая размер и форму частиц, пористость, трещины и другие структурные особенности. Отраженные электроны дают информацию о контрасте, связанном с различиями в атомных номерах элементов, что помогает идентифицировать фазы и области с разным составом.

ЭДА-анализ (Энергодисперсионный анализ) позволят СЭМ дополнительно проводить элементный анализ. Когда электронный пучок взаимодействует с атомами образца, он выбивает электроны с внутренних оболочек, что приводит к излучению характеристического рентгеновского спектра. Этот спектр уникален для каждого элемента, что позволяет идентифицировать его присутствие в образце. ЭДА-детектор регистрирует это излучение и предоставляет данные о качественном и количественном составе материала. Кроме того, метод позволяет строить карты распределения элементов по поверхности, что особенно полезно для изучения гетерогенных материалов.

Для синтезированных образцов СЭМ с ЭДА может быть использован для решения ряда задач. Например, метод позволяет исследовать распределение элементов в интерметаллических соединениях, что особенно важно для изучения многокомпонентных продуктов синтеза. Также можно анализировать границы раздела фаз, изучать процессы сегрегации элементов на поверхности или в объеме, а также оценивать однородность состава. В случае композитов или многослойных структур СЭМ с ЭДА помогает визуализировать слои и анализировать их химический состав.

Подготовка образцов для СЭМ с ЭДА зависит от их свойств. Проводящие материалы, такие как металлы или некоторые оксиды, могут быть исследованы без дополнительной подготовки. Однако для непроводящих образцов, таких как керамика или стекла, требуется нанесение тонкого проводящего покрытия (золота, платины или углерода) для предотвращения накопления заряда. Важно отметить, что

метод является неразрушающим для большинства материалов, что позволяет сохранять образцы для дальнейшего анализа.

Разрешение СЭМ зависит от энергии электронного пучка, типа детектора и условий работы. Микроскоп, используемый в данной работе, Tescan Vega 3, позволяет достигать разрешения до 30 нанометра, что делает его незаменимыми для изучения наноструктурированных материалов. ЭДА-анализ, в свою очередь, обеспечивает точное определение элементного состава с чувствительностью до долей процента, что позволяет выявлять даже незначительные изменения в составе в случае изменения условий синтеза.

Таким образом, комбинация СЭМ и ЭДА предоставляет уникальные возможности для изучения синтезированных материалов. Этот метод позволяет не только визуализировать структуру и морфологию, но и проводить детальный элементный анализ, что делает его незаменимым инструментом для исследований в области материаловедения и смежных дисциплин.

1.3.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) является одним из наиболее важных и широко применяемых методов исследования фазового состава и кристаллической структуры широко ряда материалов. Этот метод играет ключевую роль в материаловедении, химии, геологии, фармакологии и других научных и прикладных областях, где требуется точное определение фазового состава и структурных характеристик образцов. Особенно он востребован при изучении синтезированных материалов, где важно не только идентифицировать присутствующие фазы, но и понять их количественное соотношение, а также выявить возможные изменения структуры, вызванные условиями синтеза.

Принцип работы РФА основан на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке материала. Когда рентгеновские лучи попадают на образец, они взаимодействуют с атомами, что вызывает дифракцию, которая зависит от расстояния между атомными плоскостями и их ориентации. Фундаментальная

зависимость этого процесса задается уравнением Вульфа–Брэгга:

$$n\lambda=2d\sin\theta, \qquad (1.30)$$

где n – порядок отражения (целое число), λ – длина волны излучения, d – расстояние между кристаллическими плоскостями, а θ – угол падения луча. Это уравнение связывает угол дифракции с межплоскостным расстоянием, что позволяет идентифицировать фазы, имеющие кристаллическую решетку, по их уникальным дифракционным пикам. Однако установление фазового состава аморфных образцов данным методом не представляется возможным.

Каждое соединение с кристаллической структурой имеет уникальный набор межплоскостных расстояний, что приводит к образованию характерных для данных фаз дифракционных пиков на рентгенограмме. Эти пики являются «отпечатком» структуры материала, благодаря чему рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать присутствующие соединение с помощью сравнения с базами данных, такими как ICDD (International Centre for Diffraction Data), COD (Crystallography open database), PDF-2 или другими специализированными библиотеками.

Главное преимущество рентгенофазового метода анализа состоит в его универсальности. Метод применим для анализа широкого спектра материалов, включая металлы, керамику, полимеры, композиты, минералы и биологические объекты. Он позволяет не только качественно определить фазовый состав, но и провести количественный анализ, используя методы, такие, как метод Ритвельда. Это особенно важно для изучения многокомпонентных систем в случае образования в ходе синтеза нескольких различных по составу фаз в продуктах, когда необходимо оценить долю каждой фазы в продукте высокотемпературного электрохимического синтеза.

Для синтезированных образцов РФА может быть использован для решения широкого круга задач. Например, метод позволяет определить, какие фазы образовались в результате синтеза, и оценить их чистоту. Также можно исследовать влияние условий синтеза, таких как: потенциал электролиза (при потенциостатическом

электролизе), температура, время выдержки, плотность тока (при гальваностатическом электролизе) на фазовый состав и структуру материала. В случае композитов или многофазных систем РФА помогает выявить распределение фаз и их взаимодействие на границах раздела. Кроме того, метод может быть использован для изучения процессов фазовых превращений, таких как образование твердых растворов или разложение фаз при термической обработке.

Подготовка образца для РФА зависит от его свойств и задач исследования. Для порошковых материалов важным аспектом является тщательное измельчение и гомогенизация материала, что позволяет обеспечить случайную ориентацию кристаллов и получить показательную дифракционную картину. Важно отметить, что РФА является неразрушающим методом, после съемки на дифрактометре образцы сохраняются в первоначальном виде, благодаря чему их можно исследовать другими методами анализа в последующем. Однако в некоторых случаях, например, при исследовании текстурированных материалов или тонких пленок, может потребоваться специальная подготовка, такая как нарезка образцов под определенным углом или использование монохроматического излучения.

Разрешение и точность РФА зависят от типа прибора, длины волны рентгеновского излучения и условий измерения. Дифрактометр, используемый в данной работе – Bruker D2 Phase, оснащен высокочувствительным детектором (твердотельный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE: количество каналов регистрации – 190; эффективность регистрации рентгеновского Cu–K(альфа) излучения не менее 98%; пространственное разрешение детектора 75 мкм) и мощными источниками рентгеновского излучения (материал анода – стандартная отпаянная рентгеновская трубка: CuK_{α}. Номинальный режим работы источника рентгеновского излучения – 30 кВ /10 мА), что позволяет получать высококачественные данные с точностью определения параметров решетки до тысячных долей ангстрема. Это делает метод незаменимым для изучения тонких изменений в структуре, таких, как деформация решетки, образование твердых растворов или наличие остаточных напряжений.

В заключение, рентгенофазовый анализ предоставляет уникальные возможности для изучения кристаллической структуры и фазового состава синтезированных материалов. Этот метод позволяет не только идентифицировать присутствующие фазы, но и проводить количественный анализ, оценивать параметры кристаллической решетки и изучать процессы фазовых превращений. Благодаря своей универсальности, высокой точности и неразрушающему характеру, РФА остается одним из наиболее востребованных инструментов для исследований в области материаловедения, химии, геологии и других научных дисциплин. Его применение позволяет получать ценную информацию, необходимую для разработки новых материалов, оптимизации процессов синтеза.

1.3.3 Рентгенофлюоресцентный анализ

Рентгенофлюоресцентный анализ (РФлА) – является незаменимым и универсальным методом исследования элементного состава материалов, который находит применение в самых различных областях науки и промышленности. Его используют для анализа металлов, сплавов, керамики, минералов, почв, биологических образцов и даже жидкостей. Метод особенно ценен для изучения синтезированных материалов, так как в методе высокотемпературного электрохимического синтеза важно не только определить качественный состав, но и точно измерить концентрацию элементов, а также выявить возможные примеси или отклонения от заданных параметров.

Принцип работы РФлА основан на явлении рентгеновской флюоресценции. При облучении образцов рентгеновскими лучами, энергия излучения передается атомам материала, что приводит к выбиванию электронов с внутренних электронных оболочек. Освободившиеся места заполняются электронами с более высоких энергетических уровней, при этом данный процесс сопровождается излучением характеристического рентгеновского спектра. Энергия этого излучения уникальна для каждого элемента, что позволяет идентифицировать элементы, присутствующие в образце. Сущность данного процесса описывается законом Мозли, который

связывает длину волны характеристического излучения с атомным номером элемента:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k\,(Z-\sigma), \qquad (1.31)$$

где λ – длина волны излучения, Z – атомный номер элемента, а k и σ — константы, зависящие от типа электронного перехода. Этот закон лежит в основе идентификации элементов по их спектральным линиям.

Одним из ключевых преимуществ РФлА является его высокая чувствительность и широкий диапазон определяемых элементов – от натрия (Na) до урана (U). Метод позволяет обнаруживать элементы даже в микроконцентрациях, что делает его незаменимым для анализа примесей в образце или следовых количеств различных элементов. Кроме того, РФлА может быть использован для изучения как массивных образцов, так и тонких пленок, порошков или жидкостей, что благодаря чему у данного метода обширная область применения.

Для материалов, синтезированных высокотемпературным электрохимическим методом, РФлА решает множество задач. Например, метод позволяет контролировать состав продуктов синтеза, обеспечивая соответствие заданным параметрам. Также он используется для анализа распределения элементов в объеме или на поверхности образца, что особенно важно при изучении гетерогенных систем или многослойных структур. Кроме того, РФлА помогает выявлять примеси в конечном продукте, благодаря чему можно подкорректировать условия синтеза.

Подготовка образцов для РФлА обычно проста и не требует сложных процедур. Катодные осадки обычно могут быть исследованы без предварительной обработки, в редких случаях требуется предварительное измельчение и прессование в таблетки. Важно отметить, что метод является неразрушающим, что позволяет сохранять образцы для дальнейшего исследование другими методами анализа.

Точность и разрешение РФлА зависят от используемого оборудования. Рентгенофлюоресцентный спектрометр, используемый в данной работе, – СПЕКТРОСКАН МАКС GV, оснащённый высокочувствительным детектором и мощным источником рентгеновского излучения, позволяет получать точные данные даже

для элементов с низкой концентрацией.

Таким образом, рентгенофлюоресцентный анализ является незаменимым инструментом для подтверждения элементного состава образцов, установления наличия примесей, которые могут быть не обнаружены методом рентгенофазового анализа.

1.4 Исследование электровосстановления ионов диспрозия в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl на вольфрамовом электроде

На рис. 1.4 представлены вольтамперограммы процесса восстановления комплекса $[DyCl_6]^{3-}$ в расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K. Кривые сняты на вольфрамовом электроде с использованием серебряного электрода сравнения. На циклических вольтамперограммах до потенциала разложения фонового электролита наблюдается ярко выраженная волна восстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$. Для этих волн характерно увеличение высоты пиков с повышением концентрации трихлорида диспрозия в расплаве или повышением скорости поляризации. В целом, в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K волны восстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$ имеют более выраженные диффузионные пики. Волна окисления продукта катодного процесса на анодной ветви циклической вольтамперограммы также четко выражена, как и катодная волна.

Потенциал, при котором происходит электровосстановление ионов $[DyCl_6]^{3-}$ в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K, сдвинут в более отрицательную область, чем в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973 K. Последнее, по–видимому, связано с повышением устойчивости хлоридных комплексов диспрозия в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl по сравнению с их устойчивостью в эквимольном расплаве KCl–NaCl.

Для выяснения характера электродного процесса при электровосстановлении ионов $[DyCl_6]^{3-}$ были проанализированы нестационарные вольтамперные зависимости по диагностическим критериям, приведённым в разделе 1.2 и в работах [28–30, 46]. В таблице 1 представлены результаты анализа вольтамперных зависимостей и рассчитанные значения параметров электровосстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$

на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K. Значение этих параметров хорошо согласуются с литературными данными [12, 47].

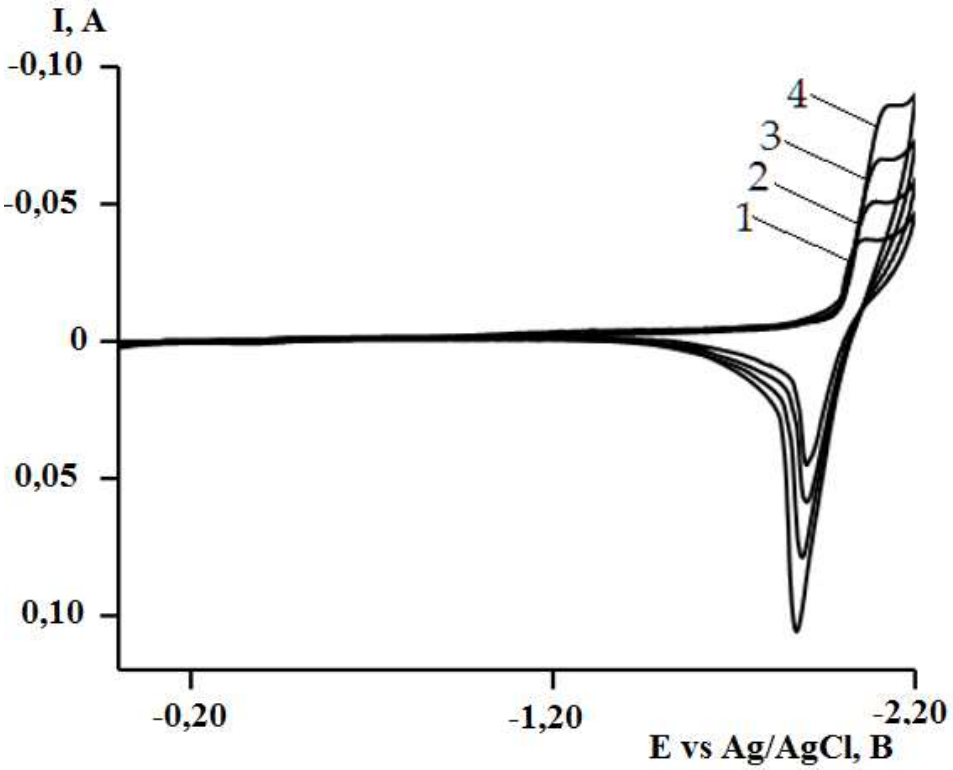


Рис. 1.4. Циклические вольтамперограммы электровосстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$, на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$; V, В/с: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,54 см^2.

Таблица 1. Значение некоторых параметров электровосстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$ в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K.

C ($DyCl_3$) = $2{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3.

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 $[DyCl_6]^{3-}$ прямо пропорционально увеличивается с повышением $v^{1/2}$ до скоростей поляризации 0,2 В/с и экстраполируется в начало координат (рис. 1.5). Такой характер зависимости I_p от $v^{1/2}$ свидетельствует о диффузионном контроле и обратимом характере электровосстановления этих ионов. При скоростях поляризации больше 0,2 В/с нарушается прямо пропорциональная зависимость I_p с ростом $v^{1/2}$, что свидетельствует о переходе к квазиобратимому характеру электровосстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$.

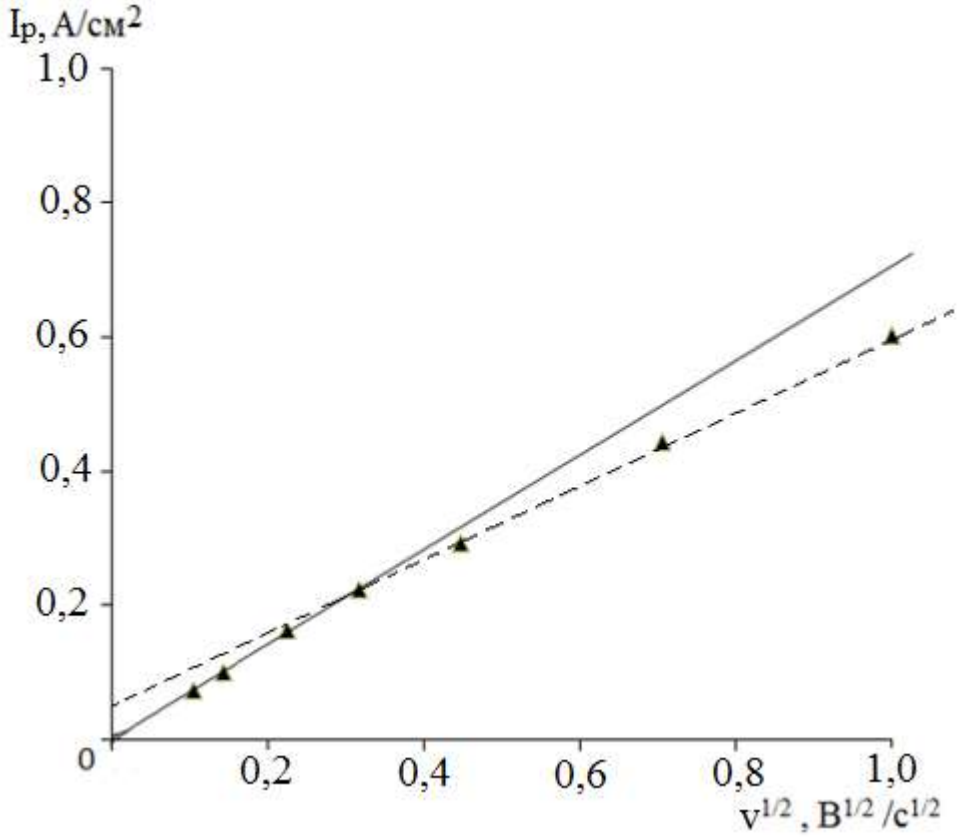


Рис. 1.5. Зависимость тока пика от $v^{1/2}$ электровосстановление ионов $[DyCl_6]^{3-}$ в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, катод – W, C ($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3

Из значений полуширин пика волн восстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$, по уравнению 1.4 (раздел 1.2) рассчитаны значения числа электронов, переносимых в электродном процессе (n=3,0±0,1).

Из значений величин $I_p/v^{1/2}$ при скоростях поляризаций меньше 0,2 В/с (рис. 1.5), когда лимитирующей стадией является диффузия, а электродный процесс обратим, по уравнению 1.2 (раздел 1.2) Берзинса–Делахея, применимого для диффузионно-контролируемого процесса, включающего осаждение на катоде твёрдой

фазы металлического диспрозия, были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов $[DyCl_6]^{3-}$ в расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 К: ($0{,}4\cdot10^{-5}$см^2/с). Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ионов $[DyCl_6]^{3-}$ находятся в хорошем согласии с значениями, полученными авторами [12, 47] в эвтектическом расплаве KCl – LiCl при 773 К и KCl–NaCl–CsCl при 823 К.

Одностадийный характер электровосстановления ионов Dy^{3+} также подтверждает квадратно-волновая вольтамперограмма (рис. 1.6), полученная на вольфрамовом электроде при 823 К и частоте 25 Гц в расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем трихлорид диспрозия. Наличие в исследуемом интервале потенциалов только одного пика восстановления показывает, что электровосстановление ионов $[DyCl_6]^{3-}$ протекает в одну стадию с переносом трех электронов.

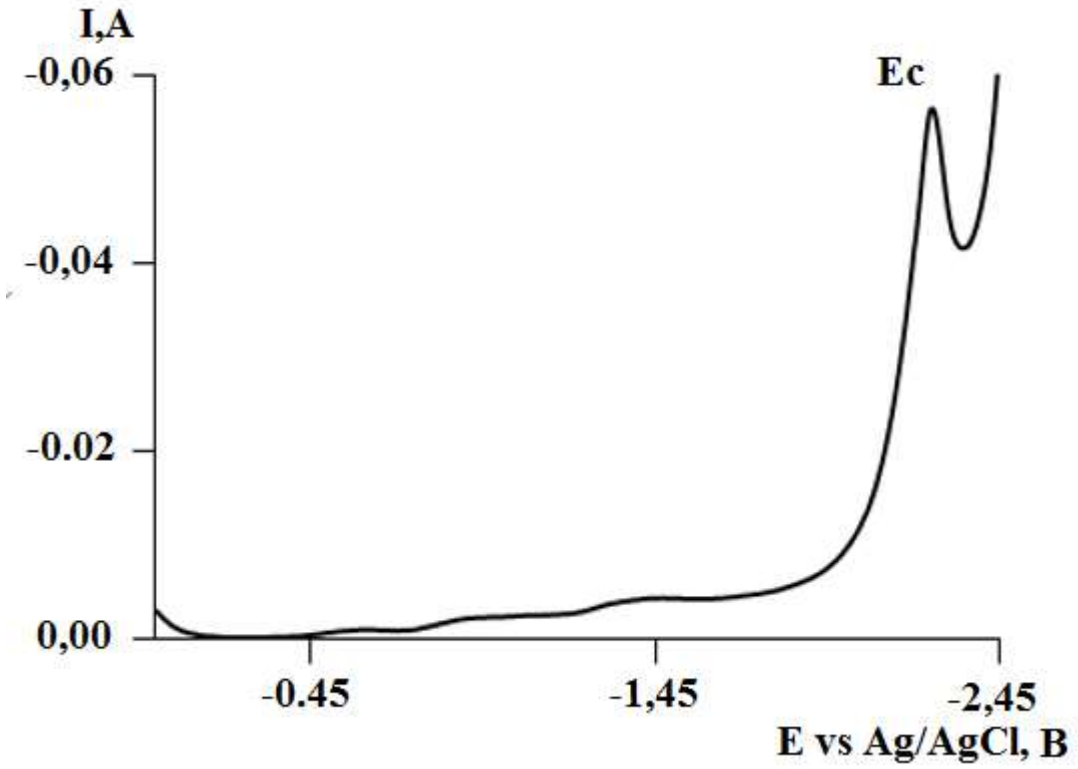


Рис. 1.6. Квадратно-волновая вольтамперограмма электровосстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$ на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, T = 823 К, ω = 25 Гц, $S_{катода}$ = 0,54 см^2

Четкий пик Ec, связанный с уменьшением концентрации иона Dy^{3+}, наблюдается в том же диапазоне потенциалов, что и на циклической вольтамперограмме. Для обратимой электрохимической реакции кривая ток – потенциал имеет форму

колокола, а ширина $W_{1/2}$ пика на половине его высоты задается уравнением 1.18 (раздел 1.2).

Для трех съемок квадратно-волновой вольтамперограммы было получено среднее значение $W_{1/2}$ равное 81 мВ и согласно уравнению (1.18) значение n = 3,1± 0,1 при 823 К, что еще раз подтверждает, что восстановление ионов $[DyCl_6]^{3-}$ в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl представляет собой одностадийный процесс с переносом трех электронов.

Хронопотенциометрия разомкнутой цепи (кривые включения – выключения) пригодна для оценки электродного потенциала $Dy^{3+/}Dy^0$ и определения потенциала осаждения металлического диспрозия на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K. На рисунке 1.7 показаны кривые хронопотенциометрии разомкнутой цепи после гальваностатического импульса при плотностях тока 0,05 ÷ 0,08 А/см^2 и различной продолжительности 5÷15 с. При включении гальваностатического импульса, потенциал вольфрамового электрода в расплаве KCl–NaCl–CsCl – $DyCl_3$ (2,0·10^{-4} моль/см^3) сразу сдвигается со стационарного потенциала –(0,08 ÷ 0,1) В до –(2,3 ÷ 2,4) В.

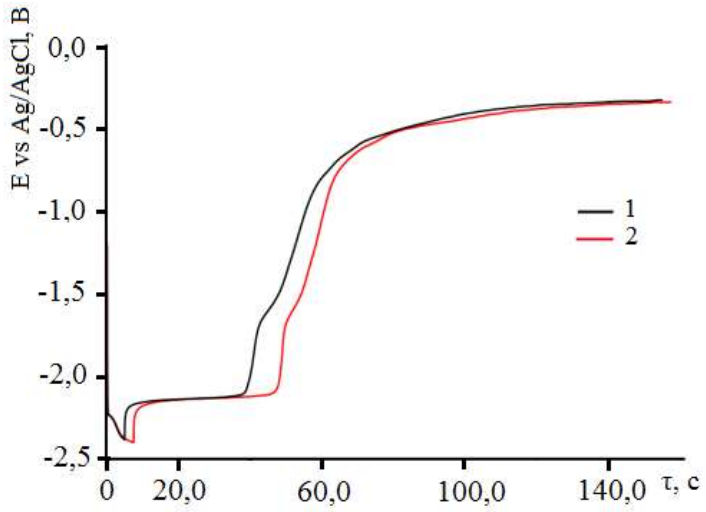


Рис. 1.7. Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем 3,0·10^{-4} моль/см^3 $DyCl_3$, I = 0,05 А; t = 1 – 5,0 с, 2 – 7,5 с, T= 823 K, $S_{катода}$= 0,6 см^2

На кривых выключения наблюдается задержка потенциала –(2,098÷2,130) В

различной длительности, приписываемая потенциалу $Dy^{3+/}Dy^{0}$. После плато потенциал в течение короткого промежутка времени (25 ÷ 40 с), смещается к исходному стационарному потенциалу вольфрамового электрода в расплаве KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$ ($2{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3). Следует также отметить, что на кривых выключения в области потенциалов –(1,5÷1,55) В имеется небольшой перегиб, который, по-видимому, связан с взаимодействием выделяющегося диспрозия с вольфрамом [48-50].

1.5Исследование процесса электровосстановления ионов диспрозия в эквимольный смеси NaCl–KCl

На рис. 1.8 представлены циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава KCl–NaCl на вольфрамовом электроде, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ при 973 K. Тот факт, что на вольтамперной кривой фонового электролита KCl–NaCl до потенциалов выделения щелочных металлов нет других волн и сохраняется низкий остаточный ток, указывает на высокую степень чистоты и применимость эквимольного расплава KCl–NaCl в качестве фонового электролита. Добавление трихлорида диспрозия в эквимольный расплав KCl–NaCl приводит к появлению на вольтамперных зависимостях в области потенциалов –(1,9÷2,1) В относительно серебряного электрода сравнения волны восстановления ионов диспрозия и волны окисления продукта катодного процесса в области потенциалов –(1,85÷2,05) В.

Высота этой волны восстановления растет с увеличением скорости поляризации. На волнах восстановления ионов диспрозия не наблюдается четкого диффузионного пика потому, что потенциал волны восстановления ионов диспрозия близок к потенциалам выделения щелочных металлов. Даже при переходе к нестационарным режимам и увеличении скорости сканирования диффузионный пик не формируется. При этом катодная волна смещается в отрицательную область потенциалов и заметно уширяется.

Анализ полуширин волн восстановления ионов диспрозия по общеизвестным диагностическим критериям (раздел 1.2) до скоростей поляризации 0,1 В/с дает

значения числа электронов, переносимых в ходе катодного процесса, близкое к трем. С увеличением скорости поляризации (υ > 0,1 В/с) наблюдается увеличение значения полуширин волн восстановления ионов диспрозия, что свидетельствует о переходе процесса электровосстановления ионов диспрозия к режиму, контролируемому скоростью переноса заряда.

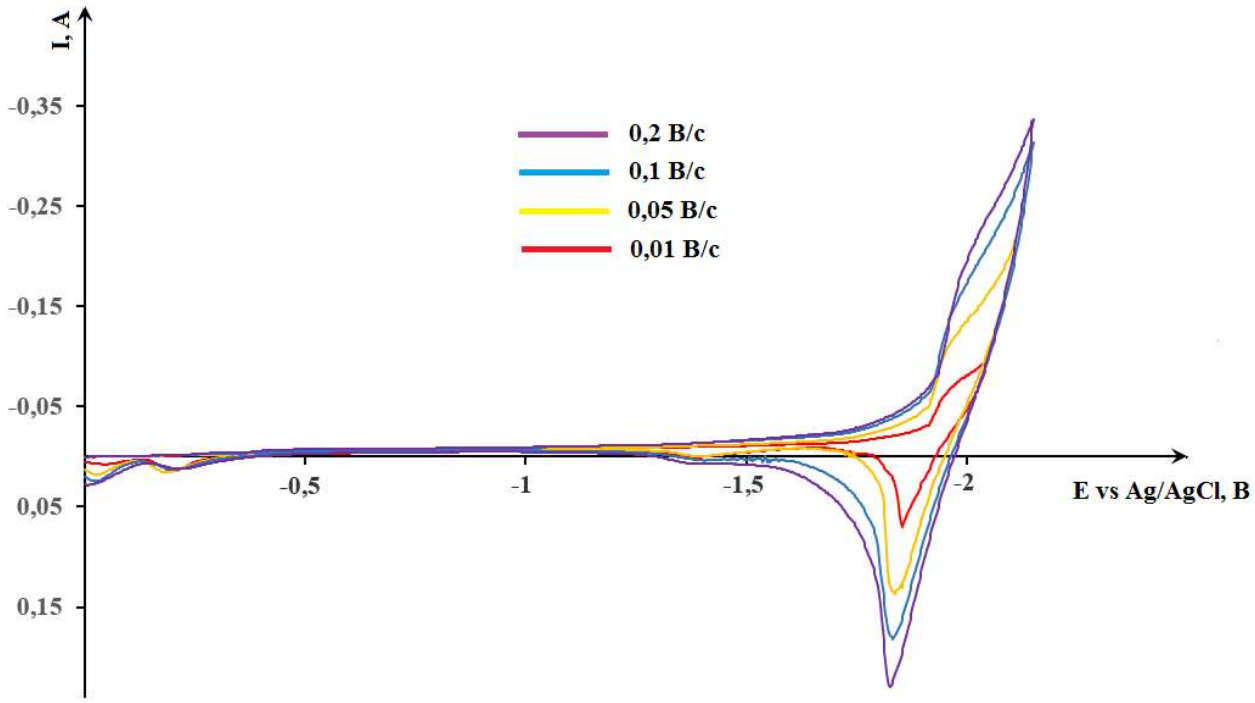


Рис. 1.8. Циклические вольтамперограммы эквимольного расплава KCl–NaCl, содержащего $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, снятые при варьировании v (0,01 – 0,2 В/с), T = 973 К, $S_{катода}$ = 0,64 см^2

На основании структуры хлоридных расплавов, содержащих ионы диспрозия, а именно, того, что ионы Dy^{3+}существуют в расплаве в виде хлоридных комплексов $[DyCl_6]^{3-}$ и количества электронов, переносимых в катодном процессе, суммарный процесс восстановления можно представить следующей реакцией:

$$[DyCl_6]^{3-} + 3e \leftrightarrow Dy + 6Cl^- \quad (1.32);$$

Из рис. 1.9 видно, что после отключения гальваностатического тока, достаточного для достижения потенциала электровосстановления ионов диспрозия, на кривых выключения наблюдается одна задержка потенциала (–1,98±0,1 В), соот-

ветствующая равновесному потенциалу Dy^0/Dy^{3+}. После данной задержки потенциал в течение короткого промежутка времени возвращается к стационарному потенциалу вольфрамового электрода. При поляризации электрода током ниже 0,05 А потенциал электрода не доходит до потенциала выделения диспрозия; после отключения гальваностатического импульса, на кривой отключения не наблюдается задержек, потенциал в течение 5–10 секунд возвращается к стационарному потенциалу вольфрамового электрода.

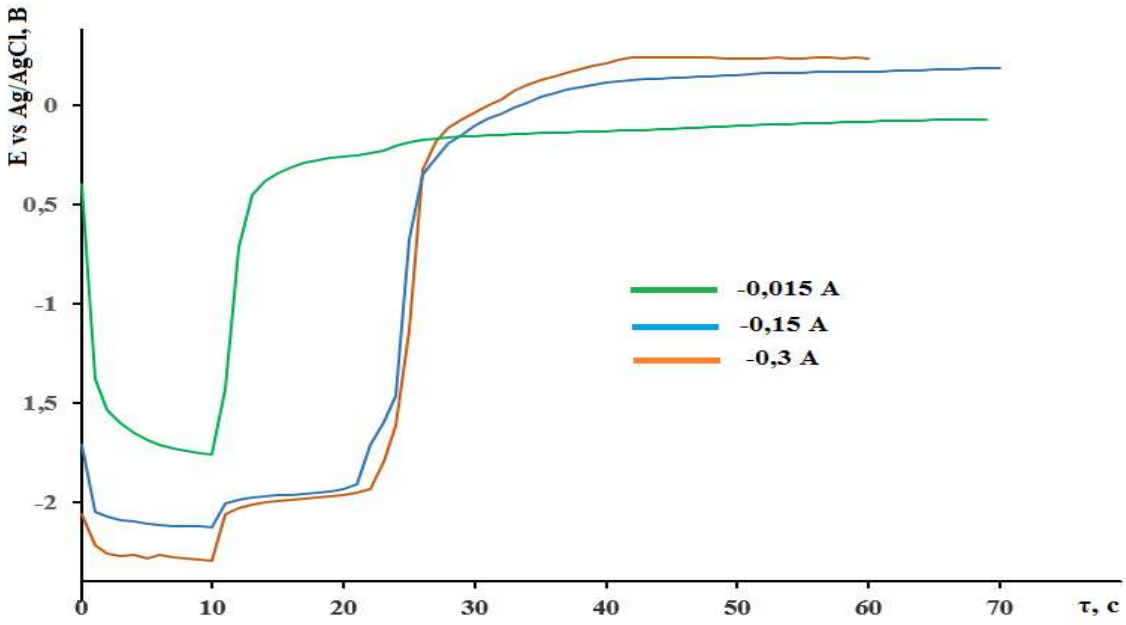


Рис. 1.9. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи эквимольной смеси KCl–NaCl, содержащей $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, снятые при различных токах поляризации, t = 10 с, T = 973 К, $S_{катода}$ = 0,64 см^2

При увеличении времени поляризации электрода, при одинаковом токе, увеличивается длительность задержки потенциала, соответствующего равновесному потенциалу Dy^0/Dy^{3+} (рис 1.10). На рисунке 1.11 приведена квадратно-волновая вольтамперограмма полученная в расплаве NaCl–KCl, содержащем $DyCl_3$ ($6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3). Здесь наблюдается четкий пик, связанный с уменьшением концентрации иона Dy^{3+} в том же диапазоне потенциалов, что и на циклической вольтамперограмме. Для обратимой электрохимической реакции кривая «ток – потенциал» имеет форму колокола, а ширина $W_{1/2}$ пика на половине его высоты задается уравнением 1.18 (раздел 1.2).

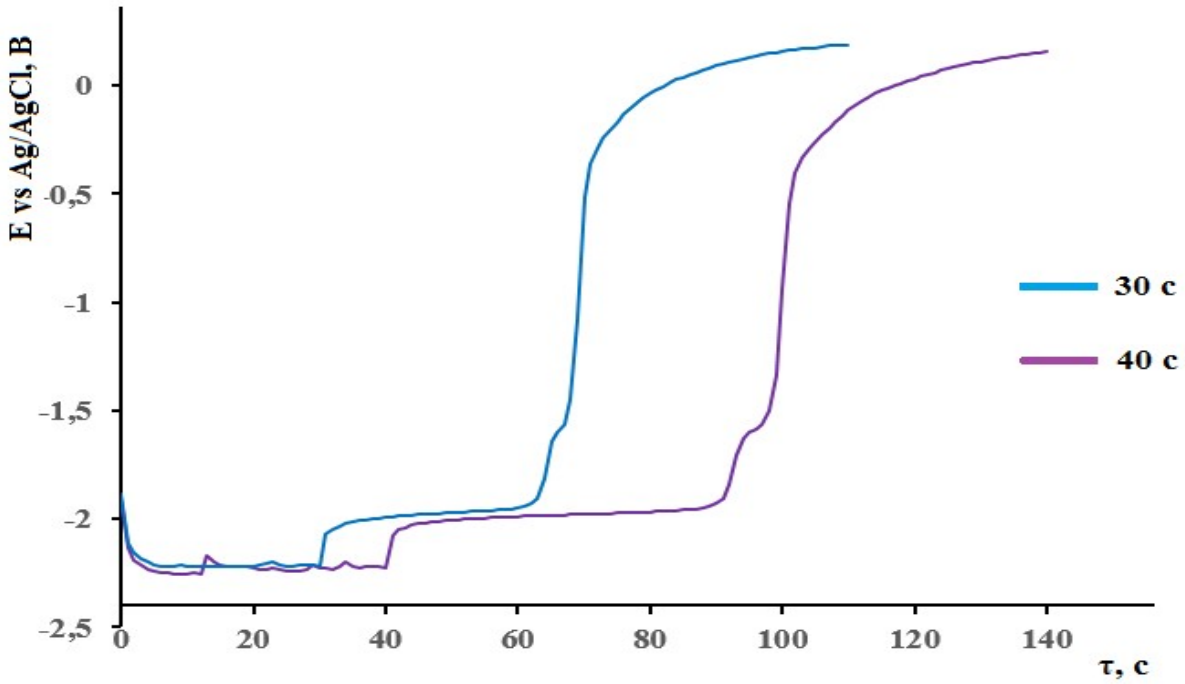


Рис. 1.10. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи эквимольной смеси KCl–NaCl, содержащей $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, снятые при различных временах поляризации (30с, 40с), I = 0,2 А, Т = 973 К, $S_{катода}$ = 0,64 см^2

В результате расчетов было получено значение $W_{1/2}$ равное 96 мВ и согласно уравнению (3) значение n=3,07±0,1 при 973 К, что еще раз подтверждает, что восстановление ионов Dy^{3+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl представляет собой одностадийный процесс с переносом трех электронов.

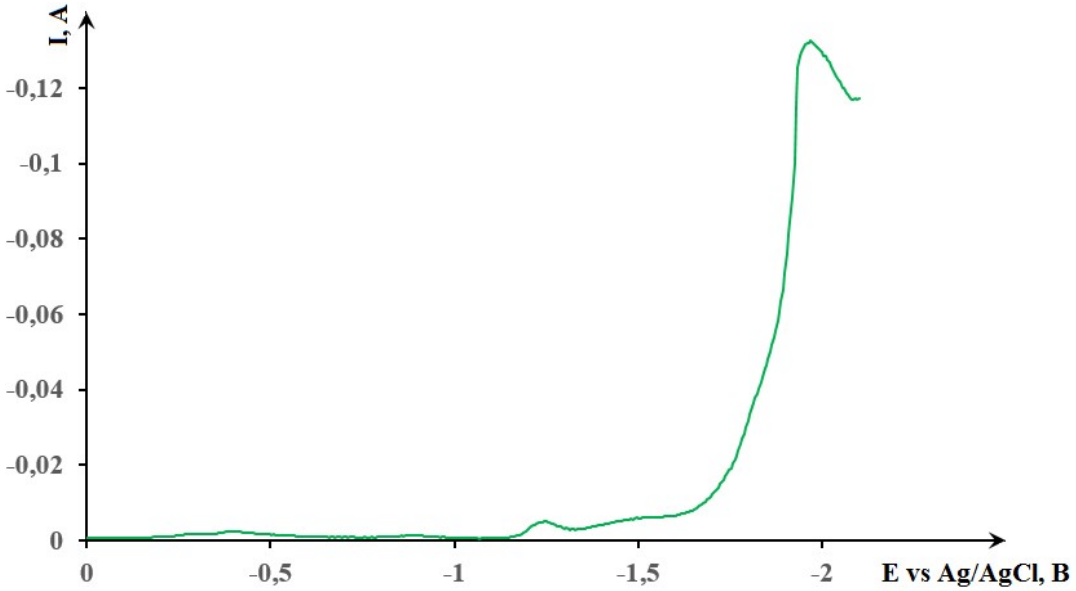


Рис. 1.11. Квадратно-волновая вольтамперометрия расплава NaCl–KCl–$DyCl_3$ ($6{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3), ω = 20 Hz, Т= 973 К, $S_{катода}$ = 0,64 см^2

С повышением частоты съемки наблюдается увеличение амплитуды пиков тока, что связано с ускорением электрохимических процессов и уменьшением времени, доступного для релаксации системы. При этом отмечается смещение потенциалов пиков в сторону более отрицательных значений, что может быть обусловлено кинетическими ограничениями и увеличением вклада нефарадеевских токов (рис 1.12) [51].

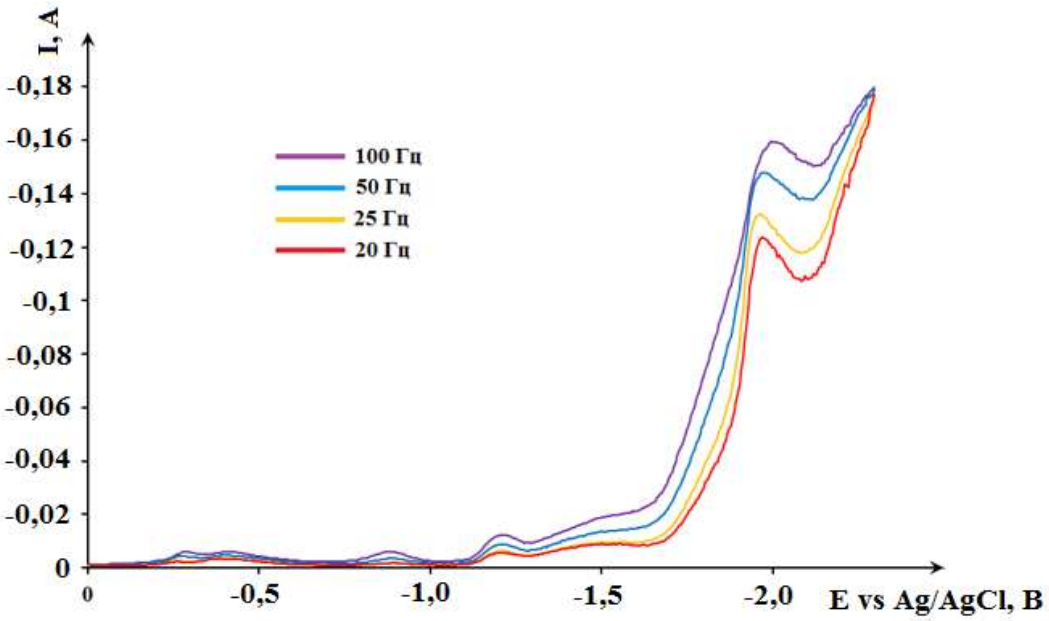


Рис.1.12. Квадратно-волновые вольтамперограммы эквимольной смеси KCl–NaCl, содержащей $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, снятые до –2,3 В относительно серебряного электрода сравнения, при различных частотах, T = 973 K, $S_{катода}$ = 0,64 см^2

1.6 Исследование электровосстановления ионов металлов триады железа в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах

1.6.1 Исследование процесса электровосстановления ионов кобальта в эвтектическом расплаве KCl–NaCl– CsCl

Рисунок 1.13а демонстрирует циклические вольтамперограммы процесса электровосстановления ионов Co^{2+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl на вольфрамовом катоде.

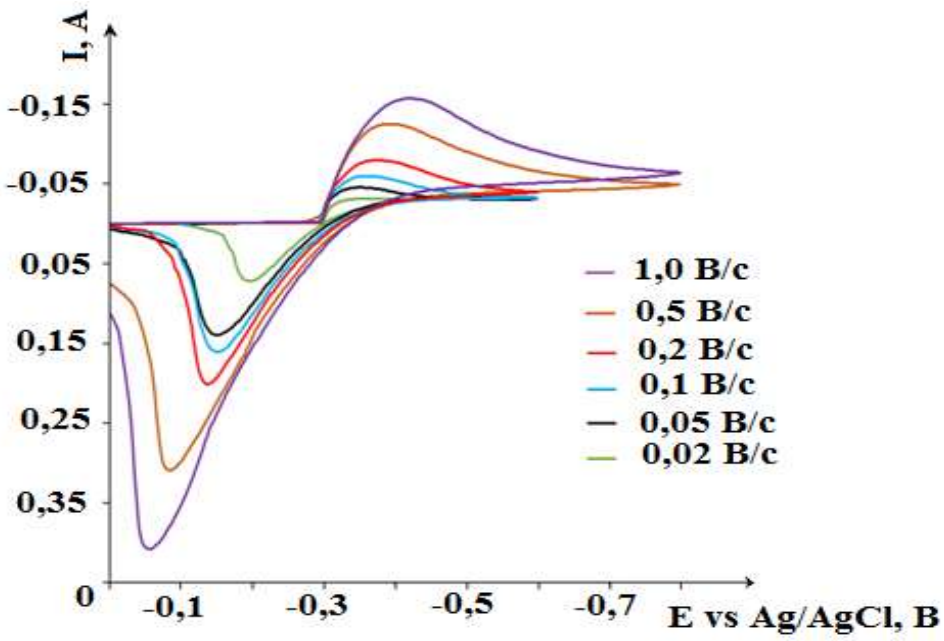


Рис. 1.13 а. Циклические вольтамперограммы эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/см^3 $CoCl_2$, при различных скоростях поляризации, катод – W, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2

На катодной ветви циклической вольтамперограммы в области потенциалов –(0,3÷0,4) В относительно серебряного электрода сравнения наблюдается волна восстановления ионов кобальта. Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах завершения волны восстановления ионов Co^{2+} показал, что катодный осадок представляет собой фазу металлического кобальта. На анодной ветви циклической вольтамперограммы регистрируется единственная волна окисления электроосаждённого кобальта. Рост скорости сканирования смещает катодную волну восстановления Co^{2+} в отрицательную область, одновременно увеличивая пиковый ток. Для установления характера восстановления Co^{2+} мы проанализировали вольтамперные кривые по диагностическим параметрам (раздел 1.2). В таблице 2 представлены результаты анализа и рассчитаные значения параметров электровосстановления ионов Co^{2+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K.

На рисунке 1.13б представлена зависимость соотношения $I_p/v^{1/2}$ от $v^{1/2}$ для электровосстановления ионов Co^{2+}.

Таблица 2. Кинетические параметры электровосстановления ионов Co^{2+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K. $C(CoCl_2) = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/см^3.

V, В/с	$V^{1/2}$, $(В/с)^{1/2}$	I_p, А/см^2	$I_p/V^{1/2}$, $А \cdot с^{1/2}/см^2 \cdot В^{1/2}$	$\Delta E = E_p - E_{p/2}$, В	n (αn_α)
0,01	0,1	0,020	0,205	0,027	2,1
0,02	0,1414	0,029	0,205	0,027	2,1
0,1	0,3132	0,065	0,204	0,026	2,1
0,2	0,4472	0,088	0,196	0,028	2,0
0,4	0,6324	0,118	0,187	0,046	1.35
0,8	0,8944	0,144	0,161	0,053	1.1
1,0	1,0	0,165	0,162	0,053	1.1
5,0	2,236	0,296	0,130	0,070	1,4
10,0	3,1622	0,376	0,119	0,100	1,3

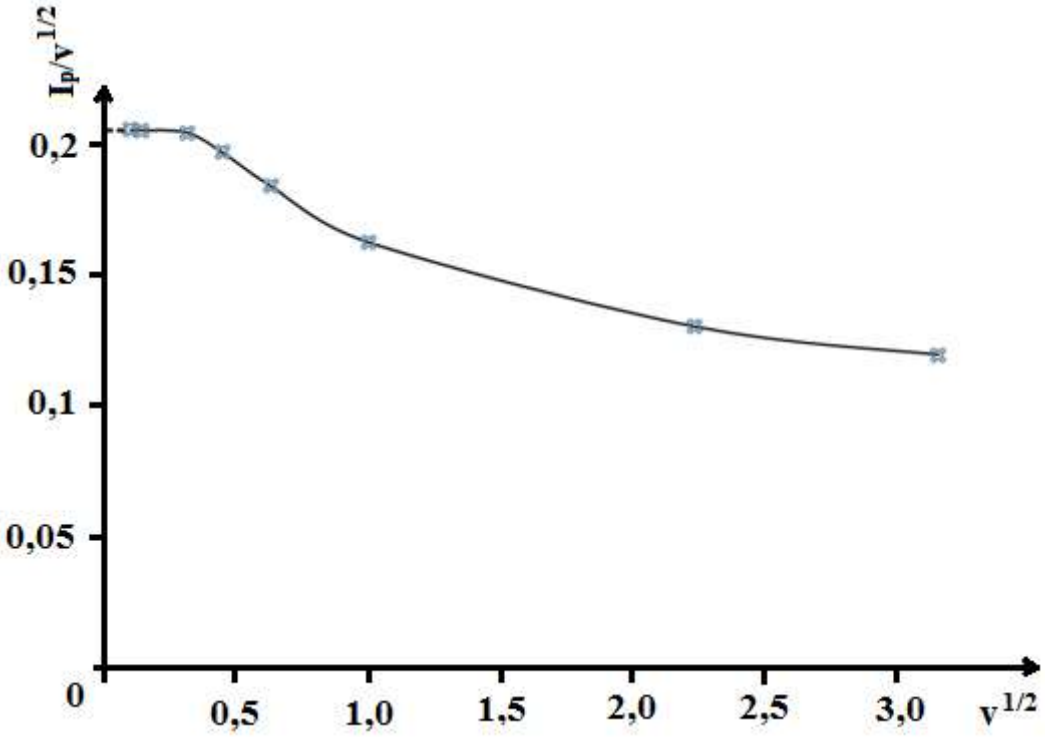


Рис. 1.13б. Зависимость $I_p/v^{1/2}$ от $v^{1/2}$ электровосстановления ионов Co^{2+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K, $C(CoCl_2) = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/см^3

Значение соотношения $I_p/v^{1/2}$ до скоростей поляризации 0,2 В/с практически не зависит от $v^{1/2}$, что свидетельствует о диффузионном контроле и обратимом характере электровосстановления ионов кобальта. Серпообразная форма волны элек-

тровосстановления Co^{2+} при этих условиях может также свидетельствовать о диффузионном контроле и обратимом характере электровосстановления ионов кобальта. При скоростях поляризации больше 0,2 В/с значение $I_p/v^{1/2}$ уменьшается с ростом $v^{1/2}$, что свидетельствует о переходе к квазиобратимому режиму электровосстановления ионов Co^{2+}. При скоростях поляризации выше 0,8 В/с соотношение $I_p/v^{1/2}$ практически мало зависит от $v^{1/2}$, и в этой области скоростей поляризации процесс электровосстановления контролируется скоростью переноса заряда. Из значений полуширины пика волн восстановления ионов Co^{2+} по уравнению 1.6 (раздел 1.2), применимого для случаев, когда на электроде выделяется твердая металлическая фаза, рассчитаны значения числа электронов, переносимых в электродном процессе. В интервале скоростей поляризации 0,02÷0,2 В/с значение n=2,0÷2,1. С увеличением скорости поляризации и переходом режима протекания электродного процесса в квазиобратимый и необратимый рассчитаны значение αn_α по уравнению Делахея 1.11 из раздела 1.2 (таблица 2).

Из значений величин $i_p/v^{1/2}$ при скоростях поляризации меньших 0,2 В/с (рис. 3.21), когда лимитирующей стадией является диффузия, а электродный процесс обратим, по уравнению Берзинса–Делахея, применимого для диффузионного контролируемого процесса, включающего осаждение на катоде твердой фазы металлического диспрозия, по уравнению 1.2 были рассчитаны значения коэффициентов диффузии ионов Co^{2+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ионов Co^{2+} ($2{,}5\cdot10^{-5}$ $см^2\cdot с^{-1}$) находятся в хорошем согласии с значениями полученными авторами [14-16] в расплавах NaCl–$CoCl_2$, KCl–NaCl–$CoCl_2$.

Одностадийный характер электровосстановления ионов Co^{2+} подтверждает квадратно-волновая вольтамперограмма на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/$см^3$ $CoCl_2$ (рис. 1.14).

Четкий пик E_c, связанный с уменьшением концентрации иона Co^{2+}, наблюдается в том же диапазоне потенциалов, что и на циклической вольтамперограмме. Для обратимой электрохимической реакции кривая «ток–потенциал» имеет форму колокола, а ширина пика на половине его высоты $W_{1/2}$ задается уравнением 1.18

(раздел 1.2). Для трех съемок квадратно-волновой вольтамперограммы было получено среднее значение $W_{1/2}$, равное (110 ± 10) мВ и, согласно уравнению (4), значение n=2,2±0,1 при 823 K, а это подтверждает, что восстановление ионов Co^{2+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl представляет собой одностадийный процесс с переносом двух электронов [52, 53].

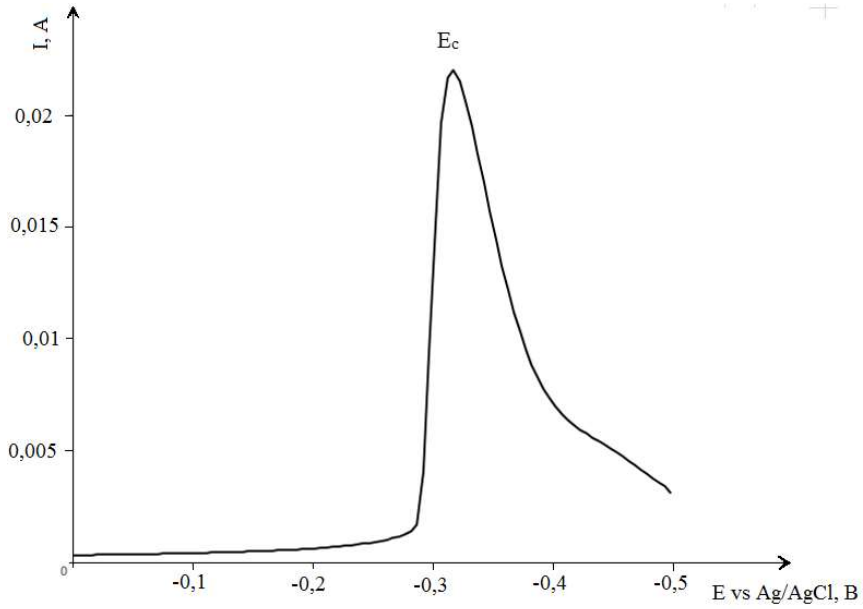


Рис. 1.14. Квадратно-волновая вольтамперограмма электровосстановления ионов Co^{2+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K, C ($CoCl_2$) = 5,0 ·10^{-5} моль/см^3, ω =25 Гц, $S_{катода}$= 0,4 см^2

На основании того [54, 55], что ионы Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} в хлоридных расплавах существуют в виде комплексных ионов $[CoCl_4]^{2-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^{-}$, электровосстановление ионов кобальта можно записать следующей реакцией:

$$[CoCl_4]^{2-} + 2e \rightarrow Co^0 + 4Cl^- . \qquad (1.33)$$

1.6.2 Исследование процесса электровосстановления ионов железа в эвтектическом расплаве KCl–NaCl– CsCl

На рис. 1.15а и 1.15б представлены циклические вольтамперограммы на вольфрамовом электроде процесса электровосстановления ионов Fe^{3+} на фоне эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl.

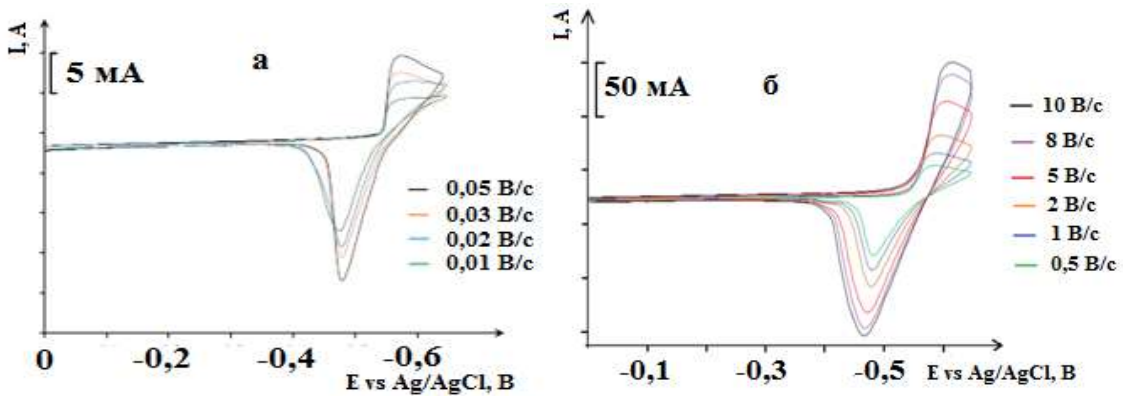


Рис. 1.15. Циклические вольтамперограммы эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$ снятые при варьировании v, катод – W, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,26 см^2

На катодной ветви циклической вольтамперограммы в области потенциалов –(0,55÷0,6) В относительно серебряного электрода сравнения наблюдается волна восстановления ионов железа. Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах завершения волны восстановления ионов Fe^{3+} показал, что катодный осадок представляет собой фазу металлического железа. На анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдается также одна волна – это волна окисления, выделившегося в катодном процессе металлического железа. При скорости сканирования до 0,2 В/с пиковый ток восстановления Fe^{3+} возрастает, тогда как потенциалы пика (E_p) и полуволны ($E_{p/2}$) остаются стабильными — катодного смещения не наблюдается (рис. 1.16).

В таблице 3 представлены результаты анализа и рассчитаны значения параметров электровосстановления ионов Fe^{3+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K.

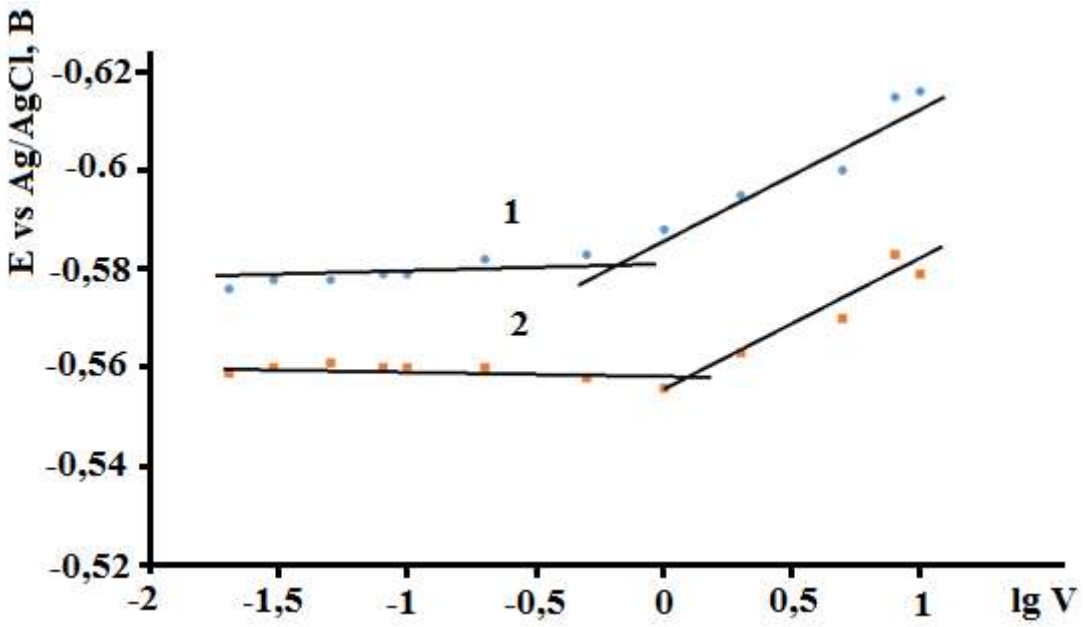


Рис. 1.16. Зависимость потенциала пика (1) и потенциала полупика (2) от lg V электровосстановления ионов железа в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$, T = 823 K

Таблица 3. Кинетические параметры электровосстановления ионов Fe^{3+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K, C($FeCl_3$) = $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3.

V, V/s	I_p, A/cm^2	$I_p/ V^{1/2}$, $(A \cdot s^{1/2})/(sm^2 \cdot V^{1/2})$	E_p, V	$E_{p/2}$, V	ΔE, V	n (αn_α)
0,01	0,016	0,162	–	0,554	–	–
0,02	0,023	0,167	0,576	0,559	0,017	3,1
0,03	0,029	0,168	0,578	0,560	0,018	3,0
0,05	0,037	0,165	0,578	0,561	0,017	3,1
0,08	0,045	0,162	0,578	0,560	0,018	3,0
0,1	0,049	0,161	0,579	0,560	0,019	2,9
0,2	0,069	0,156	0,582	0,560	0,022	2,5
0,5	0,107	0,150	0,583	0,558	0,025	2,16
1,0	0,144	0,144	0,588	0,556	0,032	1,7
2,0	0,196	0,139	0,595	0,563	0,032	1,7
5,0	0,309	0,138	0,600	0,570	0,030	1,8
8,0	0,406	0,141	0,615	0,583	0,032	1,7
10,0	0,447	0,141	0,616	0,579	0,037	1,5

На рис. 1.17 представлена зависимость соотношения $I_p/v^{1/2}$ от $v^{1/2}$ для электровосстановления ионов Fe^{3+}. Значение соотношения $I_p/v^{1/2}$ до скоростей поляризации 0,2 В/с практически не зависит от $v^{1/2}$, также постоянство значений потенциала пика

и полупика в этом интервале потенциалов свидетельствует о диффузионном контроле и обратимом характере электровосстановления ионов железа. При v > 0,2 В/с отношение $I_p/v^{1/2}$ снижается с ростом $v^{1/2}$, указывая на смену режима восстановления Fe^{3+} на квазиобратимый. При скоростях поляризации выше 0,8 В/с соотношение $I_p/v^{1/2}$ практически также мало зависит от $v^{1/2}$. В этой области скоростей поляризации процесс электровосстановления ионов Fe^{3+} контролируется скоростью переноса заряда.

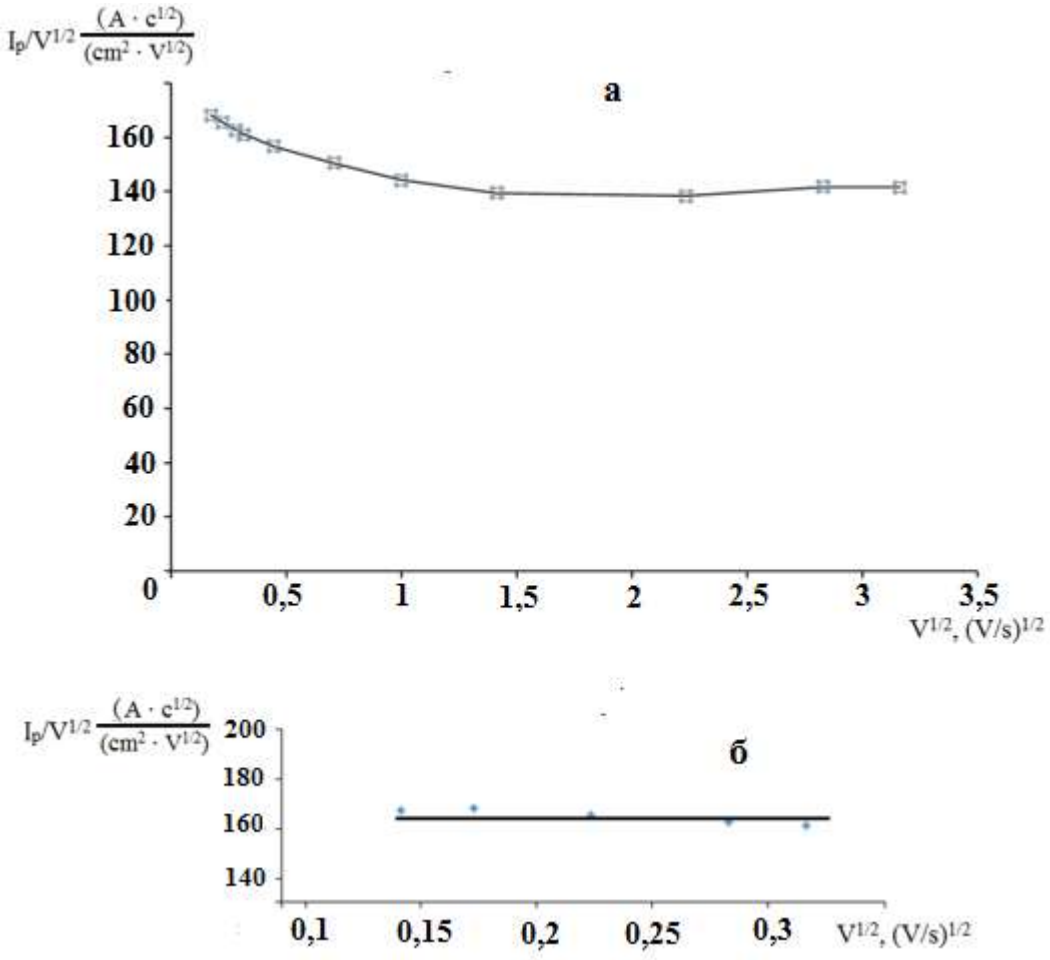


Рис. 1.17. Зависимость $I_p/v^{1/2}$ от $v^{1/2}$ (а) – в интервале скоростей (0,01-10,0) В/с, (б) – в интервале скоростей (0,01-0,1) В/с электровосстановления ионов Fe^{3+} на вольфрамовом электроде в эвтектической смеси KCl–NaCl–CsCl, T = 823 K,
C ($FeCl_3$) = $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3

Из значений полуширины пика волны восстановления ионов Fe^{3+}, рассчитанных по уравнению 1.6 (раздел 1.2), справедливому для случаев, когда на электроде

выделяется твердая фаза металлического железа, рассчитаны значения числа электронов, переносимых в электродном процессе. В интервале скоростей поляризации 0,02÷0,1 В/с значение n=3,0 ± 0,1.

Из значений величин $I_p/v^{1/2}$ при скоростях поляризации меньше 0,2 В/с (рис. 1.17), когда лимитирующей стадией является диффузия, а электродный процесс обратим и на катоде осаждается твердая фаза металлического железа по уравнению 1.2 (раздел 1.2), были рассчитаны значения коэффициентов диффузии ионов Fe^{3+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ионов Fe^{3+} ($1{,}6\cdot10^{-5}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$) находятся в хорошем согласии с значениями полученными авторами [14-16] в расплавах NaCl–$FeCl_3$, KCl–NaCl–$FeCl_3$.

Одностадийный характер электровосстановления ионов Fe^{3+} подтверждают квадратно-волновые вольтамперограммы на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$ (рис. 1.18).

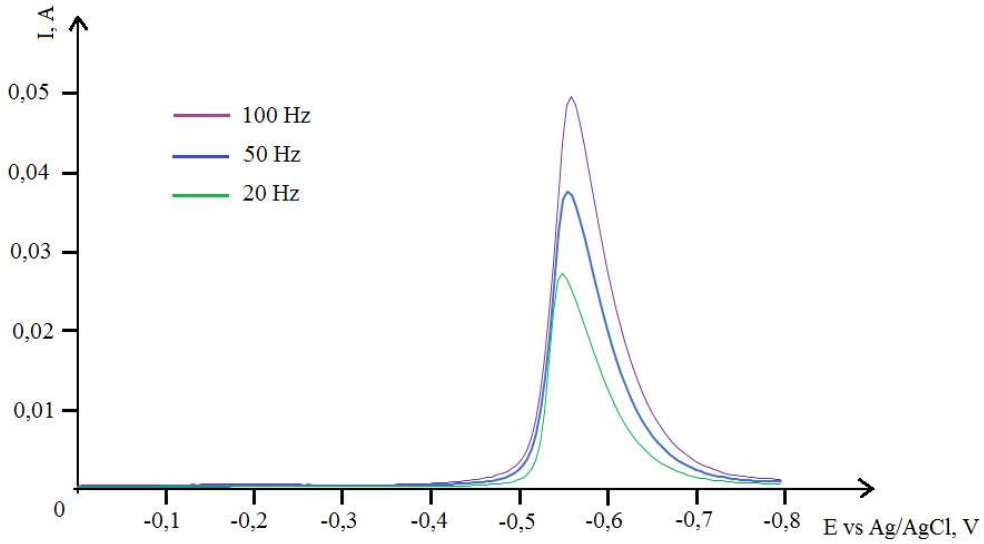


Рис. 1.18. Квадратно-волновые вольтамперограммы электровосстановления ионов Fe^{3+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при различных частотах. C($FeCl_3$) = $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, T = 823 K, $S_{катода}$= 0,26 см^2

Четкий пик, связанный с уменьшением концентрации иона Fe^{3+}, наблюдается в том же диапазоне потенциалов, что и на циклической вольтамперограмме. Для обратимой электрохимической реакции кривая «ток – потенциал» имеет форму ко-

локола, а ширина пика на половине его высоты $W_{1/2}$ задается уравнением 1.18 (раздел 1.2).

Для трех съемок квадратно-волновой вольтамперограммы было получено среднее значение $W_{1/2}$ при частоте 20 Гц, равное 83 мВ, и согласно уравнению (4) значение n = 3,0 при 823 K. Это подтверждает, что восстановление ионов Fe^{3+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl представляет собой одностадийный процесс с переносом трех электронов [56, 57].

$$[FeCl_4]^- + 3e \rightarrow Fe^0 + 4Cl^- \quad . \qquad (1.34)$$

1.6.3 Исследование процесса электровосстановления ионов никеля в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl

На рис. 1.19 показаны циклические вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–CsCl–$NiCl_2$ ($1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3). На них наблюдаются четкие пики, связанные с электровосстановлением ионов никеля при потенциалах –(0,11÷0,15) В относительно серебряного электрода сравнении. Продукт потенциостатического электролиза при потенциале завершения волны восстановления ионов никеля, по данным рентгенофазового анализа состоял из фазы металлического никеля. Рост скорости сканирования увеличивает пиковый ток восстановления Ni^{2+} и вызывает небольшой катодный сдвиг волны в отрицательную область потенциалов. В таблице 4 представлены результаты анализа вольтамперных зависимостей электровосстановления ионов Ni^{2+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K.

На квадратно-волновых вольтамперограммах (рис. 1.20) присутствует также четкий пик, связанный с электровосстановлением ионов никеля в той же области потенциалов, что и на циклических вольтамперограммах. С увеличением частоты съемки наблюдается увеличение амплитуды пиков тока, что связано с ускорением электрохимических процессов и уменьшением времени, доступного для релаксации системы.

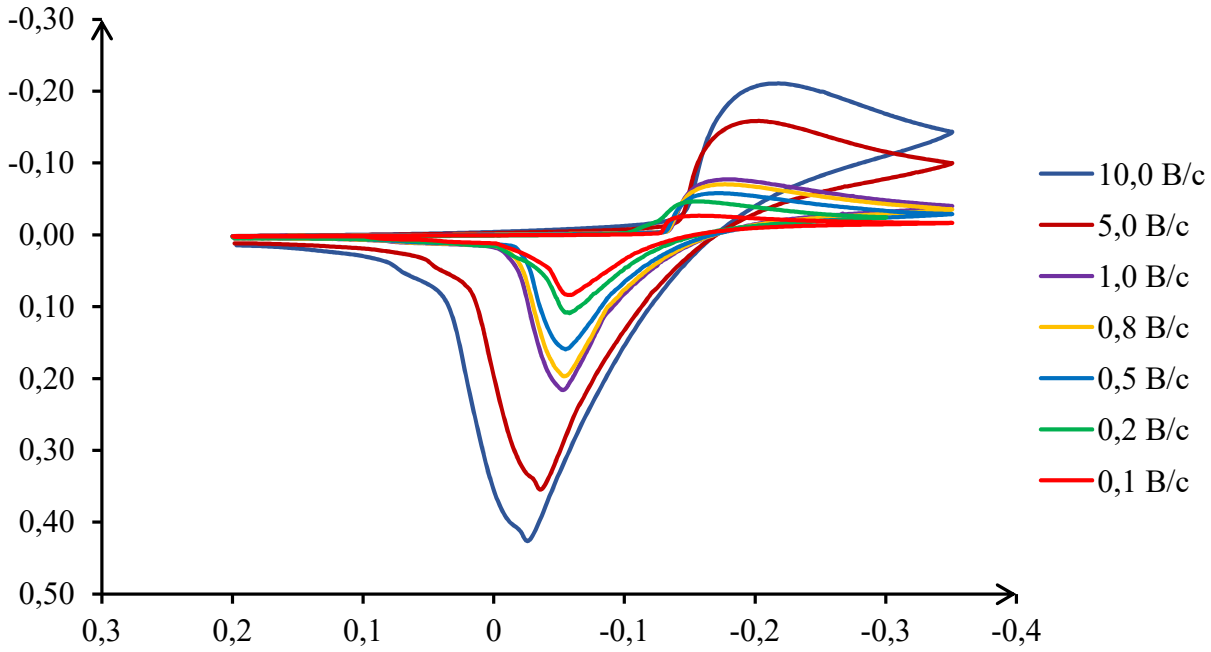


Рис. 1.19. Циклические вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $NiCl_2$. T = 823 K, катод – W, S = 0,259 см^2

Таблица 4. Значение некоторых параметров электровосстановления ионов Ni^{2+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K.
C ($NiCl_2$) = $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3.

v, В/с	I_p, А/см^2	$v^{1/2}$, см^{2}В$^{1/2}$	$I_p/ v^{1/2}$, А/см^2/ см^{2}В$^{1/2}$	ΔE, В = $E_p - E_{p/2}$	n, (αn_α)
0,1	0,111	0,316	0,353	0,024	2,25
0,2	0,202	0,447	0,452	0,027	2,0
0,5	0,258	0,707	0,365	0,029	1,86
0,8	0,305	0,894	0,341	0,036	1,5
1,0	0,327	1,0	0,327	0,038	1,42
5,0	0,684	2,236	0,305	0,046	1,17
10,0	0,920	3,162	0,291	0,048	1,12

Значение I_p электровосстановления ионов Ni^{2+} прямо пропорционально увеличивается с повышением $v^{1/2}$ до скоростей поляризации 0,5 В/с и экстраполируется в начало координат (рис. 1.21). Такой характер зависимости I_p от $v^{1/2}$ свидетельствует о диффузионном контроле и обратимом характере электровосстановления этих ионов. При скоростях поляризации больше 0,5 В/с нарушается прямо пропорциональная зависимость I_p с ростом $v^{1/2}$, что свидетельствует о переходе к квазиобратимому характеру электровосстановления ионов Ni^{2+}.

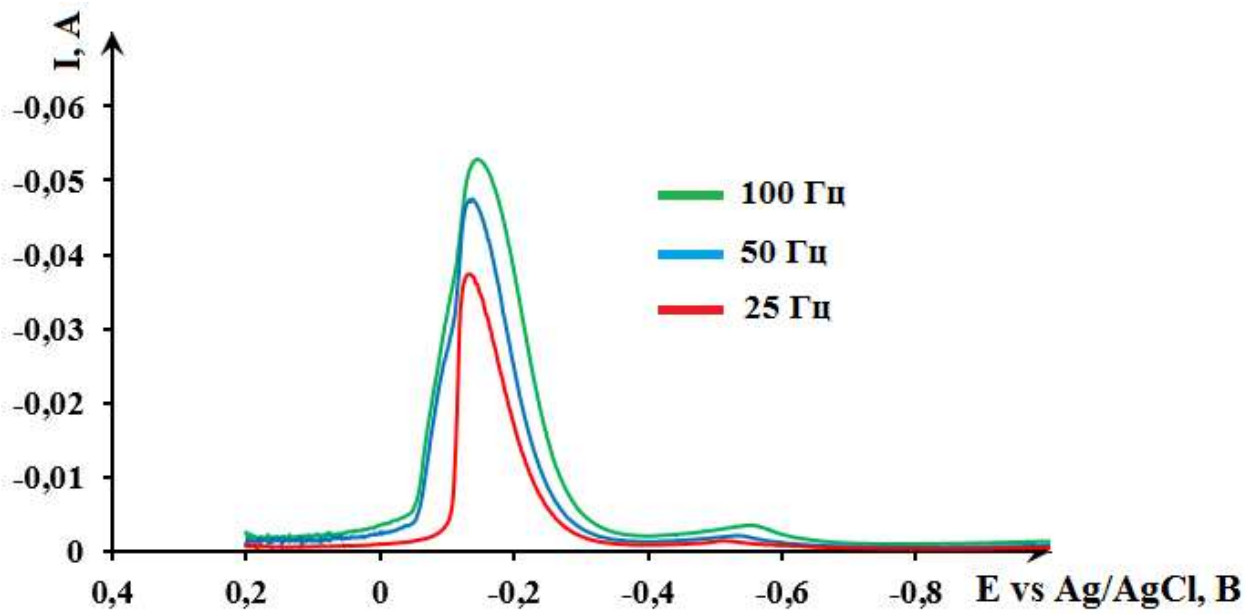


Рис. 1.20. Квадратно-волновые вольтамперограммы эвтектической смеси KCl–NaCl–CsCl, содержащей $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $NiCl_2$, снятые до –0,9 В относительно серебряного электрода сравнения, при различных частотах, катод – W, T = 823 K, $S_{катод}$ = 0,22 см^2

Из значений полуширин пика волн восстановления ионов Ni^{2+}, по уравнению 1.4 (раздел 1.2) рассчитаны значения числа электронов, переносимых в электродном процессе (n=2,0±0,1), а процесс электровосстановления ионов никеля можно представить следующей реакцией:

$$[NiCl_4]^{2-} + 2e \rightarrow Ni^0 + 4\ Cl^- . \qquad (1.35)$$

Из значений величин $I_p/v^{1/2}$ при скоростях поляризаций меньше 0,5 В/с (рис. 1.21), когда лимитирующей стадией является диффузия, а электродный процесс обратим, по уравнению 1.2 (раздел 1.2) Берзинса–Делахея, применимого для диффузионно–контролируемого процесса, включающего осаждение на катоде твёрдой фазы металлического никеля, было рассчитано значение коэффициента диффузии ионов Ni^{2+} в расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K: ($3{,}0\pm0{,}1\cdot10^{-5}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$). Рассчитанные коэффициенты диффузии Ni^{2+} хорошо согласуются с данными работы [15].

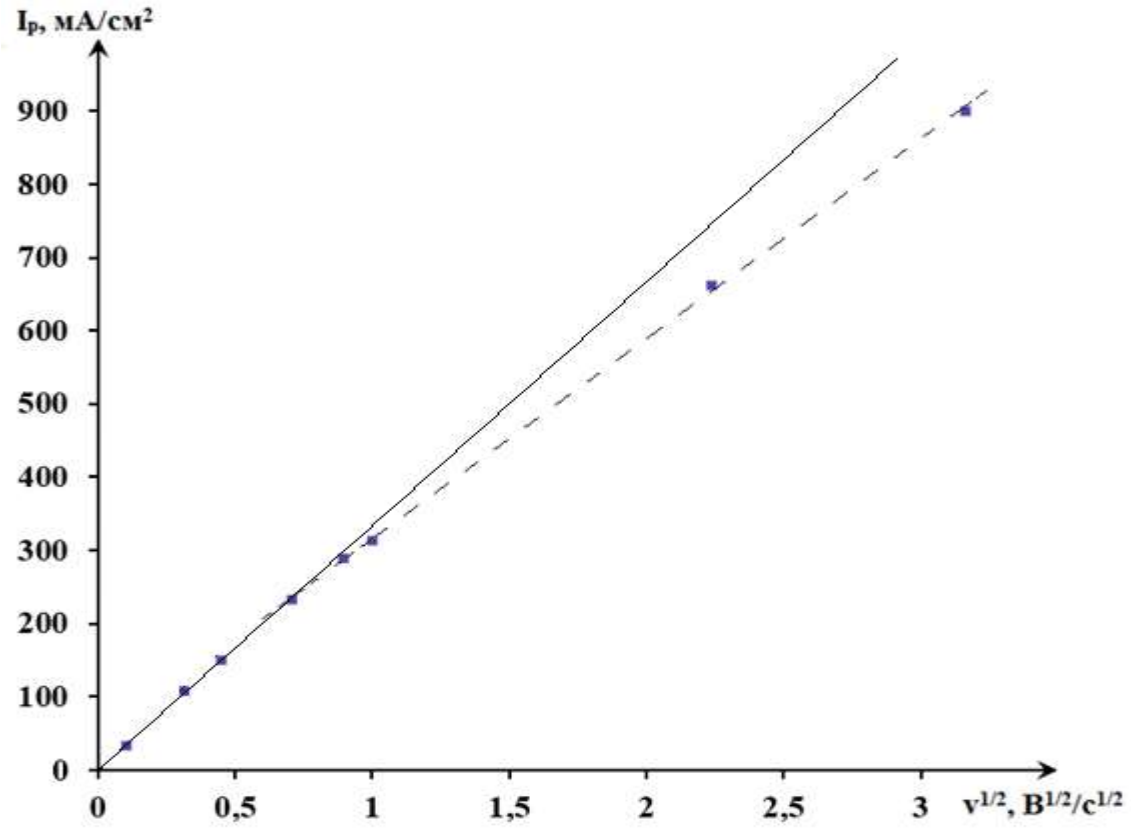


Рис. 1.21 Зависимость I_p от $v^{1/2}$ для процесса электровосстановление ионов никеля в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, катод – W, C ($NiCl_2$) = $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3.

1.6.4 Исследование процесса электровосстановления ионов металлов триады железа в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973K

На рис. 1.22 и 1.23 представлены циклические вольтамперограммы на вольфрамовом электроде процесса электровосстановления хлоридных комплексов Fe^{3+} и Co^{2+} на фоне эквимольного расплава KCl–NaCl при 973 K. На катодной ветви циклических вольтамперограмм в области потенциалов –(0,5÷0,6) В, –(0,3÷0,4) В относительно серебряного электрода сравнения наблюдается волна восстановления хлоридных комплексов Fe^{3+} и Co^{2+}, соответственно.

Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах завершения волны показал, что катодный осадок представляет собой фазы металлического железа и кобальта. На анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдается одна волна окисления металлического кобальта, а в случае окисления металлического железа наблюдается две волны. Если поляризацию электрода проводить до –1,0 В, то на вольтамперной кривой стадийность процесса электроокисления металлического железа менее выражено.

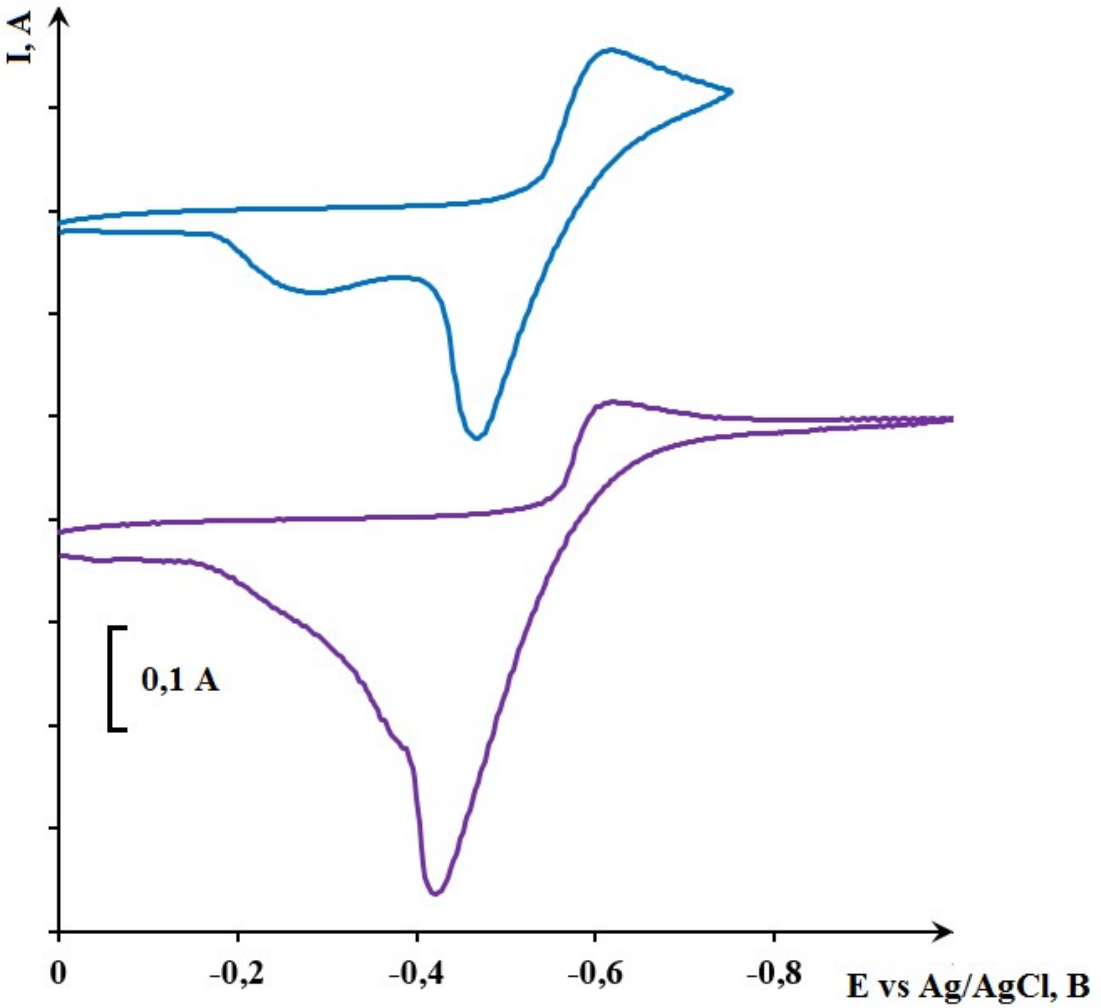


Рис. 1.22 Циклические вольтамперограммы эквимольного расплава KCl–NaCl, содержащего трихлорид железа, $C(FeCl_3) = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 на вольфрамовом электроде, V = 0,2 В/с, T = 973K, $S_{катода}$= 0,64 см^2

Анализ волны восстановления ионов Fe^{3+} по диагностическим критериям хроновольтамперометрического метода отражает трёхэлектронный процесс восстановления ионов $Fe^{3+,}$ контролируемый диффузионной стадией:

$$[FeCl_4]^- + 3e \leftrightarrow Fe^0 + 4Cl^-. \qquad (1.34)$$

Окисление металлического железа происходит в две стадии:

$$Fe^0 - 2e \leftrightarrow Fe^{2+} \text{ и } Fe^{2+} - 1e \leftrightarrow Fe^{3+} \qquad (1.36)$$

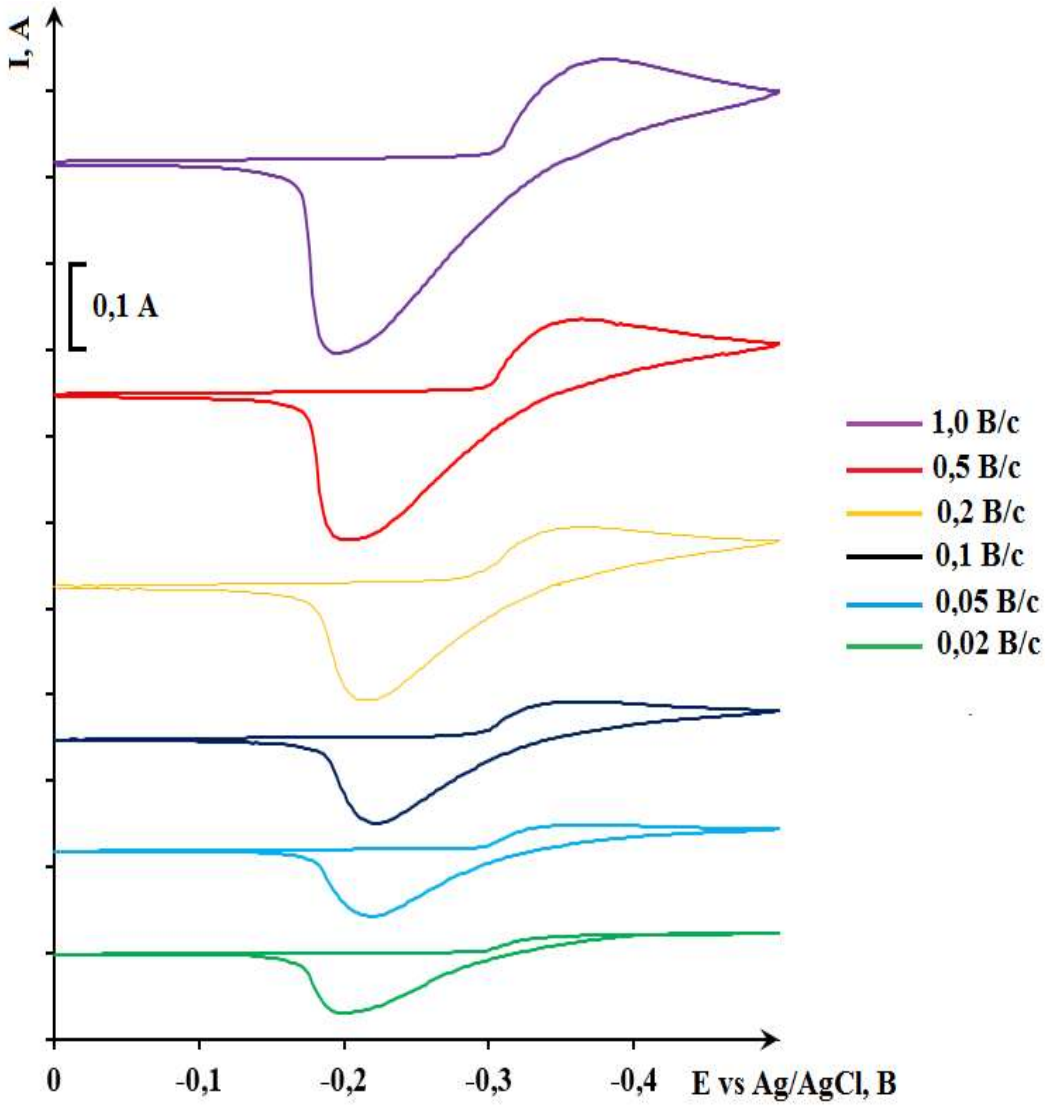


Рис. 1.23. Циклические вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–$CoCl_2$, снятые с варьированием v, C($CoCl_2$) = $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3, катод – W, T = 973 K, $S_{катода}$= 0,64 см^2

Расчет числа электронов, переносимых в ходе процесса электровосстановления ионов кобальта, по значению полуширины волны для скоростей поляризации, меньших 0,1 В/с, по уравнению 1.4 (раздел 1.2) дает значение n=2 ± 0,1.

$$[CoCl_4]^{2-} + 2e \leftrightarrow Co^0 + 4Cl^-. \qquad (1.33)$$

Электрохимическое поведение ионов Ni^{2+} аналогично поведению ионов кобальта с той лишь разницей, что восстановление ионов никеля протекает в более положительной области потенциалов –(0,05÷0,1) В [51].

1.7 Выводы к главе 1.

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперметрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи исследовано электрохимическое поведение ионов диспрозия на инертном вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K и эквимольном расплаве KCl-NaCl при температуре 973 K. Установлено, что электровосстановление ионов Dy^{3+} как в расплаве KCl–NaCl–CsCl , так и в расплаве KCl–NaCl протекает обратимо в одну трехэлектронную стадию до скоростей поляризации 0,1 В/с. Увеличение скорости поляризации позволяет выявить замедленность стадии переноса заряда и переход к квазиобратимому характеру электровосстановления. Рассчитано значение коэффициента диффузии ионов $DyCl_6^{3-}$ ($0{,}4\cdot10^{-5}$ $см^2\cdot с^{-1}$) в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K. Из хронопотенциограмм разомкнутой цепи определен условный стандартный электродный потенциал Dy^{3+}/Dy^0 –(2,135÷2,150) В в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K и –(2,000÷2,015) В в эквимольном расплаве KCl–NaCl при температуре 973 K относительно серебряного электрода сравнения. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи исследовано электрохимическое поведение ионов металлов триады железа (Ni^{2+},Co^{2+},Fe^{3+}) на инертном вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823 K и эквимольном расплаве KCl–NaCl при температуре 973 K. Установлено, что электровосстановление ионов Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} как в расплаве KCl–NaCl–CsCl , так и в расплаве KCl–NaCl протекает обратимо в одну стадию до скоростей поляризации 0,2 В/с с переносом двух электронов при электровосстановлении ионов никеля, кобальта и трех электронов при электровосстановлении ионов железа. Увеличение скорости поляризации позволяет выявить замедленность стадии переноса заряда и переход к квазиобратимому характеру электровосстановления ионов металлов триады железа.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ KCl–NaCl–CsCl И ЭКВИМОЛЬНОМ KCl–NaCl РАСПЛАВАХ

2.1 Литературный обзор

В обзорах [58] и [59] представлено современное состояние электрохимического синтеза интерметаллидов РЗМ в ионных расплавах. Наибольшее количество работ посвящено электросинтезу интерметаллидов РЗМ с алюминием и цинком с использованием как инертных электродов (вольфрам, молибден) [60-63], так и твердого активного алюминиевого [64-76] и жидкого цинкового [77-83] электродов. В данных аналитических обзорах также приводятся работы, посвященные исследованию электрохимического синтеза интерметаллидов РЗМ с использованием твердого медного [90-94], жидкого висмутового [78-92] и галлиевого [93, 94] электродов.

Несмотря на активное изучение электрохимического синтеза интерметаллидов на основе редкоземельных элементов (РЗМ), исследования, посвященные получению интерметаллидов РЗМ с металлами триады железа (железо, кобальт, никель), встречаются значительно реже. Подобный дисбаланс может объясняться рядом обстоятельств. Среди них – существенные различия в потенциалах выделения РЗМ и металлов триады железа в хлоридных расплавах, наличие различных степеней окисления (Fe^{2+}, Fe^{3+}), малые значения свободной энергии образования интерметаллидов, а также сложности в управлении составом и структурой конечных продуктов. Тем не менее, такие системы представляют большой интерес для материаловедения. Интерметаллиды на основе РЗМ и металлов триады железа обладают уникальными магнитными и каталитическими свойствами, а также возможно их использования для аккумулирования и хранения водорода. Это делает их перспективными для использования в современных высокотехнологичных отраслях современной техники.

В литературе имеется лишь ограниченное число работ, посвященных электрохимическому восстановлению ионов РЗМ совместно с ионами металлов триады железа. В работе [95] были получены циклические вольтамперограммы расплава NaCl–KCl при 973 К, снятые при совместном содержании ионов никеля и диспрозия в расплаве на молибденовом и никелевом электродах. На них, помимо волн восстановления ионов диспрозия и никеля до чистых металлов, авторы обнаружили ряд других волн, соответствующих совместному электровосстановлению ионов диспрозия и никеля с образованием интерметаллических фаз Dy_xNi_y. На анодной ветви циклической вольтамперограммы также наблюдается волны электроокисления интерметаллидов диспрозия и никеля образовавшихся на катоде. Аналогичные исследования проведены этими же авторами для эквимольного расплава NaCl–KCl, содержащего хлорид неодима и хлорид никеля [96]. Этими авторами также на циклических вольтамперограммах наблюдался ряд волн совместного электровосстановления ионов неодима и никеля с образованием интерметаллических фаз Nd_xNi_y. Saila и соавторы [97] изучили с участием Dy(III) окислительные и восстановленные процессы в расплаве, состоящем из 55,56 масс. % LiF и 44,44 масс. % CaF_2, а также исследовали механизм легирования диспрозием никеля. K. Kawaguchi с соавторами [98] определили потенциалы выделения различных фаз сплавов Dy–Fe, применяя электрохимические методы для анализа реакционной способности Dy(III) с железными электродами в системе расплавленной соли LiF–CaF_2.

Японская компания Showa Denko разработала метод получения сплава Nd–Fe путем электролиза расплавленной соли в окислительной атмосфере, используя NdF_3 в качестве источника неодима [99]. Несмотря на высокую эффективность экспериментальных результатов, внедрение данного метода в промышленных масштабах остается затруднительным. Ю. Макасеев и коллеги [100] на железном катоде осаждали неодим для электролитического синтеза сплавов Nd–Fe в инертной атмосфере. В результате эксперимента был достигнут выход по току до 90%, что существенно превышает показатели, реализуемые в промышленных условиях. Авторы [101] путем электроосаждения редкоземельных элементов на кобальтовом электроде доказали возможность образования сплавов Re_xCo_y в расплавах. Исследован

механизм совместного электровосстановления ионов самария и кобальта, а также проведен синтез соответствующих интерметаллических соединений [102-104]. В расплаве LiCl–KCl–$SmCl_3$ (0,5 мол. %)–$CoCl_2$ (0,1 мол. %) при температуре 723 К на медном и кобальтовом катоде были получены фазы интерметаллидов $SmCo_3$, Sm_2Co_{17} [100] и $SmCo_2$ ($Li_xSm_4Co_6$ при x ~ 3) [105, 106]. Авторами [107, 108] проведен анализ влияния параметров электросинтеза, таких, как потенциал электролиза, плотность тока и продолжительность процесса, на формирование интерметаллической фазы и толщину покрытия. Также представлены результаты исследований по электроосаждения самария на жидких (Zn, Al) и твердых (Co, Ni) электродах с образованием сплавов и интерметаллических соединений. Авторами [109] методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза в расплаве KCl с добавлением YCl_3 (5 масс. %) при температуре 750 °C на кобальтовом электроде исследовано электровосстановление ионов иттрия. В результате получены покрытия сплавами иттрий–кобальт различного состава [109]. Соединение Co_3Y синтезировано при потенциале –2,05 В, тогда как покрытия Co_2Y и Co_3Y образовались при потенциале –2,15 В.

Информация об электрохимическом поведении хлоридных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов и металлов триады железа, легла в основу разработки условий для высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллических соединений Ln_xMe_y [110–115]. Авторами работ [110-115] предложен механизм совместного электроосаждения редкоземельных металлов и металлов триады железа. Ими установлено, что процесс электросинтеза в таких галогенидных системах включает следующие последовательные стадии:

- осаждение более электроположительного компонента (металла триады железа);

- осаждение более электроотрицательного компонента (лантаноида) на предварительно осажденный металл триады железа;

- взаимная диффузия осажденных компонентов с последующим образованием бинарных интерметаллических фаз Ln_xMe_y различного состава.

Проведенный анализ литературных данных демонстрирует определенный

успех в области исследований совместного электровосстановления ионов РЗМ и металлов Al, Zn, Cu, Bi, Ga в расплавленных средах. Проблема совместного электровосстановления Dy^{3+} с Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и синтеза интерметаллических фаз на их основе исследована недостаточно глубоко.

Эвтектические и эквимольные системы на основе KCl–NaCl–CsCl и KCl–NaCl представляют собой перспективные электролиты для электрохимического синтеза интерметаллических соединений и сплавов благодаря их низкой температуре плавления, высокой ионной проводимости и химической стабильности. Ключевыми факторами, влияющими на реализацию электрохимического синтеза интерметаллических соединений на основе РЗМ в расплавленных средах, несомненно, будут состав, плотность тока и потенциал электролиза. Эти параметры определяют селективность осаждения металлов, морфологию покрытий и состав образующихся интерметаллических фаз. Накопленные в литературе результаты исследований подтверждают возможность управления процессом электровосстановления для получения интерметаллидов с заданными характеристиками. Однако для разработки рекомендаций по освоению данных технологий требуется дальнейшая оптимизация условий электролиза.

2.2 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами никеля в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах

2.2.1 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами никеля в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973K

Возможность соосаждения ионов диспрозия и металлов триады железа (Fe, Co, Ni) и синтеза интерметаллидов на их основе исследована методом циклической вольтамперометрии в эквимольном расплаве KCl–NaCl с добавлением соответствующих солей. Последовательность проведения электрохимических измерений была такова: в первом варианте в эквимольный расплав KCl–NaCl добавляли определенное количество хлоридов металлов триады железа и регистрировали вольтамперные зависимости процесса электровосстановления ионов металлов триады железа.

Затем в расплав KCl–NaCl, содержащий ионы металлов триады железа, добавляли хлорид диспрозия и снимали вольтамперную зависимость расплава при их совместном содержании в фоновом электролите. Во втором варианте эксперименты проводили в другой последовательности. Сначала в эквимольный расплав KCl–NaCl вводили трихлорид диспрозия и снимали вольтамперную зависимость расплавленной системы KCl–NaCl–$DyCl_3$. Затем в расплавленную систему KCl–NaCl–$DyCl_3$ вводили хлориды металлов триады железа и снимали вольтамперограмму совместного электровосстановления. По третьему варианту приготовления рабочего электролита в сухом боксе взвешивали расчетные количества веществ – фонового электролита KCl–NaCl (1:1), хлорида диспрозия, а также хлоридов металлов триады железа, смешивали их в сухом виде, засыпали их в стеклоуглеродный тигель и при постепенном повышении температуры расплавляли в трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона и доводили температуру до 973 K. Проведенные эксперименты показали, что последовательность введения хлоридов редкоземельных металлов и металлов триады железа не влияет на характер вольтамперных зависимостей процесса совместного электровосстановления ионов диспрозия и металлов триады железа.

На рис. 2.1 показаны циклические вольтамперограммы процесса совместного электровосстановления хлоридных комплексов диспрозия и никеля. Введение трихлорида диспрозия в хлоридный расплав KCl–NaCl–$NiCl_2$ приводит к изменению характера вольтамперных кривых и появлению, четырех волн восстановления: ионов никеля на вольфрамовом электроде при потенциалах –(0,15÷0,2) В (волна А), волн Б и В, связанных с восстановлением ионов диспрозия, с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля с образованием интерметаллидов различного состава $DyNi_5$, $DyNi_3$, $DyNi_2$, и волна Г, соответствующая выделению чистого диспрозия на интерметаллидах. На анодной части циклической вольтамперограммы также наблюдается четыре волны: А′, Б′, В′, Г′. Их соответствие катодным волнам восстановления подтверждены снятием вольтамперных кривых до различных потенциалов возврата, соответствующих завершению каждой катодной волны восстановления (рис. 2.1, кривые 3–5) [51].

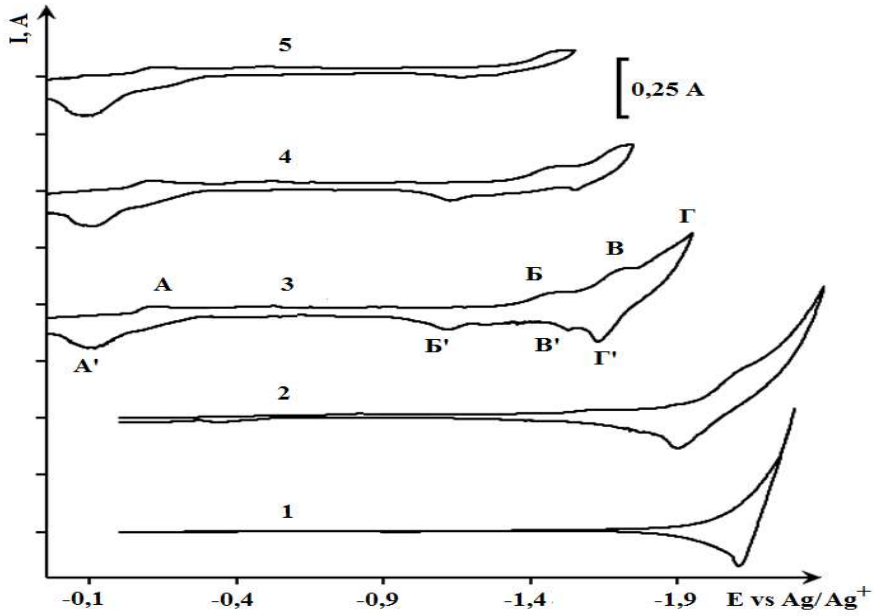


Рис. 2.1. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов диспрозия и никеля на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl при различных потенциалах возврата, В: 1 – (– 2,3), 2 – (– 2,4), 3– (– 2,0), 4 – (– 1,75), 5 – (– 1,6); V = 0,2 В/с, C($DyCl_3$), моль/ $см^3$: 1– 0; (2–5) – 3,0 · $10^{–4}$; C ($NiCl_2$), моль/$см^3$: 1,2 – 0; (3 – 5) – 5,0 ·$10^{–5}$; T = 973 K, $S_{катода}$ = 0,4 $см^2$

2.2.2 Изучение совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} с ионами Ni^{2+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K

Возможность совместного восстановления Dy^{3+} и Ni^{2+} исследовали методом циклической вольтамперометрии в тройной хлоридной эвтектике (KCl–NaCl–CsCl) с добавками солей диспрозия и никеля. Электрохимические измерения были проведены в трех различных вариантах. В первом варианте в эвтектический расплав KCl–NaCl–CsCl добавляли определенное количество хлорида никеля и регистрировали вольтамперные зависимости процесса электровосстановления ионов никеля Ni^{2+}. Затем в этот расплав добавляли хлорид диспрозия $DyCl_3$ и снимали вольтамперную зависимость расплава при их совместном содержании в фоновом электролите KCl–NaCl–CsCl. Во втором варианте вольтамперные измерения проводили в обратной последовательности. По третьему варианту для приготовления рабочего электролита в сухом боксе взвешивали расчетные количества прекурсоров – фонового электролита KCl–NaCl–CsCl, хлорида диспрозия, хлорида никеля. Смешивали их в сухом виде, засыпали в стеклоуглеродный тигель, при постоянном повышении

температуры расплавляли в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона и доводили температуру до 823 К.

Проведенные эксперименты показали, что последовательность приготовления рабочего электролита не влияет на характер вольтамперных зависимостей совместного электровосстановления ионов диспрозия и никеля, и поэтому, в основном, эксперименты проводились по третьему варианту. Рис. 2.2 демонстрирует циклические вольтамперограммы совместного восстановления хлоридных комплексов Dy^{3+} и Ni^{2+} в эвтектике KCl–NaCl–CsCl (823 K).

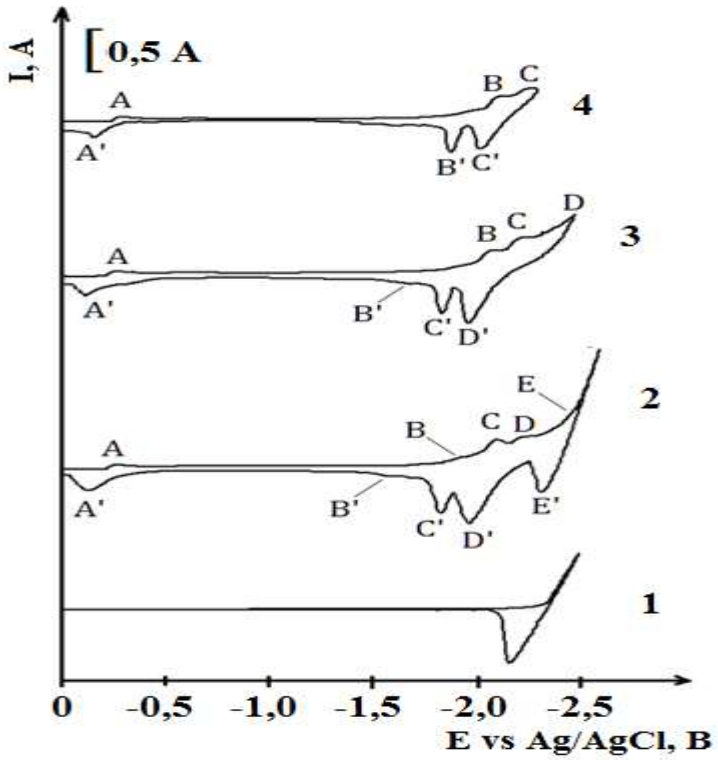


Рис. 2.2. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов диспрозия и никеля в системе KCl–NaCl–CsCl, $C(DyCl_3) = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3, $C(NiCl_2) = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3, при различных потенциалах возврата: 1 – (– 2,5 В); 2 – (–2,6 В); 3 – (– 2,5 В); 4 – (– 2,3 В), V = 0,2 В/с, катод – W, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,54 см^2

На кривых четко выделяется волна восстановления никеля (А) в области потенциалов –(0,22÷0,28) В и ионов диспрозия (волна Д) при потенциалах –(2,175÷2,250) В. Помимо этих волн на вольтамперограмме имеются две волны восстановления (волна С) при потенциалах –(2,05÷2,1) В и волна В при потенциалах

–(1,9÷1,95) В. Волна Д соответствует процессу выделения чистого металлического диспрозия. Появление волны С и В на вольтамперной зависимости мы связываем с восстановлением ионов диспрозия с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля (волна А). На этих волнах происходит образование интерметаллических фаз диспрозия и никеля, различного фазового состава Dy_xNi_y. На волне Е происходит выделение щелочного металла. На анодной ветви циклической вольтамперограммы также наблюдается 5 волн: А′, В′, С′, Д′, Е′. Соответствие катодных волн восстановления и анодных волн электроокисления продуктов катодного цикла нами подтверждены проведением вольтамперных измерений до различных потенциалов возврата, соответствующих завершению каждой волны восстановления (рис. 2.2, кривые 2-4).

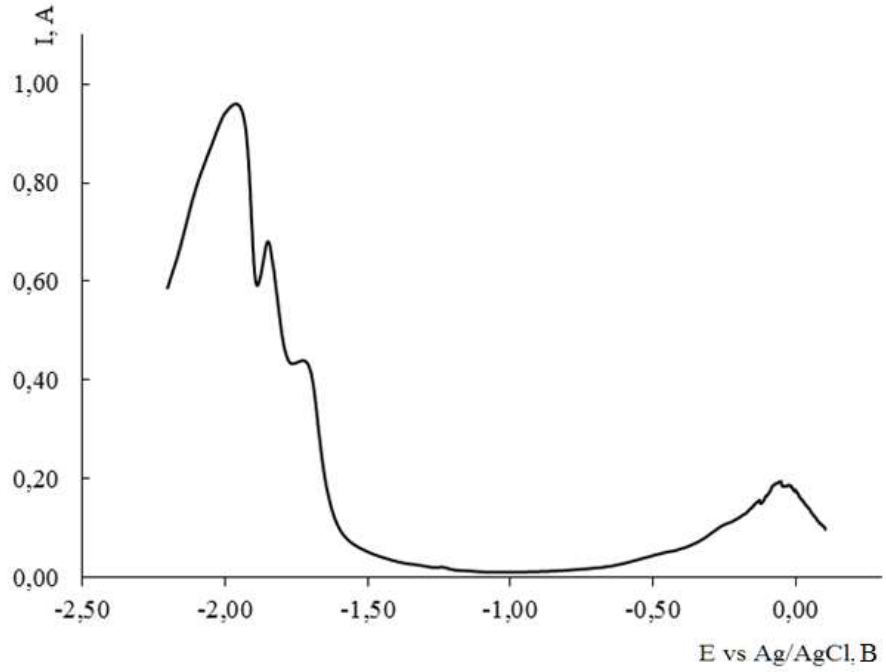


Рис. 2.3. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C ($DyCl_3$) = $5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C ($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, катод –W, T = 823 K, ω = 25 Гц, $S_{катода}$ = 0,54 см^2

Представленная на рис. 2.3 квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl–$NiCl_2$ ($0{,}5\cdot10^{-4}$моль/см^3)–$DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) при частоте 25 Гц четко показывает на наличие трех стадий в суммарном процессе совместного электровосстановления ионов диспрозия и никеля. Эти данные согласуются с результатами циклической вольтамперометрии.

На E–t зависимости (рис 2.4) при выключении гальваностатического импульса тока, помимо задержки потенциала растворения металлического диспрозия –(2,063±0,02) В, наблюдаются еще четыре задержки потенциала, находящиеся в более положительной области, чем равновесный потенциал $Dy^{3+/}Dy^{0}$.

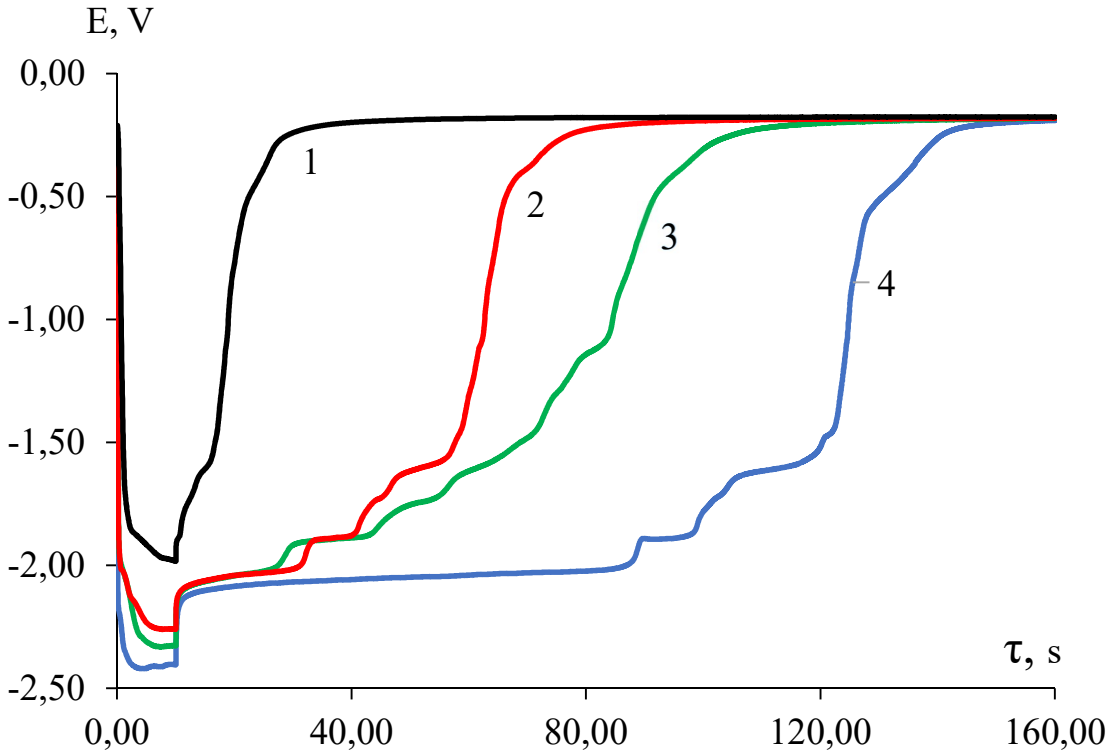


Рис. 2.4. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, $C(DyCl_3) = 5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, $C(NiCl_2) = 0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, T = 823 K, ток поляризации: 1 – 0,05 А; 2 – 0,1 А; 3 – 0,15 А; 4 – 0,2 А, t = 10 с, $S_{катода} = 0{,}54$ 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. После этих задержек потенциал электрода постепенно смещается к стационарному потенциалу вольфрамового электрода относительно серебряного электрода. Первые три задержки потенциала соответствуют растворению интерметаллических фаз Dy_xNi_y различного состава. При этом, чем положительнее потенциал задержки, тем состав фазы интерметаллида более обогащается никелем (более электроположительным металлом). При малых плотностях тока гальваностатического импульса поляризация электрода не доходит до потенциала выделения чистой фазы металлического диспрозия (рис. 2.4,

кривая 1) и задержка потенциала на кривых выключения выражена менее отчетливо. При этих плотностях тока падение потенциала до стационарного потенциала вольфрамового электрода происходит в течение малого промежутка времени (примерно 15 с). С увеличением плотности поляризующего тока длительность плато потенциала существенно увеличивается и наблюдается четкое их разделение. До плотности тока гальваностатического импульса 0,1 А/см^2 образуются фазы интерметаллидов, а фаза свободного диспрозия в катодном осадке отсутствует. Электролиз при плотностях тока выше 0,1 А/ см^2 приводит к получению наряду с фазами интерметаллидов чистого металлического диспрозия.

Увеличение продолжительности гальваностатического импульса при постоянной плотности тока приводит к увеличению длительности задержки потенциала, соответствующего каждой фазе интерметаллида (рис. 2.5).

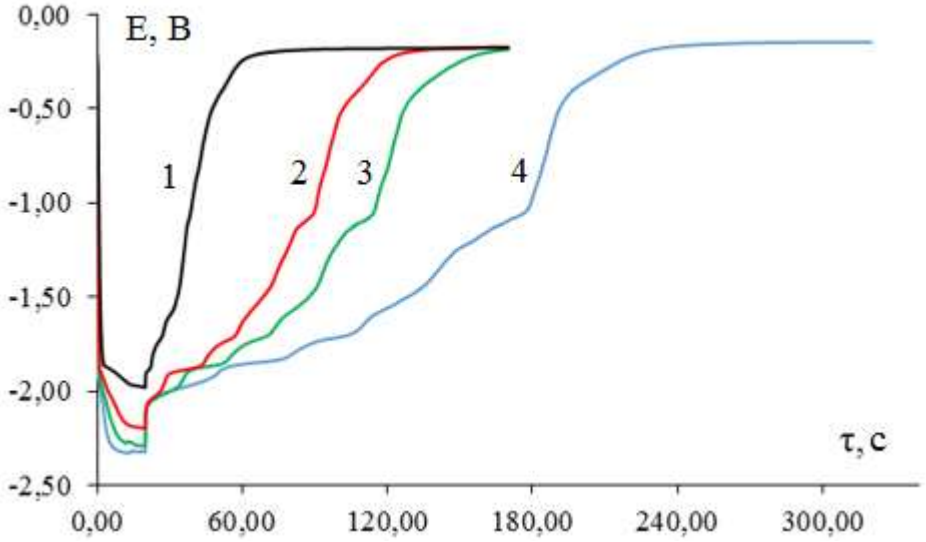


Рис. 2.5. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C($DyCl_3$) = 5,0·10^{-4} моль/см^3, C($NiCl_2$) = 0,5·10^{-4} моль/см^3, ток поляризации, А: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,2 А. t = 20 с, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,54 см^2.

Так, при длительности гальваностатического импульса в 20 с и плотности тока 0,2 А/см^2 время достижения стационарного потенциала вольфрамового электрода существенно увеличивается и составляет 250–300 с (рис. 2.5, кривая 4). Это время также зависит от значения и соотношения концентрации хлоридов диспрозия и никеля в расплаве [48-50,116-118].

2.2.3 Исследование совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Ni^{2+} на никелевом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K

На рис. 2.6 представлены вольтамперные зависимости, снятые на никелевом электроде в расплавленной смеси KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) – $NiCl_2$ ($0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3).

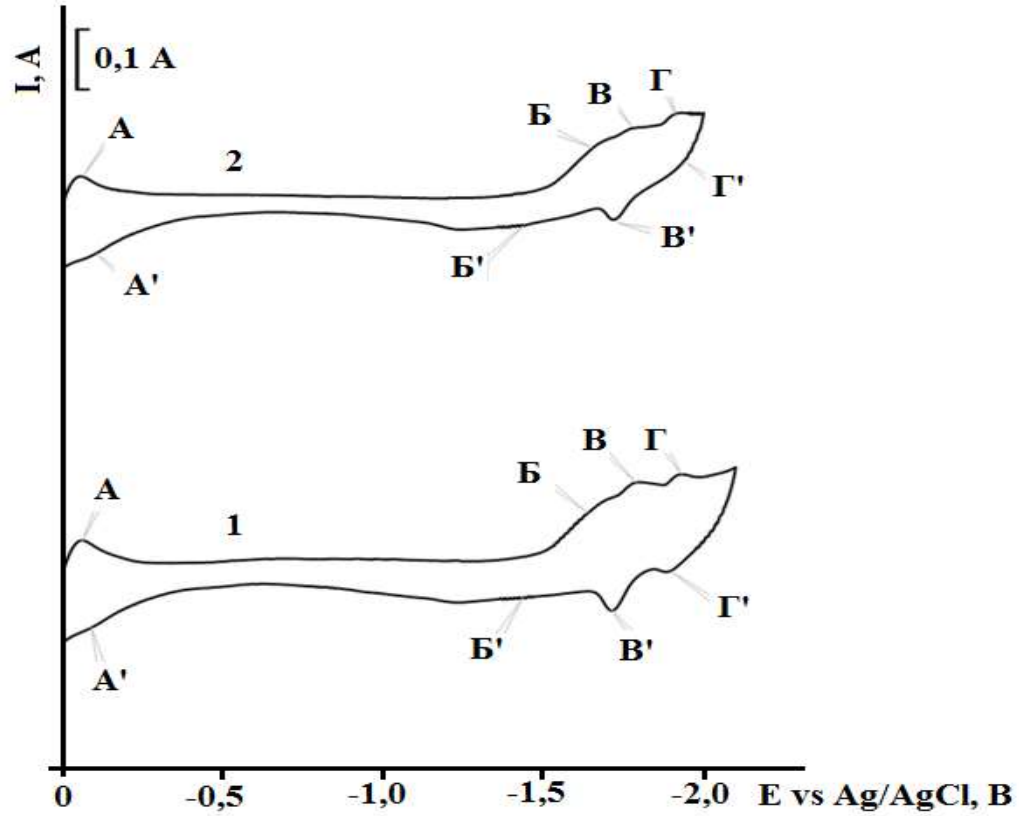


Рис. 2.6. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Ni^{2+} на никелевом электроде в расплавленной системе KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, $C(DyCl_3) = 3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, $C(NiCl_2) = 0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, при различных потенциалах возврата: 1 – (– 2,1 В); 2 – (– 2,0 В), V = 0,2 В/с, T = 823 K, $S_{катода} = 0{,}57$ см^2

Как видно из рисунка, на вольтамперной зависимости наблюдается четыре волны восстановления. На волне А при потенциалах – (0,00÷0,06) В происходит восстановление ионов Ni^{2+} на никелевом электроде, а соответствующая ей волна А′ окисления металлического никеля с образованием ионов Ni^{2+}. На волнах Б, В, Г происходит электровосстановление ионов $[DyCl_6]^{3-}$ на никелевом электроде с определенной деполяризацией с образованием фаз интерметаллидов Dy_xNi_y.

$$xDy^{3+} + yNi^{2+} + (3x+2y)e = Dy_xNi_y \quad (2.1)$$

Соответствующие волны Б′, В′, Г′ на анодной ветви циклической вольтамперограммы связаны с анодным растворением более электроотрицательного металла диспрозия из фазы интерметаллида.

Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl–$NiCl_2$ ($0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3)–$DyCl_3$($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) четко показывает наличие трех стадий в суммарном процессе совместного электровосстановления ионов диспрозия и никеля (рис. 2.7). Причем потенциалы волн восстановления на циклической вольтамперограмме и квадратно-волновой вольтамперограмме четко совпадают.

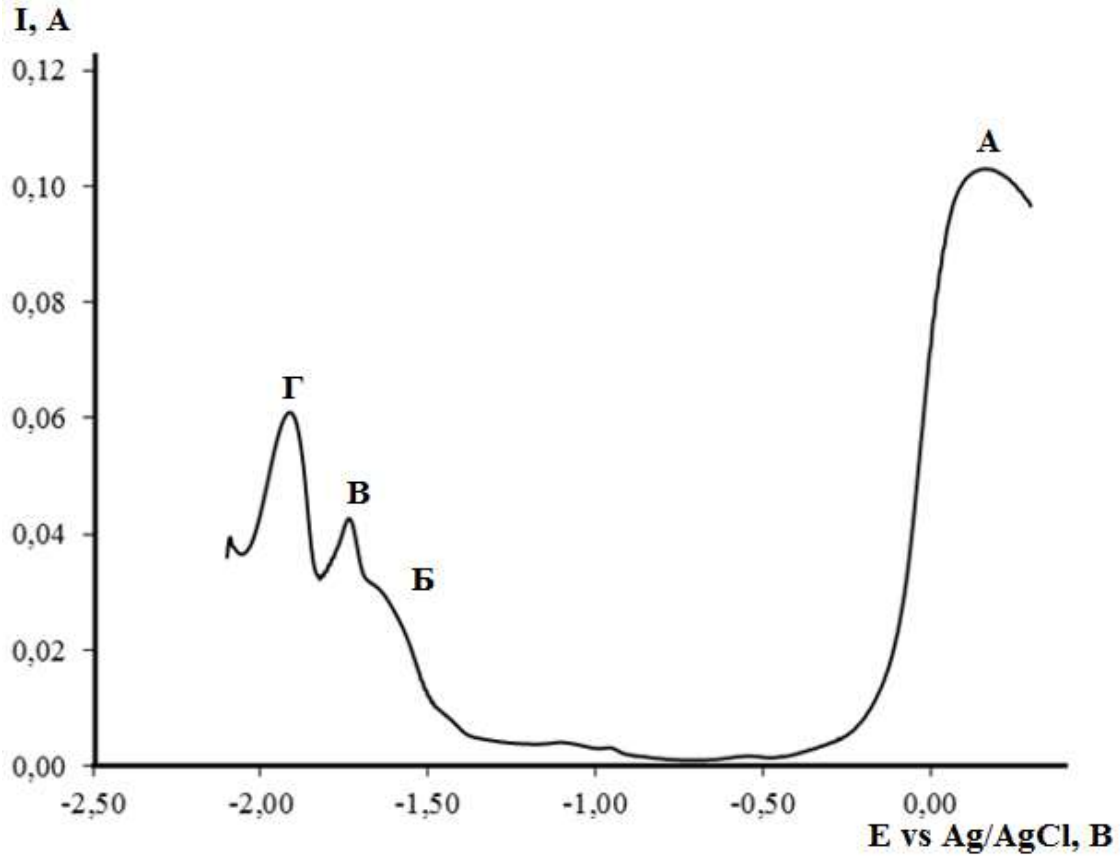


Рис. 2.7. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, $C(DyCl_3) = 3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, $C(NiCl_2) = 0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, на никелевом электроде, $\omega = 20$ Гц, $T = 823$ K, $S_{катода} = 0{,}57$ см^2.

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рис. 2.8) при поляризации никелевого катода гальваностатическим импульсом тока плотностью меньше 0,1 А/см^2 поляризация электрода не достигает потенциала восстановления ионов диспрозия. При отключении тока потенциал никелевого катода в течение короткого промежутка времени (1,0-2,0 с) смещается к равновесному потенциалу Ni^{2+}/Ni

в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl (рис. 2.8, кривая 1).

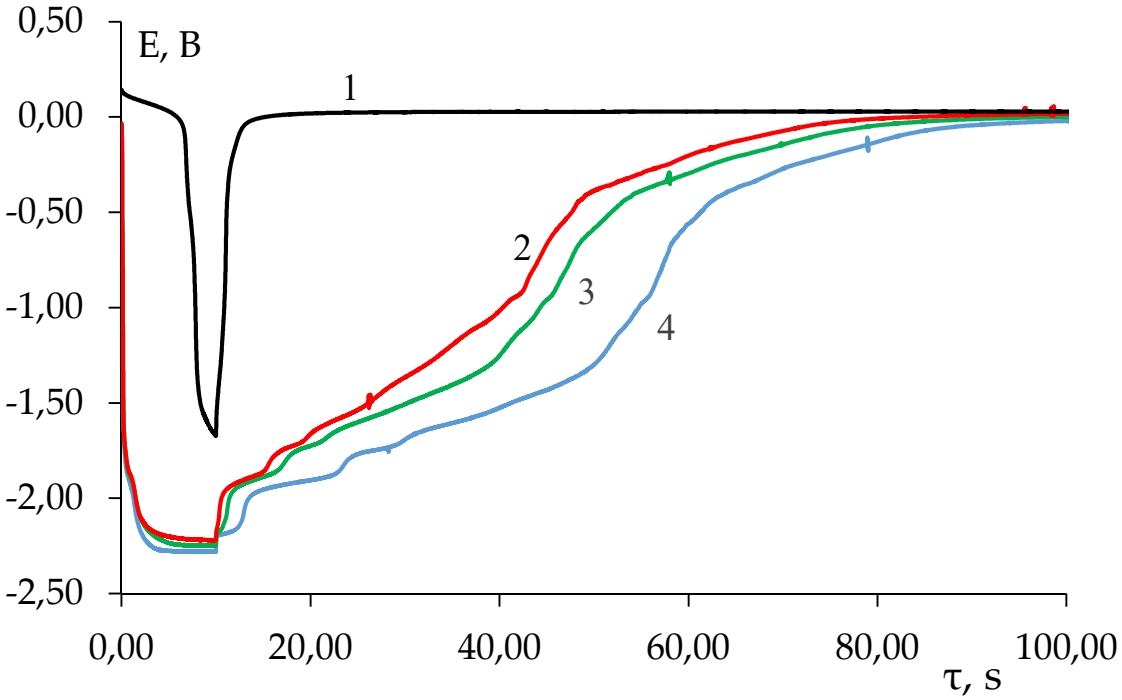


Рис. 2.8. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи на никелевом электроде в расплавленной системе KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C ($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, относительно серебряного электрода сравнения, ток поляризации: 1 – 0,05 А; 2 – 0,1 А; 3 – 0,15 А; 4 – 0,2 А, t = 10 с, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,57 см^2.

При увеличении плотности тока гальваностатического импульса (I > 0,1 А/см^2) при той же продолжительности (10 с) на хронопотенциограммах разомкнутой цепи наблюдается три задержки потенциала по значениям соответствующими потенциалам волн Б, В, Г на вольтамперограммах. При этом с увеличением плотности поляризующего тока, длительность задержки растет. При плотности поляризующего тока 0,2 А/см^2 на кривых выключения в более отрицательной области потенциалов –(2,200÷2,210) В наблюдается задержка потенциала соответствующая электродному потенциалу Dy^{3+}/Dy^0. Длительность задержек потенциала при постоянной плотности тока зависит от продолжительности гальваностатического импульса (рис. 2.9) [48].

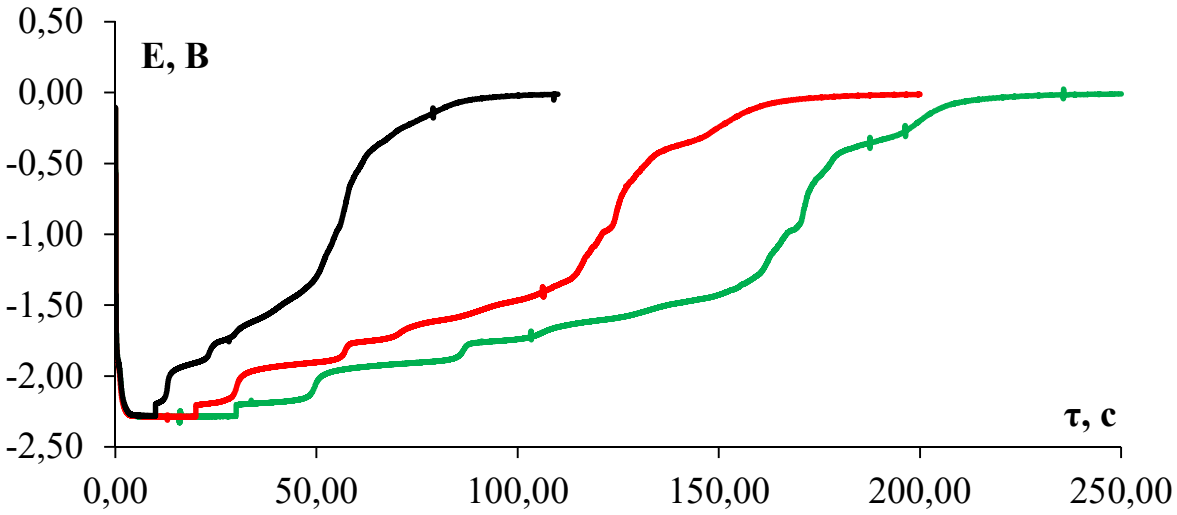


Рис. 2.9. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи на никелевом электроде в расплавленной системе KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, относительно серебряного электрода сравнения, I = 0,2 А, продолжительность гальваностатического импульса, с: 1– 10; 2 – 20; 3 – 30, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,57 см^2

2.3 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами кобальта в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах

2.3.1 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами кобальта в эквимольном KCl–NaCl расплаве

Вольтамперограммы процесса совместного электровсстановления хлоридных комплексов диспрозия и кобальта представлены на рис. 2.10. Введение хлорида кобальта в расплавленную систему KCl–NaCl–$DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) приводит к появлению на катодной части вольтамперной зависимости, помимо волны восстановления ионов $[DyCl_6]^{3-}$ (рис. 2.10, кривая 3, волна Г) еще трех волн. Волна А при потенциалах –(0,2 ÷0,25) В, волна Б при потенциалах –(1,6 ÷1,7) В, волна В при потенциалах –(1,8÷1,9) В. На волне А происходит электровосстановление ионов Co^{2+}до металлического кобальта.

Появление волн Б и В на вольтамперной зависимости связано с восстановлением ионов диспрозия на предварительно выделенном на вольфрамовом электроде металлическом кобальте. На этих волнах происходит, как и в случае содержания в

хлоридном расплаве KCl–NaCl–$DyCl_3$ хлорида никеля, образование интерметаллических фаз диспрозия и кобальта различного состава Dy_xCo_y.

На анодной ветви циклической вольтамперограммы также наблюдается четыре волны (А′, Б′, В′, Г′) соответствующие анодному растворению металлического кобальта (А′), диспрозия (Г′), интерметаллидов (Б′ и В′) продуктов катодных волн. Их соответствия катодным волнам восстановления также подтверждены снятием вольтамперных кривых до различных потенциалов, соответствующих завершению каждой катодной волны восстановления (рис. 2.10, кривые 3-6) [51].

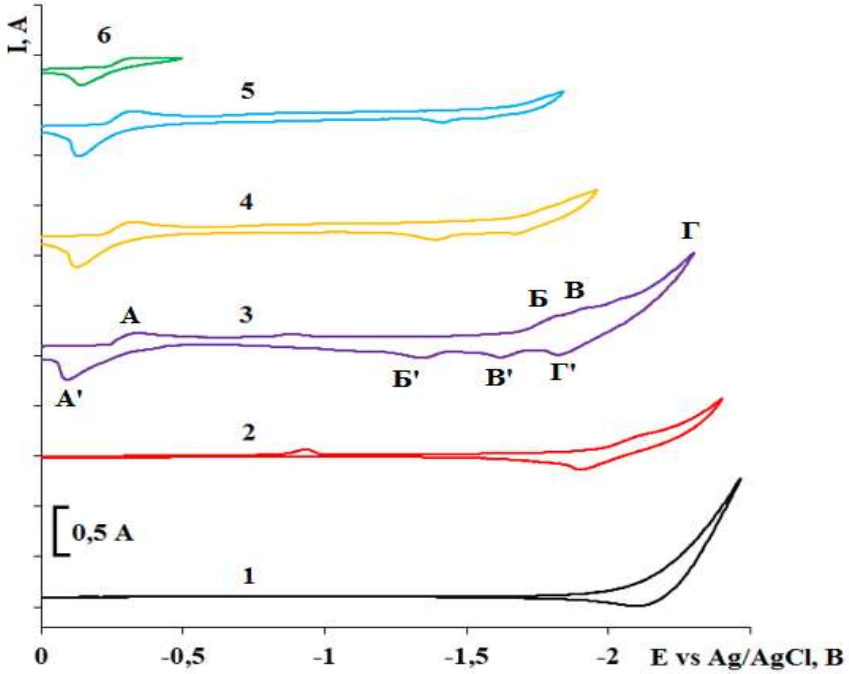


Рис 2.10. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов диспрозия и кобальта на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl, C($DyCl_3$) моль/см^3: 1 – 0; (2 – 6) – 3,0 · 10^{-4}; C($CoCl_2$) моль/см^3: 1,2 – 0; (3 – 6) – 0,5 · 10^{-4}, при различных потенциалах возврата, В: 1,2 – (–2,4); 3 – (–2,1); 4 – (– 1,96); 5 – (–1,84); 6 – (–0,4); V = 0,2 В/с, T = 973 К, $S_{катода}$ = 0,4 см^2.

2.3.2 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами кобальта в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl расплаве.

С целью определения возможности реализации совместного электровосстановления ионов диспрозия и кобальта мы провели вольтамперные измерения эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl, при содержании в нем ионов диспрозия и кобальта. При совместном содержании ионов диспрозия и кобальта в эвтектиче-

ском расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов кобальта (волна А) при потенциалах –(0,3±0,4) В, еще нескольких волн восстановления – волна Б при потенциалах –(1,6±1,8) В, волна С при потенциалах –(1,8±2,0) В, волна Д при потенциалах –(2,0 ± 2,1) В (рис. 2.11).

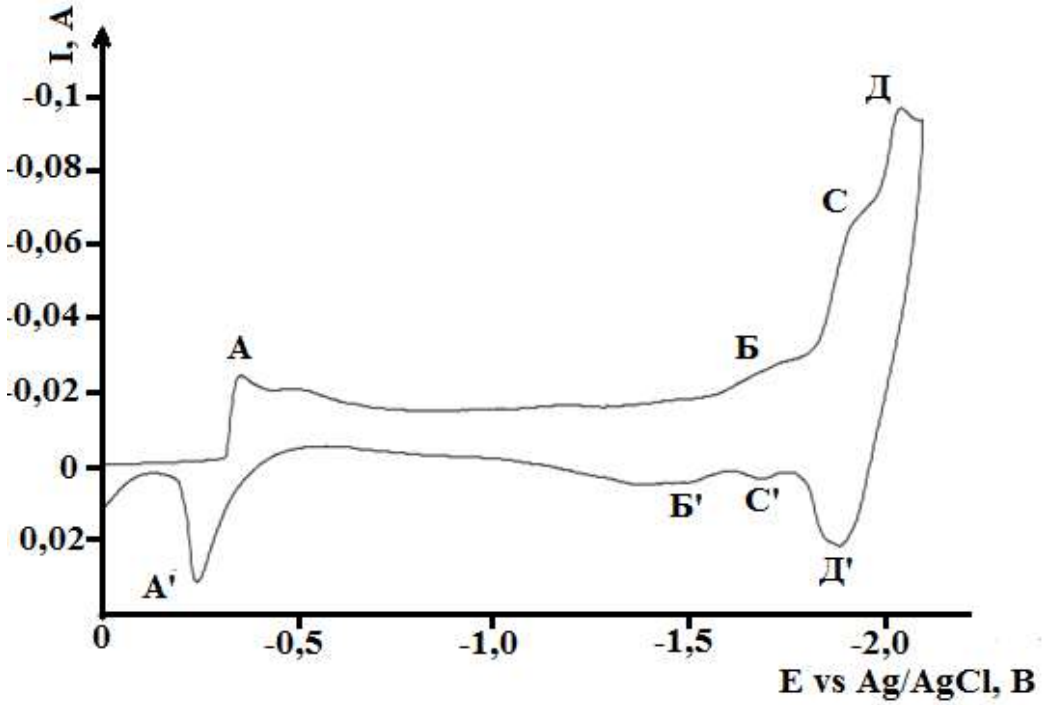


Рис. 2.11. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов Co^{2+} и Dy^{3+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3 $CoCl_2$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$,
T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2

Волна Д соответствует потенциалу выделения чистого металлического диспрозия. Появление волн Б и С на вольтамперной зависимости мы связываем с восстановлением ионов диспрозия с определенной деполяризацией на предварительно выделившимся 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 анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдаются 4 волны электроокисления А′, Б′, С′, Д′. Соответствие катодных волн восстановления и анодных волн электроокисления продуктов

катодного цикла нами подтверждены снятием вольтамперных кривых до различных потенциалов возврата, соответствующих завершению каждой волны восстановления (рис. 2.12, кривые 1-6).

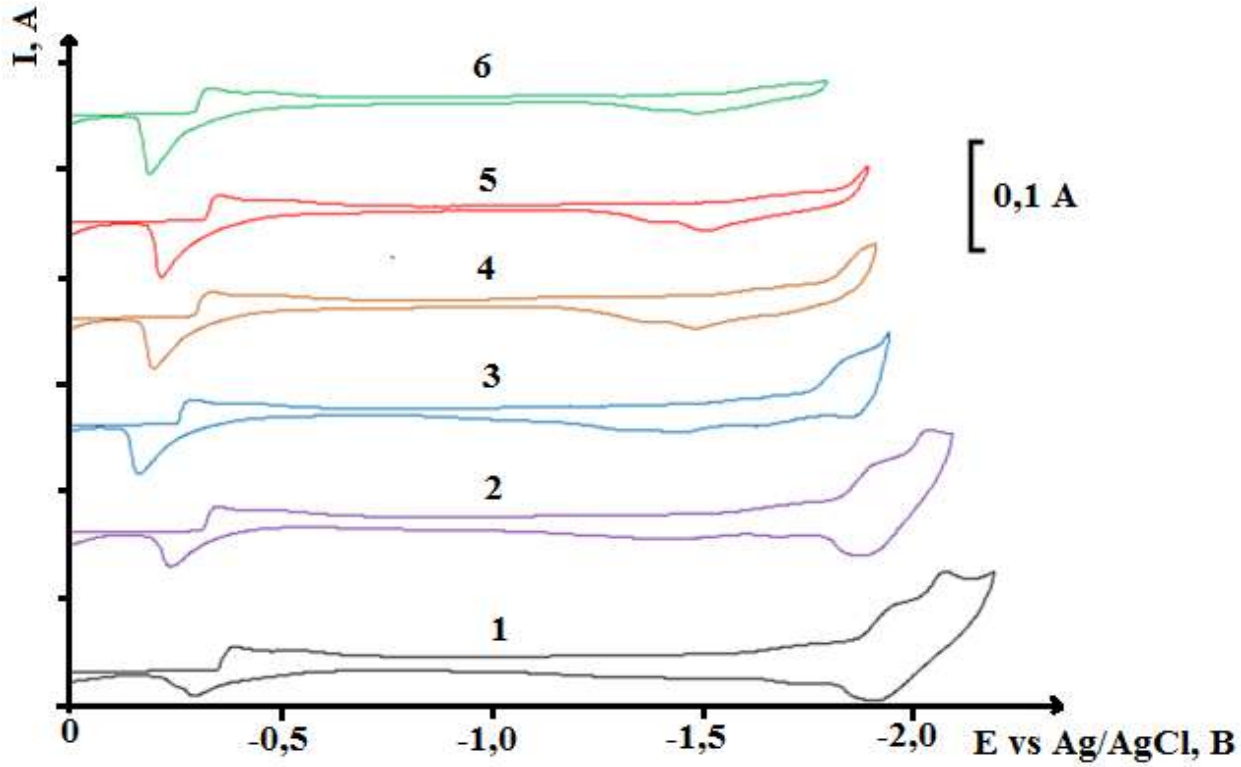


Рис. 2.12. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов Co^{2+} и Dy^{3+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3 $CoCl_2$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, при различных потенциалах возврата: 1– (–2,2), 2 – (–2,1), 3 – (–1,95), 4 – (–1,915), 5 – (–1,9), 6 – (–1,8), V = 0,2 В/с, T = 823 K, $S_{кат}$ = 0,4 см^2

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рис. 2.13) при выключении гальваностатического импульса тока, наблюдается первая задержка потенциала, соответствующая потенциалу растворения металлического диспрозия –(2,16±0,02) В. Помимо этой задержки на кривых выключения наблюдается ещё четыре задержки потенциала, находящейся в более положительной области относительно равновесного потенциала Dy^{3+}/Dy^0.

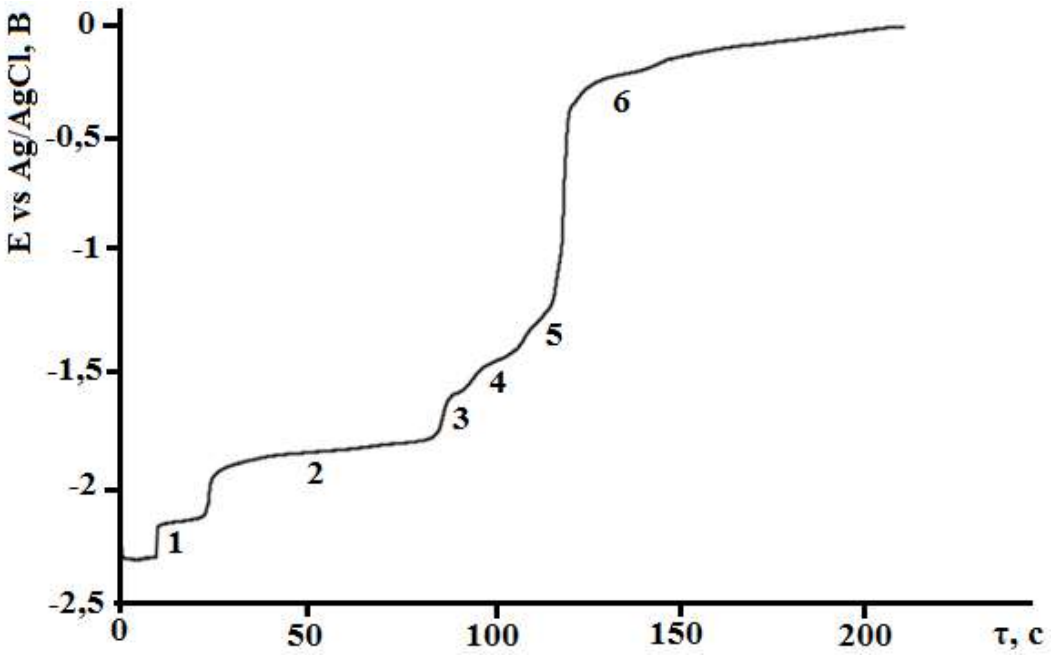


Рис. 2.13. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3 $CoCl_2$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, I = 0,3 А, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2

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. После этих задержек потенциал электрода смещается к потенциалу растворения металлического кобальта (шестая задержка) –(0,21±0,03).

Если значение гальваностатического импульса тока меньше 100 мА, то поляризация вольфрамового электрода не доходит до значения равновесного потенциала Dy^{3+}/Dy^0 и фаза металлического диспрозия не выделяется (рис. 2.14, кривая 1). Однако за счет деполяризации на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического кобальта, диспрозий выделяется с образованием интерметаллических соединений. При значениях гальваностатического импульса тока выше 150 мА поляризация вольфрамового электрода достигает значения равновесного потенциала Dy^{3+}/Dy^0 и, наряду, с фазами интерметаллида Dy_xCo_y выделяется фаза металлического диспрозия.

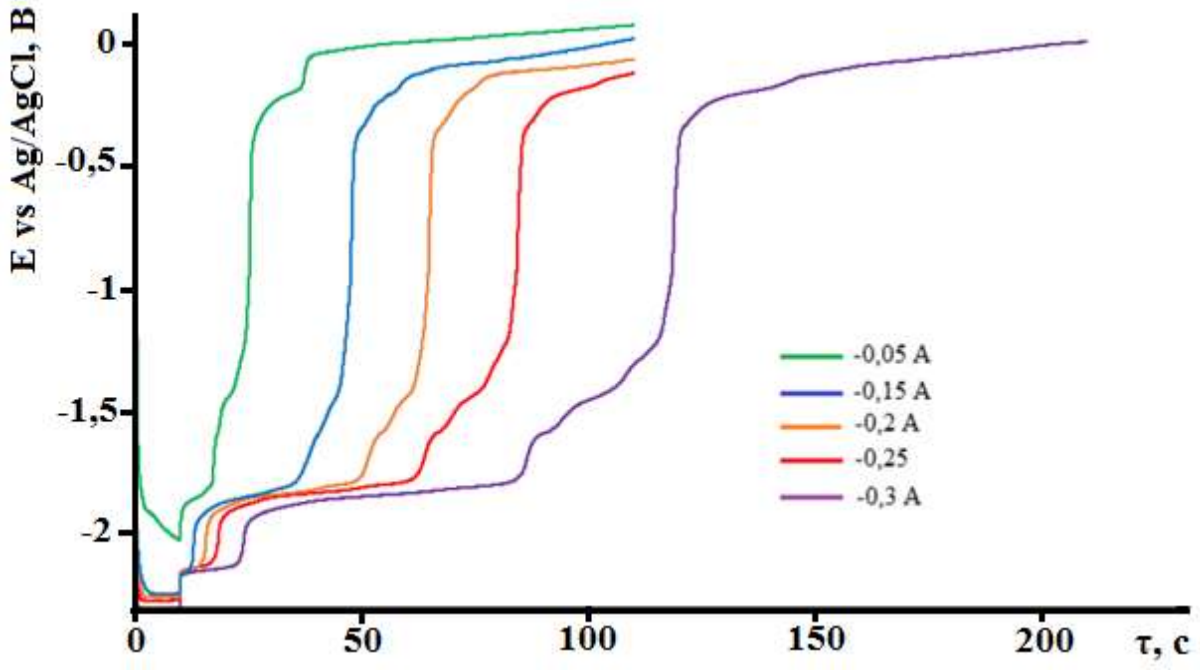


Рис. 2.14. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3 $CoCl_2$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ при различных токах поляризации, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2

Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $CoCl_2$ и $DyCl_3$, также четко показывает наличие четырех стадий в суммарном процессе совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Co^{2+} (рис. 2.15)

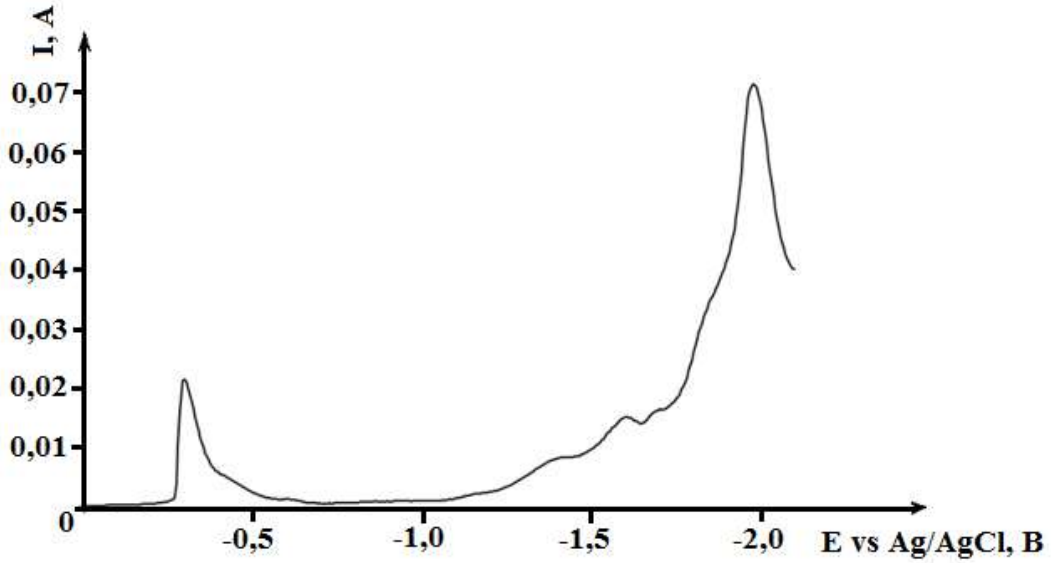


Рис. 2.15. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $5{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3 $CoCl_2$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ на вольфрамовом электроде. ω = 25 Гц, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2

Потенциалы волн восстановления на циклической и квадратно-волновой вольтамперограммах четко совпадают [52,53].

2.4 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами железа в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl–NaCl расплавах

2.4.1 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами железа в эквимольном KCl–NaCl расплаве

Внесение добавки $FeCl_3$ в расплав KCl–NaCl–$DyCl_3$ формирует воспроизводимую волну восстановления Fe^{3+} на вольтамперограммах при потенциалах –(0,5÷0,6) В, данная волна соответствует образованию фазы Fe^0 (рис. 2.16, кривые 3 и 4).

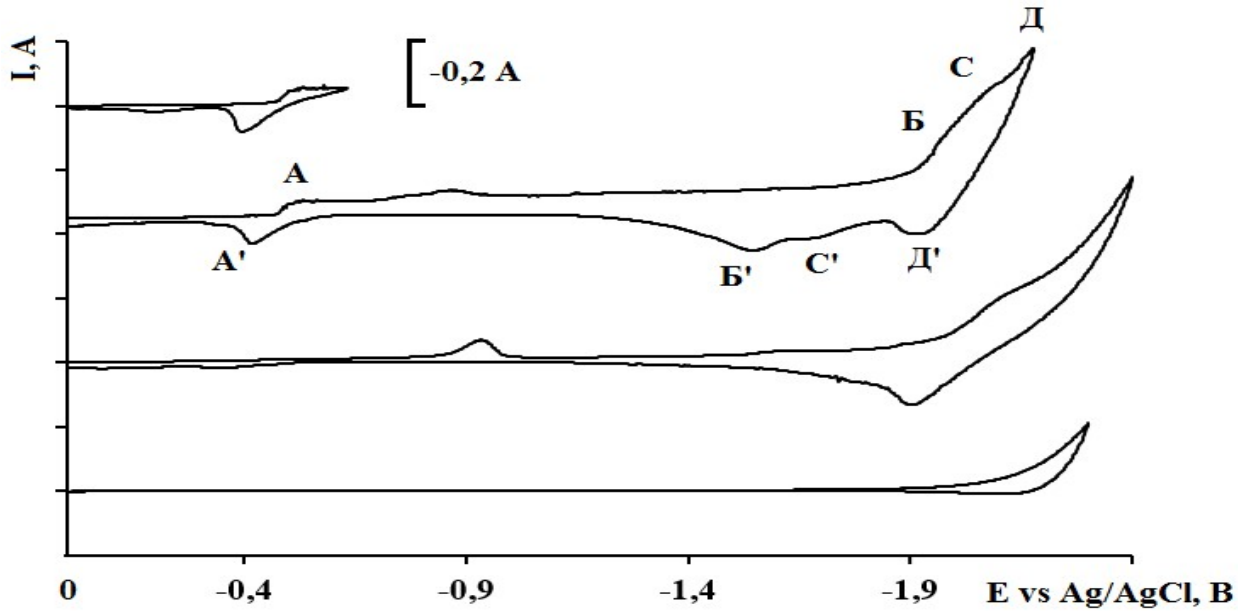


Рис. 2.16**.** Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов диспрозия и железа на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl, C ($FeCl_3$), моль/см^3: 1, 2 – 0; (3, 4) – $1{,}5\cdot10^{-4}$, C ($DyCl_3$), моль/см^3: 1 – 0; (2-4) – $3{,}0\cdot10^{-4}$ при различных потенциалах возврата, В:1 – (–2,3), 2 – (–2,4); 3 – (–2,2); 4 – (–0,62), V = 0,2 В/с, T = 973 K, $S_{катода}$ = 0,4 см^2

Волна восстановления хлоридных комплексов диспрозия $[DyCl_6]^{3-}$ незначительно смещается в более положительную область потенциалов –(1,8÷2,0) В. На катодной ветви вольтамперной зависимости расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$–$FeCl_3$ не

наблюдается четкой волны восстановления $[DyCl_6]^{3-}$ с выделением волн связанных с образованием интерметаллических фаз диспрозия и железа, как это имело место в случае, когда в расплаве содержались хлориды кобальта и никеля. В отличие от катодной, на анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдаются четыре волны, связанных с растворением металлического железа (А′) и диспрозия (Г′) и волны растворения интерметаллических фаз диспрозия и железа (Б′ и С′) [51].

2.4.2 Исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами железа в эвтектическом KCl–NaCl–CsCl расплаве

С целью определения возможности реализации совместного электровосстановления ионов диспрозия и железа нами проведены вольтамперные измерения эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего ионы диспрозия и железа. При совместном содержании ионов диспрозия и железа в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при 823 K на вольтамперных зависимостях 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÷,95) В, волна Д при потенциалах –(1,95÷2,05) В, волна Е при потенциалах –(2,05÷2,1) В (рис. 2.17). Волна Е соответствует потенциалу выделения чистого металлического диспрозия. Появление волн Б, В, Г, Д на вольтамперной зависимости мы связываем с восстановлением ионов диспрозия с определенной деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлическом железе (волна А). На этих волнах происходит совместное электровосстановление ионов Dy^{3+} и Fe^{3+} и образование интерметаллических фаз Dy_xFe_y.

На анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдаются 5 волн электроокисления: Б′, В′, Г′, Д′, Е′.

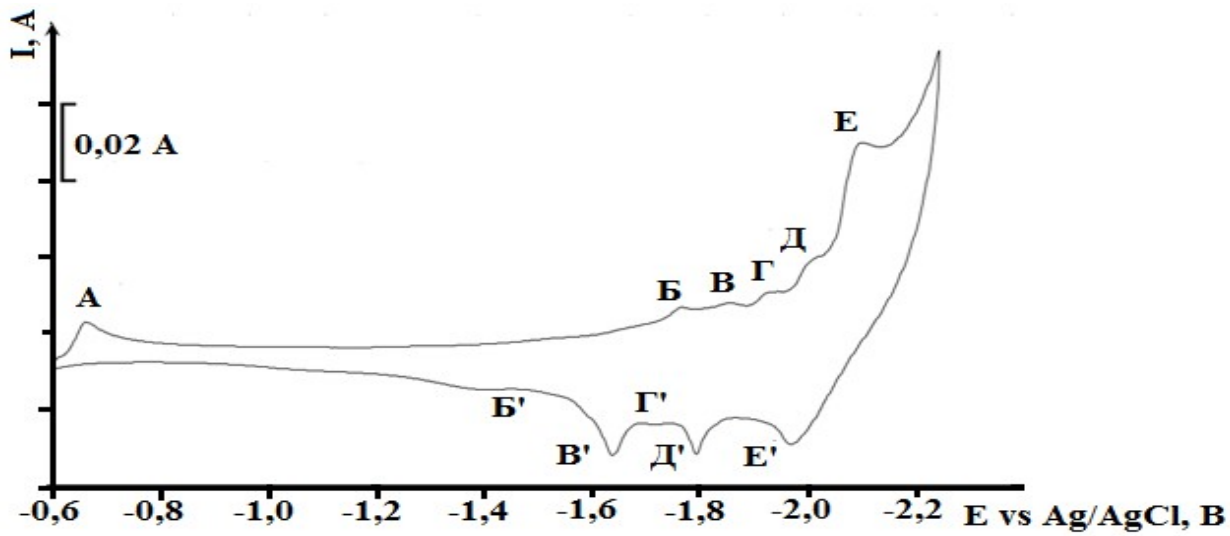


Рис. 2.17. Циклическая вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов Fe^{3+} и Dy^{3+} на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,26 см^2

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рис. 2.18) при выключении гальваностатического импульса тока, наблюдается первая задержка потенциала, соответствующая потенциалу растворения металлического диспрозия –(1,95±0,05) В. Помимо этой задержки на кривых выключения наблюдается ещё задержки потенциала, находящиеся в более положительной области относительно равновесного потенциала Dy^{3+}/Dy^0.

При значении гальваностатического импульса тока 0,01 А поляризация электрода не доходит до равновесного потенциала Dy^{3+}/Dy^0 и на кривых выключения наблюдается только задержка потенциала при потенциалах –(0,5 ± 0,01) В, связанная с растворением фазы металлического железа, а при значении гальваностатического импульса тока 0,05 А, поляризация электрода доходит до – 2,0 В, а на кривых выключения наблюдается задержка потенциала в области –(1,5 ± 0,03) В. С увеличением значения гальваностатического импульса тока длительность задержки растет и наблюдается появление менее выраженных задержек потенциала при токах поляризации 0,2 А. При значении тока поляризации 0,3 А наблюдается ярко выраженное первое плато потенциала –(1,95 ± 0,05) В, вторая задержка потенциала –(1,6 ± 0,05) В, менее выраженные третья задержка – (1,5 ± 0,02) В, четвертая – (1,4

± 0,02) В, пятая задержка – (1,33 ± 0,02) В. После этих задержек потенциал вольфрамового электрода смещается, в течение короткого периода времени (5с), к потенциалу растворения металлического железа (шестая задержка).

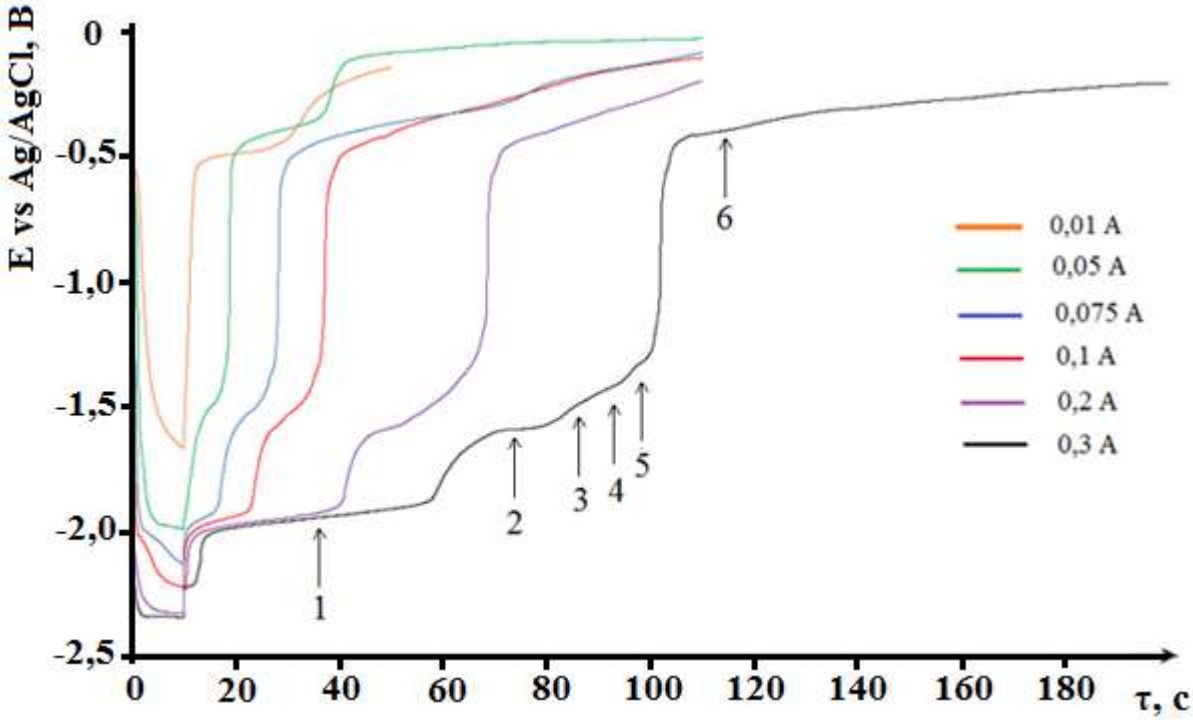


Рис. 2.18. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, содержащем $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ при различных значениях тока поляризации, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,26 см^2

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. 2.19).

Причем потенциалы волн восстановления на циклической вольтамперограмме и квадратно-волновой вольтамперограмме четко совпадают с потенциалами задержек на хронопотенциограммах разомкнутой цепи [56, 57].

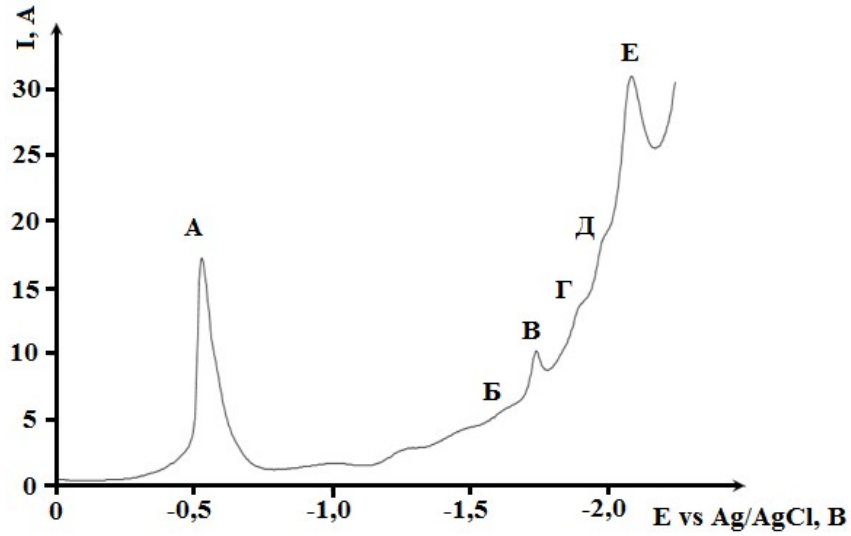


Рис.2.19. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащего $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $FeCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ на вольфрамовом электроде, ω = 20 Гц, T = 823 K, $S_{катода}$ = 0,26 см^2

2.5 Выводы к главе 2

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи исследовано совместное электровосстановление ионов металлов триады железа и Dy^{3+} в эвтектическом (KCl–NaCl–CsCl при 823 К) и эквимольном (KCl-NaCl при 973 К) расплавах. Установлено, что потенциалы выделения металлов тирады железа и диспрозия на инертном вольфрамовом электроде в расплавленных системах KCl–NaCl–CsCl и KCl-NaCl различаются примерно на 1,5 В. Поэтому электрохимический синтез интерметаллидов Me (Me – Ni, Co, Fe) и диспрозия возможен в кинетическом режиме.

Показано, что при совместном содержании ионов Me (Me – Ni, Co, Fe) и Dy^{3+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl и эквимольном KCl-NaCl имеет место определенная деполяризация электровосстановления ионов диспрозия на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлическом кобальте, никеля и железа с образованием, различных по составу, интерметаллических фаз на основе металлов триады железа и диспрозия. С помощью метода хронопотенциометрии разомкнутой цепи определены потенциалы растворения, различных по составу, интерметаллических фаз Dy_xMe_y, где Me – Fe, Co, Ni.

Сравнительный анализ вольтамперных кривых расплавов KCl–NaCl–$DyCl_3$–

$MeCl_x$ (где Me – Ni, Co, Fe) показывает, что наиболее активным металлом из триады железа в реакции взаимодействия с металлическим диспрозием с образованием интерметаллидов является никель, затем, кобальт, а железо является наименее активным в этой группе металлов.

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ С МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

3.1 Литературный обзор

Согласно фазовой диаграммы двойной металлической системы Dy–Ni [119, 120] диспрозий и никель образуют ряд интерметаллических соединений (рис. 3.1): Dy_3Ni, Dy_3Ni_2 , DyNi, $DyNi_2$, $DyNi_3$, Dy_2Ni_7 , $DyNi_4$, Dy_4Ni_{17}, $DyNi_5$ и Dy_2Ni_{17}.

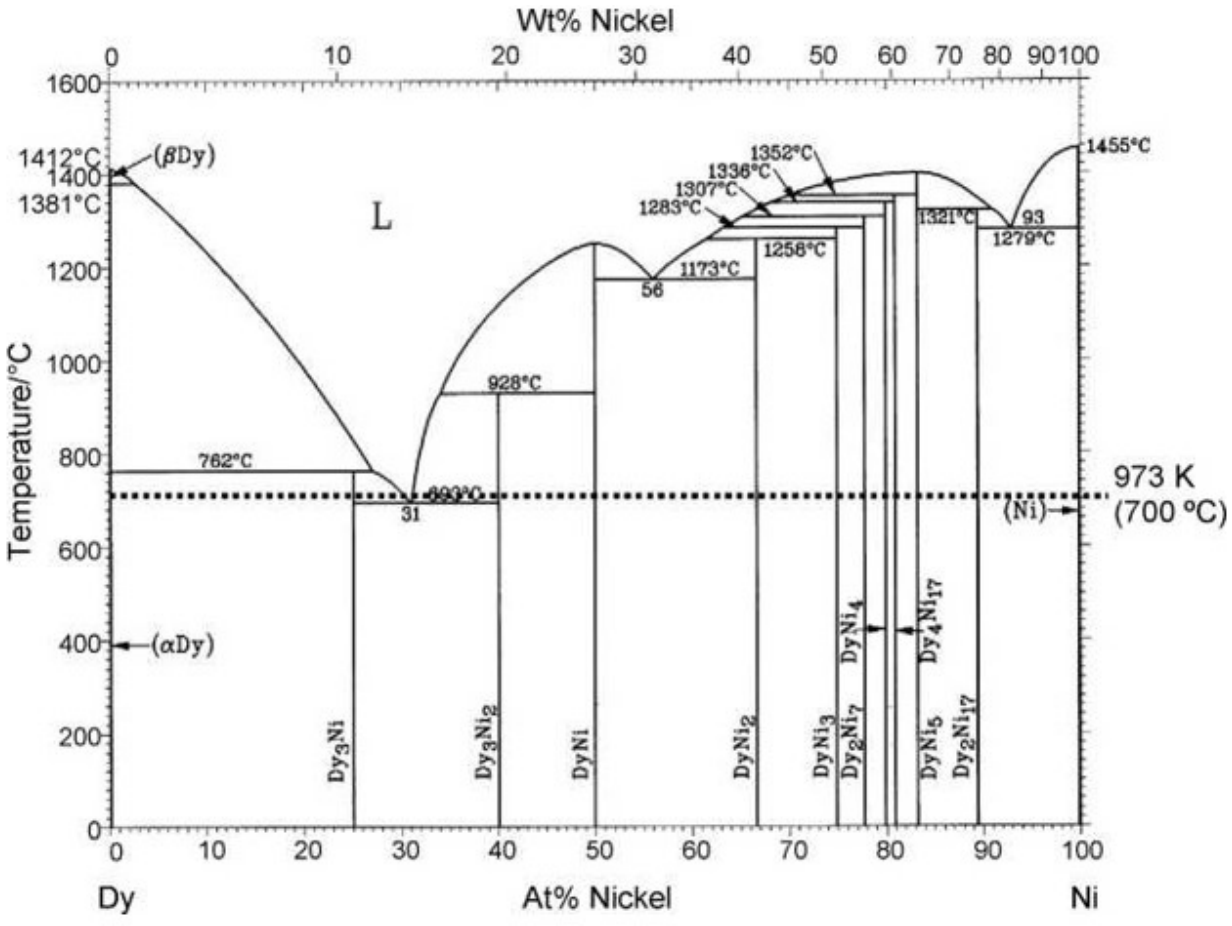


Рис 3.1. Фазовая диаграмма двойной системы Dy–Ni

Из всех фаз конгруэнтно плавящимися соединениями являются $DyNi_5$, DyNi. Остальные фазы являются инконгруэнтно плавящимися соединениями, образующимися по перитектической реакции. Электрохимическое образование интерметаллических фаз $DyNi_2$, $DyNi_3$, Dy_2Ni_7, $DyNi_5$ в расплавленной системе KCl–NaCl–$DyCl_3$ (0,5 мол. %) при 973 K и LiCl–KCl–$DyCl_3$ (0,5 мол. %) при 673-773 K было

подтверждено авторами [121] сканирующей электронной микроскопией и рентгеноструктурными измерениями. Из измерения ЭДС для интерметаллических соединений в системе Dy/Ni авторами [122] рассчитаны стандартные свободные энергии Гиббса образования для $DyNi_2$, $DyNi_3$, Dy_2Ni_7, $DyNi_5$ в интервале температур 673-773 K.

В работе [123] авторами потенциостатическим электролизом расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$ на никелевом электроде были получены покрытия интерметаллических фаз $DyNi_2$, $DyNi_3$, Dy_2Ni_7, $DyNi_5$.

В катодном продукте также можно увидеть наличие фаз DyOCl и Dy_2O_3, это обусловлено внедрением $DyCl_3$ в поры интерметаллида. При отмывании катодного осадка $DyCl_3$ легко гидролизуется с образованием оксохлорида и оксида. Аналогичное явление при получении сплавов Ce–Al ранее обнаружены Liu [124], Кастрильехо и др. [125, 126] при получении сплавов Gd–Al и Sm–Al.

Авторы [127] рассчитали свободную энергию Гиббса образования интерметаллических соединений в аналогичной двойной системе Nd–Ni и оказалось, что наиболее стабильной фазой является $NdNi_5$ ($\Delta G(NdNi_5) = -350$ кДж/моль). С увеличением содержания неодима в интерметаллидах свободная энергия Гиббса возрастает, но остается при 1073 K меньше нуля ($\Delta G(Nd_3Ni) = -110$ кДж/моль).

В двойной системе Dy–Co (рис. 3.2) образуется два конгруэнтно плавящихся соединений Dy_2Co_{17}, $DyCo_3$ и пять инконгурентно плавящихся соединений Dy_2Co_7, $DyCo_2$, $DyCo_3$, $Dy_{12}Co_7$, Dy_3Co.

Авторы [104] методом высокотемпературного электрохимического синтеза в расплаве KCl–LiCl, содержащем хлорид самария, получили тонкую пленку интерметаллида $SmCo_2$ на кобальтовом электроде. Авторы [109] электролизом расплава KCl–NaCl, содержащего 5 масс.% YCl_3 при потенциале –2,05 В относительно серебряного электрода сравнения, получили соединение Co_3Y, а при потенциале –2,15 В получили соединения Co_3Y и Co_2Y в виде покрытий на кобальтовой подложке.

На диаграмме состояния системы Dy–Fe приводится образование двух кон-

груэнтно плавящихся соединений Dy_2Fe_{17} и $DyFe_3$ и двух инконгруэнтно плавящихся соединений Dy_6Fe_{23} и $DyFe_2$ [128] (рис. 3.3).

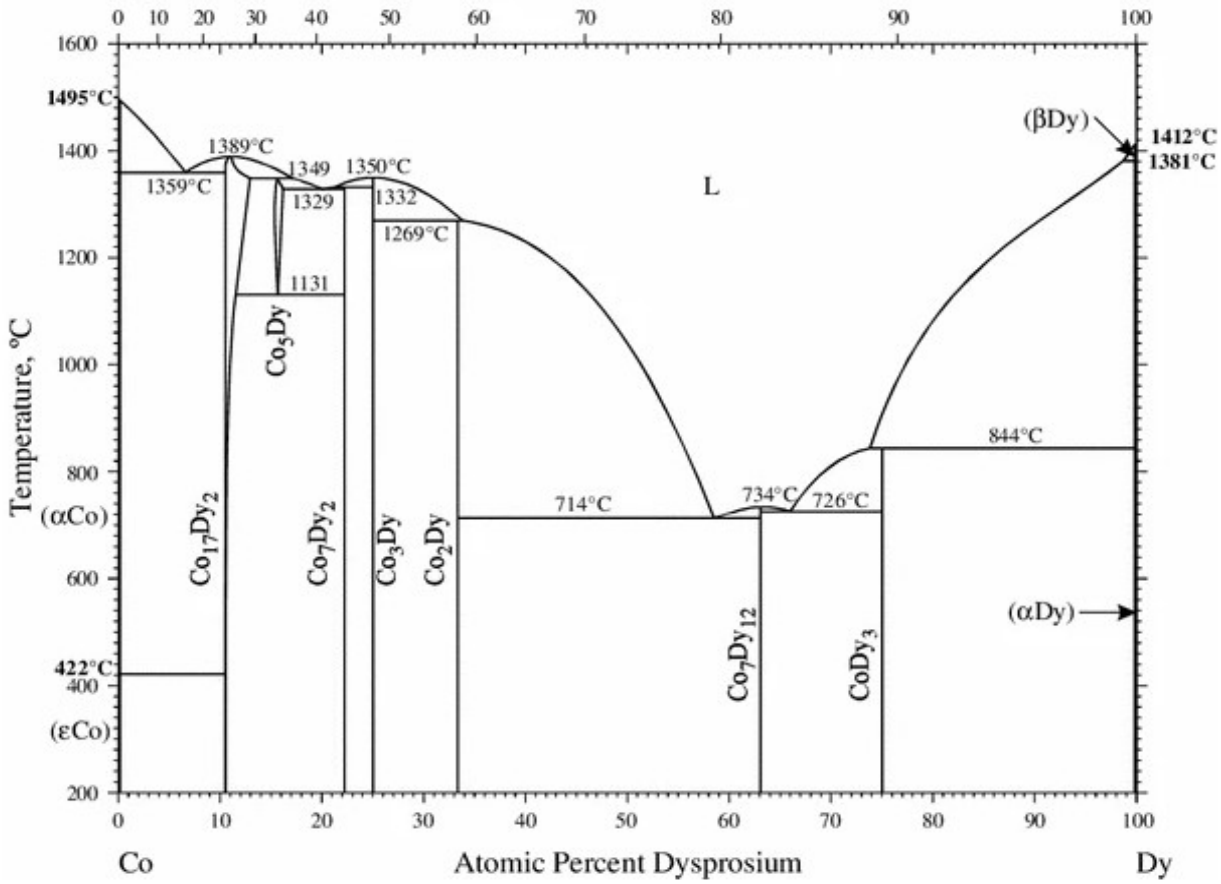


Рис. 3.2. Фазовая диаграмма двойной системы Dy–Co

Авторы [98] электролизом расплава $LiF–CaF_2–DyF_3$ при потенциале 0,10 В относительно стандартного потенциала Li/Li^+ получили $DyFe_2$ в виде покрытия на железном электроде. Однако авторы данной работы проводили электролиз также при 0,22 В, 0,27 В, 0,29 В, 0,34 В, 0,42 В и, не получив интерметаллических соединений в продуктах, пришли к выводу, что скорость образования сплава Dy–Fe очень медленная при потенциалах электролиза более положительных, чем потенциал выделения металлического Dy. Образование твердых сплавов $DyFe_2$, $DyFe_3$, Dy_6Fe_{23} и Dy_2Fe_{17} было подтверждено авторами [98] двухступенчатым потенциостатическим электролизом, в котором потенциал был изменен до 0,22, 0,27, 0,29 и 0,34 В после начального электролиза при 0,10 В, соответственно. Равновесные потенциалы сосуществующих состояний $DyFe_2–DyFe_3$, $DyFe_3–Dy_6Fe_{23}$, $Dy_6Fe_{23}–Dy_2Fe_{17}$ и $Dy_2Fe_{17}–Fe$ составляли 0,25, 0,28, 0,31 и 0,36 В, соответственно.

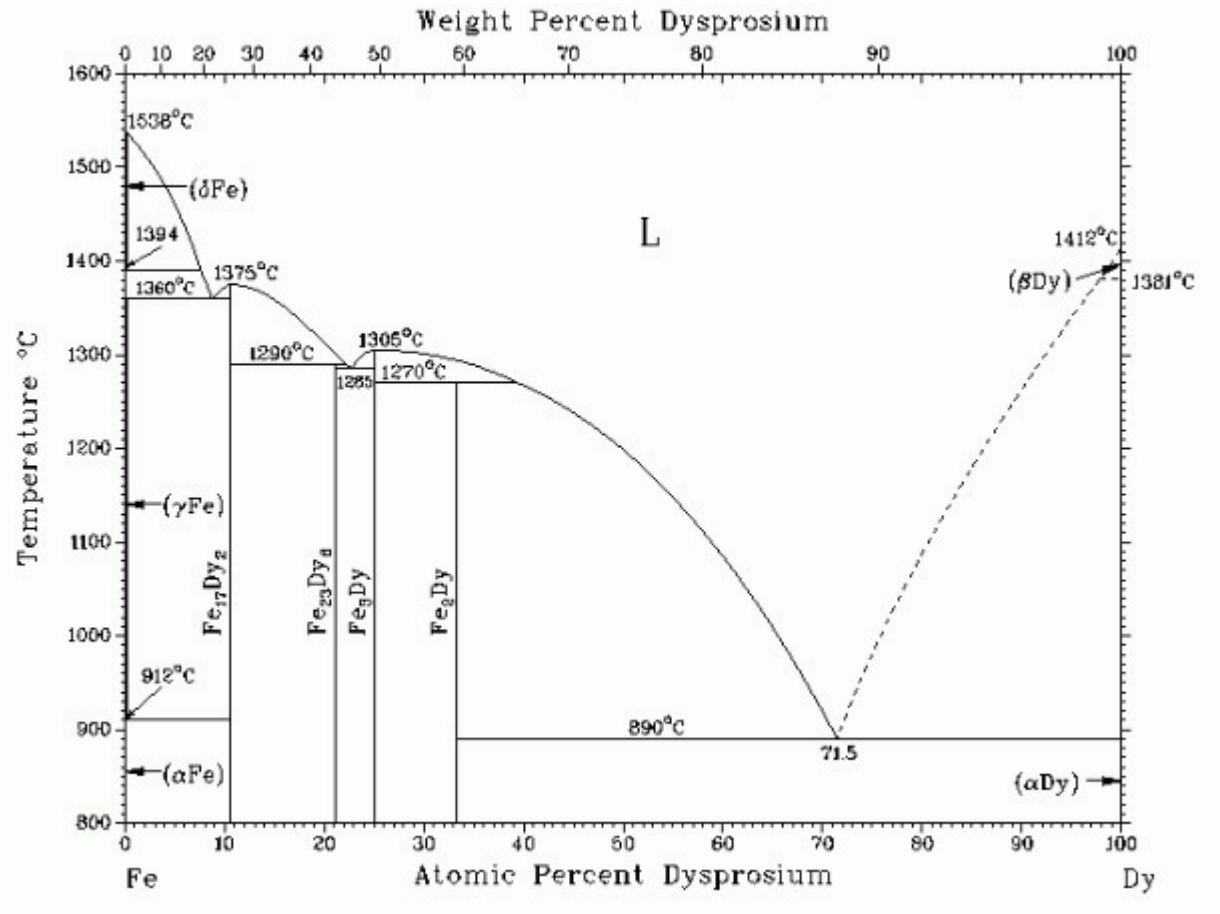


Рис 3.3. Фазовая диаграмма двойной системы Dy–Fe

Из этих данных можно прогнозировать, что электрохимический синтез интерметаллидов диспрозия с никелем и кобальтом будет легче реализовать чем с железом.

3.2 Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и никеля в хлоридных расплавах

На основании результатов циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии разомкнутой цепи был проведен потенциостатический электролиз при температурах 823-973 К на вольфрамовом и никелевом электродах в расплавленной системе KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$. Потенциостатический электролиз при потенциалах до –0,8 В относительно серебряного электрода сравнения в течение 2 часов на вольфрамовом и никелевом электродах в расплавленной системе KCl–NaCl–CsCI–$NiCl_2$ и KCl–NaCl–CsCI–$DyCl_3$–$NiCl_2$ по данным рентгенофазового анализа приводил к образованию фазы

чистого металлического никеля (рис. 3.4) с гранецентрированной кубической структурой (Fm–3m) (PDF в базе данных XRD: 04–0850). Для электрохимического синтеза интерметаллических соединений Dy_xNi_y проводили потенциостатический электролиз при более отрицательных потенциалах –1,7 В, –1,9 В, –2,1 В на вольфрамовом и никелевом электродах при 823-973 К в течение 2 часов в расплаве KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3)–$NiCl_2$ ($0{,}3\div0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3). В результате электролиза на вольфрамовом электроде d = 1,0 мм и на никелевой пластине получали объёмные осадки в виде металлосолевой «груши».

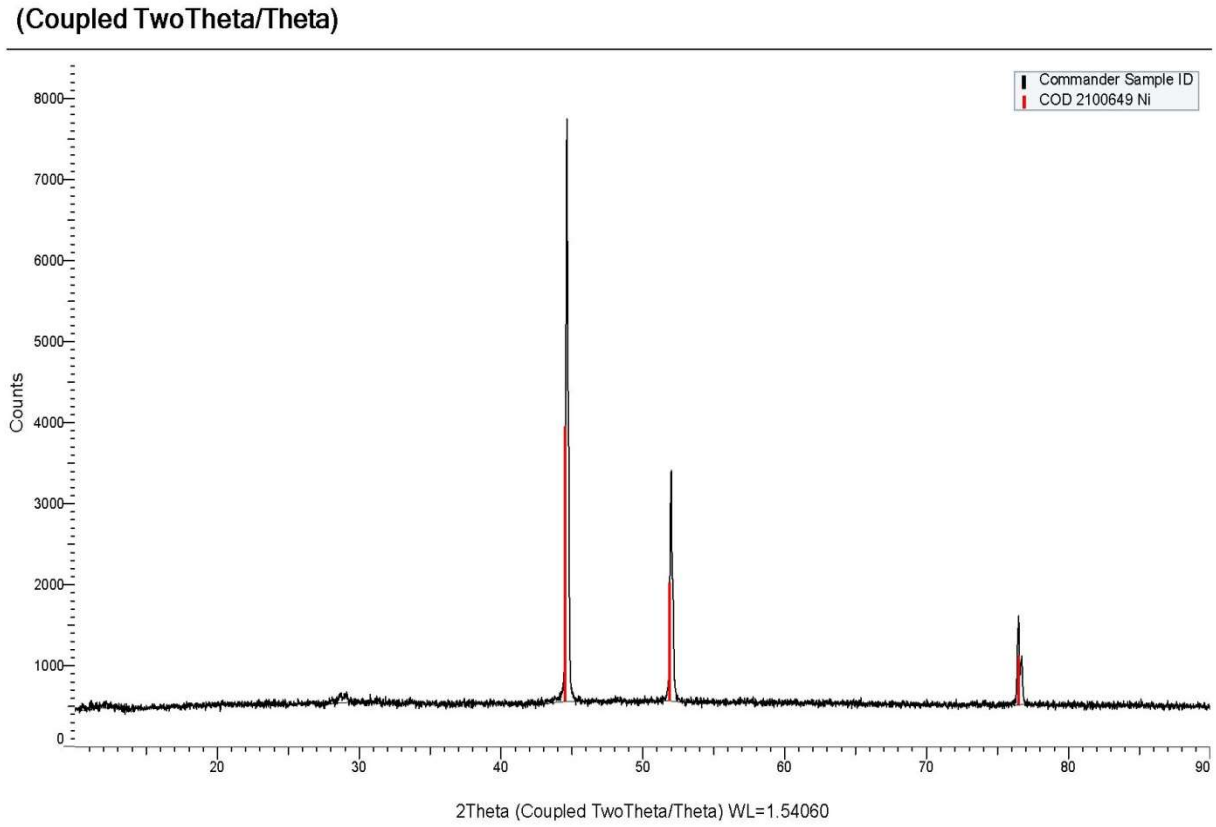


Рис. 3.4. Рентгенограмма продукта потенциостатического электролиза расплавленной системы KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, T=973 К, потенциал электролиза –0,8 В, продолжительность электролиза 120 мин

По данным рентгенофазового анализа продукт электролиза при потенциале –1,7 В состоял в основном из фазы $DyNi_5$ и небольшого количества металлического никеля и фазы $DyNi_3$ (рис. 3.5). Анализ СЭМ и ЭДА-картины катодного осадка (рис. 3.6) показывают, что элемент Dy хорошо диспергирован в фазе интерметал-

лида. Результаты количественного анализа ЭДА (спектры 14-16) различных зон образца показывают, что осадки состоят из элементов Ni и Dy. Среднее содержание атомов Ni и Dy (масс. %) в образце приведено на спектрах ЭДА. Составы, полученные с помощью ЭДА, отличаются от состава $DyNi_5$, обнаруженного с помощью РФА. Для изучения распределения элементов Dy и Ni в сплавах Dy–Ni, был использован анализ картирования элементов.

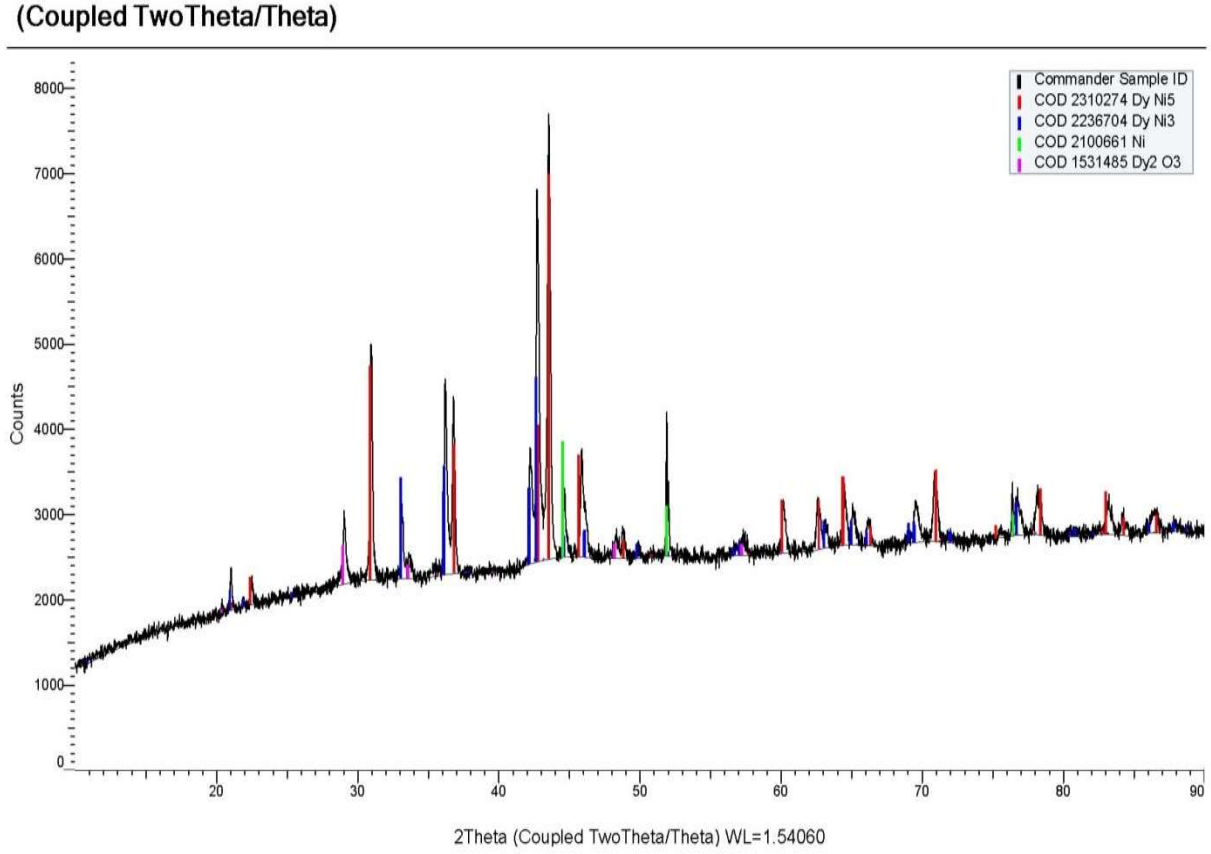


Рис. 3.5. Рентгенограмма продукта потенциостатического электролиза расплавленной системы KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$. C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C ($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, T = 973 K, потенциал электролиза –1,7 В, продолжительность электролиза 120 минут.

ЭДА-картирование (рис. 3.6) элементов показывает, что Dy хорошо диспергирован в сплавах Dy– Ni.

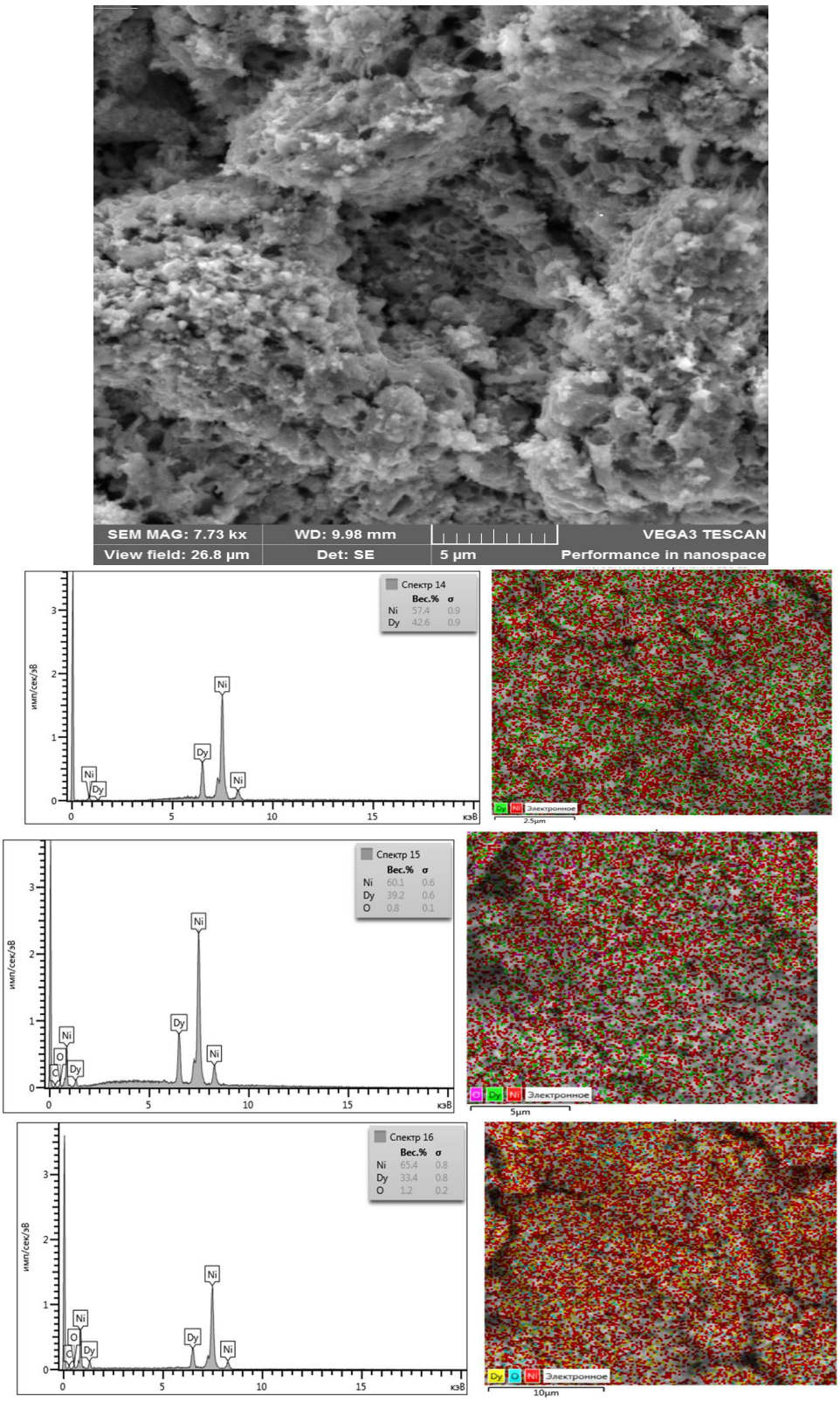


Рис. 3.6. СЭМ–ЭДА анализ интерметаллида Dy – Ni полученного потенциостатическим электролизом расплавленной системы KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, $C(DyCl_3) = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3, $C(NiCl_2) = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3, T = 973 K, потенциал электролиза –1,7 В, продолжительность электролиза 120 минут

При более отрицательном потенциале электролиза –1,9 В, как видно из рентгенограммы (рис. 3.7), катодный осадок состоял из приблизительно равного количества фаз $DyNi_3$ и $DyNi_2$. Были получены интерметаллические соединения $DyNi_3$ и $DyNi_2$ как с кубической объёмноцентрированной структурой Fd–3m, так и гексагональной решёткой (PDF в базе данных XRD: 65– 5536).

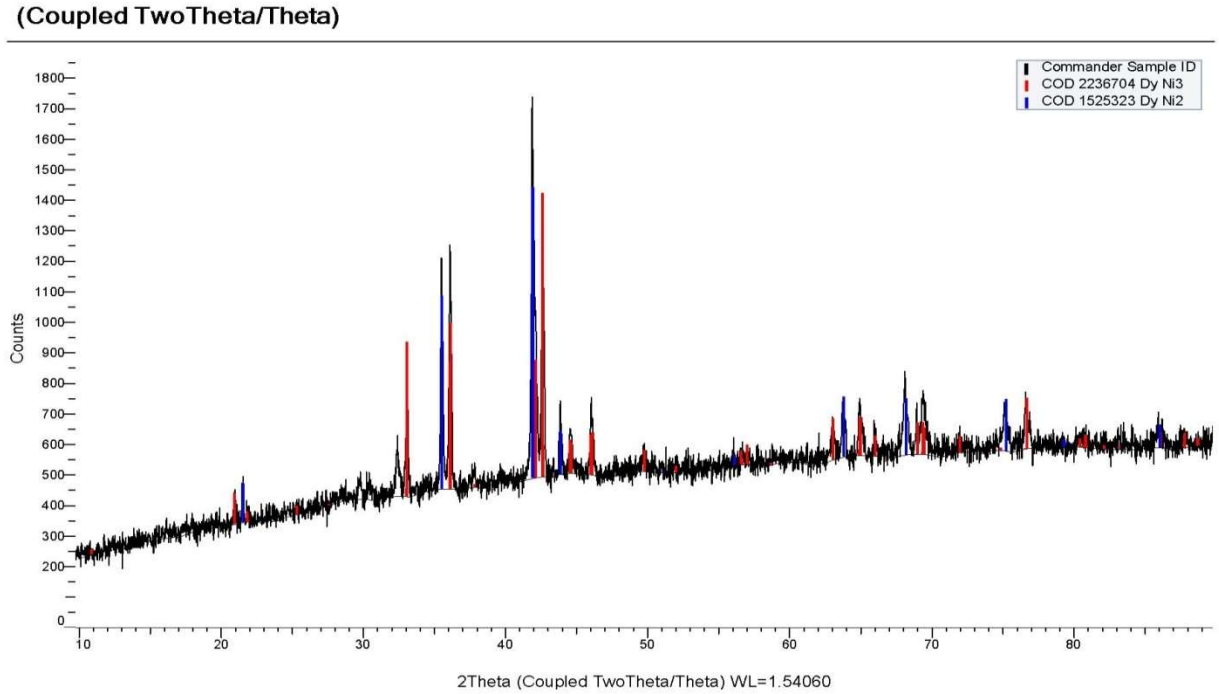


Рис. 3.7. Рентгенограмма продукта потенциостатического электролиза расплавленной системы KCl–NaCl – CsCl – $DyCl_3$ – $NiCl_2$, C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C ($NiCl_2$)=$0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3,T= 973К, потенциал электролиза –1,9 В, продолжительность электролиза 120 минут

Электролиз при потенциале –2,1 В приводил, в основном, к образованию фазы более богатой по содержанию диспрозия $DyNi_2$ (рис. 3.8).

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 потенциала, соответствующие образованию этих сплавов, четко не наблюдается. Так, на кривых хронопотенциометрии разомкнутой цепи (рис. 2.4, рис. 2.5) наблюдается плато потенциала при –2,187±0,010 В, соответствующего равновесию Di^{3+}/Dy и ряд других плат потенциалов (1)-(4), соответствующих равновесию двух фаз для

($DyNi_2$/$DyNi_3$), ($DyNi_3$/Dy_2Ni_7), (Dy_2Ni_7/$DyNi_5$), и ($DyNi_5$/Ni), соответственно. Если потенциал плато (1)-(4) выражается в зависимости от потенциала Dy^{3+}/Dy, то этот потенциал непосредственно соответствует ЭДС каждого двухфазного сосуществующего состояния.

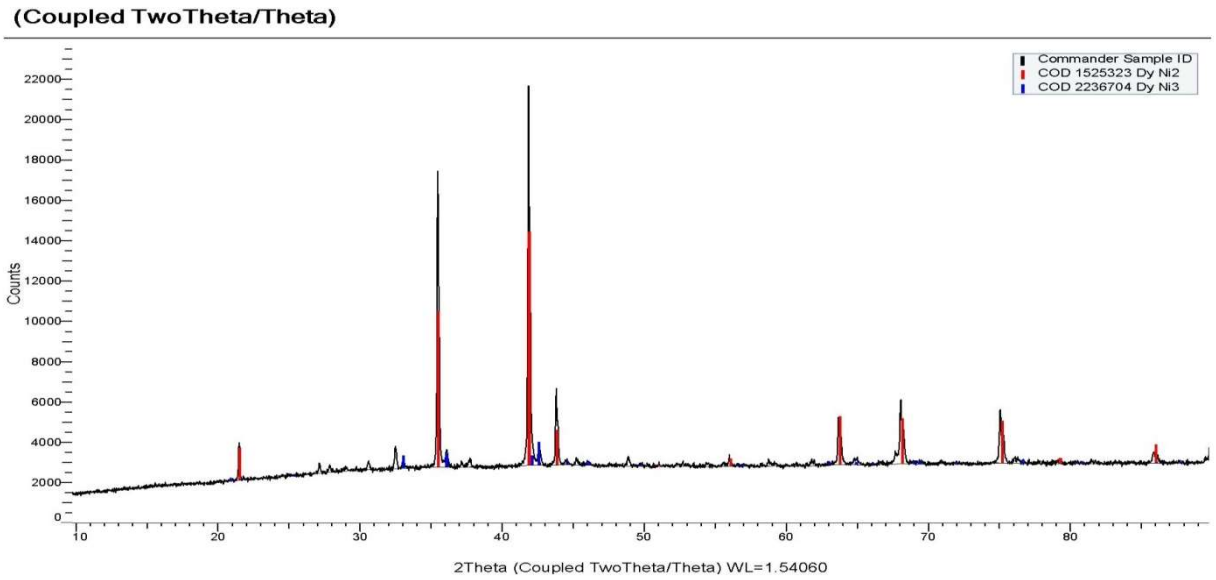


Рис. 3.8. Рентгенограмма продукта потенциостатического электролиза расплавленной системы KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3, C($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, T = 973К, потенциал электролиза = –2,1 В, продолжительность электролиза = 120 минут.

В таблице 5 представлены реакции превращения и полученные значения ЭДС для двухфазных сосуществующих состояний из нескольких независимых измерений ЭДС при 823 K в расплаве KCl–NaCl–CsCl–$NiCl_2$–$DyCl_3$.

Таблица 5. Реакции превращения и полученные значения ЭДС для двухфазных сосуществующих состояний интерметаллических соединений Dy_xNi_y в расплаве KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3)–$NiCl_2$ ($3{,}0\cdot10^{-5}$ моль/см^3) при 823 K

Плато № (рис. 2.5)	E (V, vs $Dy^{3+/}Dy^0$)	Реакция
(1)	0,243 ± 0,01	2 $DyNi_3$ + Dy + 3 $\bar{e}$ ⇄ 3 $DyNi_2$
(2)	0,417 ± 0,01	3 Dy_2Ni_7 + Dy + 3$\bar{e}$ ⇄ 7 $DyNi_3$
(3)	0,523 ± 0,012	7/3 $DyNi_5$ + Dy + 3$\bar{e}$ ⇄ 5/3 (Dy_2Ni_7)
(4)	0,712 ± 0,019	5 Ni + Dy + 3$\bar{e}$ ⇄ $DyNi_5$

Основываясь на результатах циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, и на том факте что диспрозий существуют в хлоридном расплаве в виде ионов со степенью окисления +3 из значений ЭДС (E (В), vs $Dy^{3+/}Dy^{0}$) рассчитаны относительные парциальные мольные энергии Гиббса и активности Dy в интерметаллических соединениях Dy_xNi_y (табл. 6) с помощью следующих уравнений:

$$\Delta\overline{G}_{Dy}\left(Dy_xNi_y\right) = -3FE, \qquad (3.2)$$

$$a_{Dy}\left(Dy_xNi_y\right) = \exp\frac{\Delta\overline{G}_{Dy}\left(Dy_xNi_y\right)}{RT}, \qquad (3.3)$$

где $\Delta\overline{G}_{Dy}$ – относительная парциальная мольная свободная энергия Гиббса для компонента Dy; a_{Dy} – активность для компонента Dy.

Таблица 6. Термодинамические свойства диспрозия для интерметаллических соединений Dy_xNi_y в двухфазных сосуществующих состояниях при 823 K

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

Относительные парциальные мольные свободные энергии Гиббса и активности Dy в интерметаллических соединениях Dy_xNi_y, полученные в ходе экспериментов, сравнивались с литературными данными [67]. Имеющиеся расхождения в значениях величин относительной парциальной мольной свободной энергии Гиббса и

активности диспрозия связаны с более высокой температурой на 50-150 К в эвтектической расплавленной системе KCl–NaCl–CsCl по сравнению с эвтектикой KCl–LiCl.

На рис. 3.9 приведены рентгенограмма (рис. 3.9а), микрофотография поверхности (рис. 39б), цветовая карта распределения элементов (рис 3.5в) и результаты элементного анализа (рис 3.9г) катодного осадка, полученного электролизом расплава KCI–NaCI–$DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) – $NiCl_2$ ($0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3) при потенциале завершения волны С (–1,6 В vs Ag/AgCl, напряжение на ванне 3,4 В); Т = 973 К, t =2 часа. Проведенный фазовый анализ (рис. 3.9а) показывает, что катодный осадок состоит из фазы металлического никеля и фазы интерметаллида $DyNi_5$. Микрофотографии порошка образца, синтезированного электролизом из расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, указывают на образование агломератов из микрочастиц никеля и интерметаллида $DyNi_5$ (рис. 3.9б). На рентгенограмме, полученной рентгеноспектральным микроанализом, отмечается наличие элементов Dy, Ni в продукте электросинтеза (рис. 3.9г). Цветовая карта распределения элементов на поверхности образца (рис. 3.9в) показывает, что диспрозий хорошо диспергирован в интерметаллиде $DyNi_5$ [48-51,116,118].

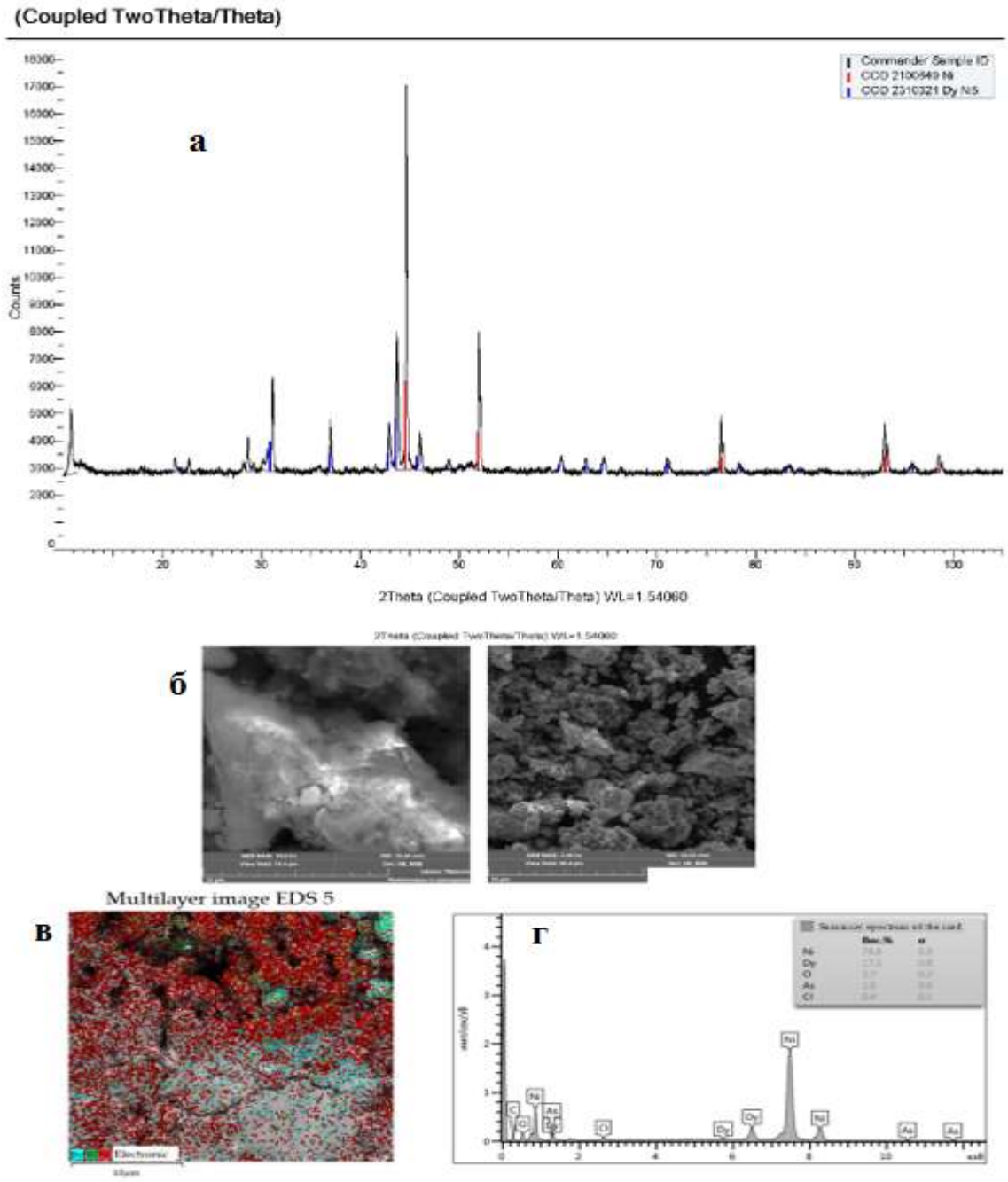


Рис 3.9. Рентгенограмма (а), микрофотография поверхности (б), цветовая карта распределения элементов (в), элементный состав (г) катодного осадка полученного электролизом расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$–$NiCl_2$, C($DyCl_3$) = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3; C($NiCl_2$) = $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/см^3, потенциал электролиза –1,6 В, T = 973К, t = 120 минут.

3.3 Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и кобальта в хлоридных расплавах

На рис. 3.10 представлена рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$–$CoCl_2$ при температуре 973 К. Рентгено-

фазовый анализ катодного осадка потенциостатического электролиза при потенциалах (–1,7±0,1) В продолжительностью процесса 5 часов состоит преимущественно из фазы металлического кобальта и небольших количеств фазы интерметаллида $DyCo_5$ (рис. 3.10) [51].

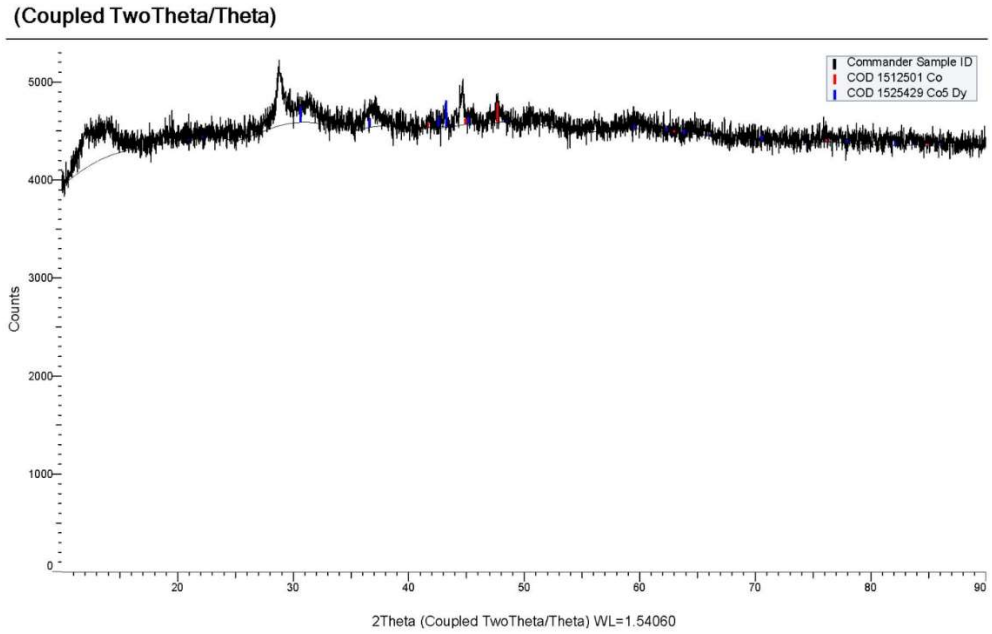


Рис. 3.10. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$–$CoCl_2$, C($DyCl_3$) = 3,0 ·10^{-4}моль/см^3, C($CoCl_2$) = 0,5·10^{-4} моль/см^3, напряжение на ванне 3,4 В, T = 973 К, t = 60 мин

3.4 Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и железа в хлоридных расплавах

На рис. 3.11 представлена рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl–NaCl–$DyCl_3$–$FeCl_3$ при температуре 973 К и напряжении на ванне 2,8 В. По данным рентгенофазового анализа, продукт электролиза состоял из фазы металлического железа и интерметаллида $DyFe_5$ [51].

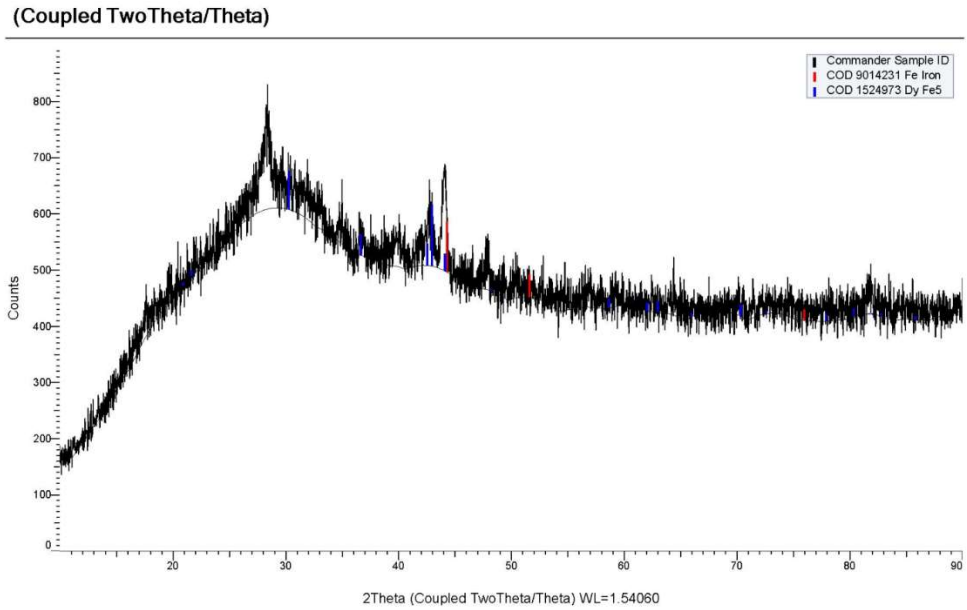


Рис. 3.11. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl– NaCl– $DyCl_3$ –$FeCl_3$. $C(DyCl_3) = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$моль/см^3, $C(FeCl_3) = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3, напряжение на ванне 2,8 В, T = 973 К, t = 60 мин

3.5 Выводы к главе 3

На основании результатов циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи, потенциостатического электролиза установлено, что потенциалы выделения металлов триады железа и диспрозия на инертном вольфрамовом электроде в расплавленных системах 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 возможен в кинетическом режиме. Продукт электролиза при кинетическом синтезе контролируется тремя ключевыми параметрами: ионным составом расплава, плотностью тока и потенциалом 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 металлического никеля, кобальта, железа, или на никелевом электроде

образуются интерметаллические соединения Dy_xMe_y в результате реакционной диффузии атомов редкоземельного металла в структуру металлов триады железа. При этом первыми образуются фазы с большим содержанием металла триады железа $DyMe_5$, так как свободная энергия Гиббса образования этой фазы имеет наименьшее значение среди интерметаллических фаз в системах Dy–Me (где Me – Ni, Co, Fe).

$$Dy^{3+} + 5Me + 3e^- = DyMe_5. \quad (1)$$

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.

$$7/3DyMe_5 + Dy^{3+} + 3e^- = 5/3Dy_2Me_7, \quad (2)$$

$$3Dy_2Me_7 + Dy^{3+} + 3e^- = 7DyMe_3, \quad (3)$$

$$2DyMe_3 + Dy^{3+} + 3e^- = 3DyMe_2. \quad (4)$$

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 потенциала, соответствующие образованию этих сплавов, четко не наблюдается. Так, на кривых хронопотенциометрии разомкнутой цепи наблюдаются задержка потенциала при –(2,098÷2,130) В, соответствующая электродному потенциалу системы: Dy^{3+}/Dy^0 и ряд других плато потенциалов, соответствующих равновесию двух фаз для ($DyNi_2/DyNi_3$), ($DyNi_3/Dy_2Dy_7$), ($Dy_2Ni_7/DyNi_5$), и ($DyNi_5$/Ni) соответственно. Если потенциал этих плато измерить относительно потенциала $Dy^{3+/}Dy^0$, то полученные значения соответствует ЭДС каждого двухфазного сосуществующего состояния. Основываясь на результатах циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, с учетом того факта, что диспрозий существуют в хлоридном расплаве в виде ионов со степенью окисления +3, из значений ЭДС (E, V vs $Dy^{3+/}Dy^0$) рас-

считаны относительные парциальные мольные величины энергии Гиббса и активности Dy в интерметаллических соединениях Dy_xNi_y.

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÷973K осуществлен электрохимический синтез интерметаллидов Dy_xMe_y. Анализы РФА и СЭМ-ЭДА катодных осадков показывают образование фаз $DyNi_5$, $DyNi_3$, $DyNi_2$, $DyCo_5$, $DyFe_5$ соответственно. Установлено, что чем отрицательнее потенциал электролиза, тем больше в катодном осадке содержится фазы интерметаллида с большим содержанием диспрозия.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ, БОРА И КРЕМНИЯ В ГАЛОГЕНИДНОМ РАСПЛАВЕ KF–KCl ПРИ 973 K

Тугоплавкие соединения диспрозия с бором и кремнием – новый класс уникальных материалов, которые могут послужить базовым материалом для новых перспективных процессов производства сверхбольших интегральных схем будущих поколений. Полупроводниковые свойства силицидов редкоземельных металлов, в частности, силицида диспрозия, в сочетании с химической стойкостью определяют возможность его использования в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов, эксплуатируемых в агрессивных средах [129].

Основные способы получения силицида диспрозия могут быть подразделены на следующие группы: непосредственное соединение металлического диспрозия с кремнием, восстановление оксида диспрозия с кремнием [130] при высоких температурах (1400-1500 °C) с последующим диспергированием в инверторной атмосфере. Эти процессы требуют значительных затрат энергии, сложны и многостадийны, что делает актуальным разработку более эффективных методов. Перспективное направление – электрохимический синтез в расплавах. В этом методе электрохимический синтез осуществляется путём совместного электровыделения компонентов синтезируемого соединения из ионного расплава на катоде и их последующего взаимодействия на атомарном уровне с образованием нано-, субмикро-, микродисперсных порошков силицидов [131, 62]. В литературе практически отсутствует информация о процессах получения силицидов диспрозия посредством электроосаждения из ионных расплавов. Только в работе [132] предпринята попытка осуществить электрохимический синтез фаз силицидов диспрозия (Dy_5Si_3, $DySi_2$, $DySi_4$) в эквимольном расплаве KCl–NaCl, содержащем $DyCl_3$ и K_2SiF_6 при 973 К. Весьма ограничена также информация в литературе и по электрохимическому синтезу силицидов и других редкоземельных металлов. Так, в работах [133, 134] исследовано совместное электровосстановление ионов лантана и фторсиликат-ионов на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl при

973 К, а в работе [135] авторами представлен патент на способ получения порошка дисилицида церия. Аналогичная картина обстоит с исследование совместного электровосстановления ионов диспрозия с фторборат ионами, в литературе имеются лишь единичные работы, посвящённые данной тематике. Из литературных источников известно, что наиболее перспективными расплавами для электрохимического синтеза силицидов и боридов являются электролиты на основе KCl–KF, так как они водорастворимы, достаточно термически устойчивее, чем хлоридные и хлоридно-фторидные расплавы, содержащие катионы Li^+, Na^+ с большим удельным зарядом и менее агрессивны, чем чисто фторидные расплавы.

Поэтому целью работы в данной главе является установление механизма совместного электровосстановления ионов диспрозия с ионами кремния и бора на фоне хлоридно-фторидного расплава KCl–KF и реализация процесса электрохимического синтеза фаз силицидов и боридов диспрозия.

4.1 Литературный обзор

4.1.1 Электрохимическое поведение фторборат иона в хлоридных и хлоридно–фторидных расплавах

В исследовании [136] было установлено влияние концентрации бора и фтора на структуру и состав борсодержащих комплексов с использованием ИК-спектроскопии в системе KCl–KF–KBF_4.

Pawlenko S. в работе [137] выявил возможность существования в двойной системе KF–KBF_4 двух соединений $KF{\cdot}KBF_4$ и $KF{\cdot}2KBF_4$, которые оба плавятся конгруэнтно.

Растворимость BF_3 в расплаве KCl–KF при температуре 600-700 ºС может достигать 50 масс. % BF_3. Добавление катионов с высокой поляризующей способностью (Li^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}) и разбавление по фторид-иону ведет к увеличению упругости пара BF_3 над хлоридно-фторидным расплавом в результате кислотно-основных взаимодействий. В этих расплавах, помимо ионов BF_4^-, могут образовываться смешанные фторидно-хлоридные комплексы бора [138].

Согласно авторам [54, 139], фторид-ион является более жестким лигандом,

чем хлорид-ион, что делает образование фторидных комплексов более вероятным. В работах [140, 141] указано, что большинство ионов бора в хлоридно-фторидном расплаве присутствуют в виде комплексных ионов $[BF_4]^-$ и $[BF_3Cl]^-$. Авторами также была предпринята попытка определения структуры и состава борсодержащих комплексов в и установить их зависимость от содержания бора и фтора. В температурном интервале от 973 до 1073 К для расплава $KCl–KF–KBF_4$ были определены координационные числа по фторид-иону в борных комплексах.

Работа [142] констатирует структурную стабильность ионов BF_4^-, также выявлена возможность образования фторсодержащих комплексов MeF_4^-, $[Me(BF_4)_4]^{3-}$ и $[Me(BF_4)_2F_2]^{3-}$ в системе $KBF_4–KCl–CsF$, где Me – K, Cs.

В работах [143-146] исследовано катодное осаждение бора в фторборатсодержащих расплавах различного состава, таких, как $LiF–NaF–KF–KBF_4$, $LiF–KF–KBF_4$, $NaCl–KCl–NaF–KBF_4$, $NaCl–KCl–KBF_4$, $KCl–KF–KBF_4$, $BF_3–LiF–KF$, $KBF_4–KCl$, $B_4C–NaCl–KF–KBF_4$, $KI–KBF_4$ и $KCl–NaCl–NaBF_4$ и получен бор различной степени чистоты.

Электролизом расплава $KI–KBF_4$, содержащего KCl или NaCl, был получен бор высокой чистоты [147]. В исследовании [143], проведенном при температурах 1023-1073 К в расплаве $KCl–KF–KBF_4$ (70 масс. % KCl, 12 масс. % KF и 17,8 масс. % KBF_4), был изучен процесс электроосаждения бора. Общая реакция процесса описывается уравнением:

$$0{,}5KCl + KBF_4 \rightarrow B + 1{,}5KF + 0{,}25Cl_2 + 1{,}25F_2 \qquad (4.1)$$

Также в исследовании [146] описан процесс электроосаждения бора из расплава KCl (70 масс. %), KF (12 масс. %) и KBF_4 (18 масс. %) при температуре 1073 К. Процесс электровосстановления бора в системе NaCl–KCl был изучен В.И. Тараненко с соавторами [145], они заключили, что процесс восстановления BF_4^- протекает одностадийно с переносом трех электронов.

Л.Е. Ивановский с коллегами провели обширные исследования по электровосстановлению бора в хлоридно–фторидных расплавах [148, 149]. В ходе исследования выявлены ключевые закономерности электрохимического осаждения и рафинирования бора. Установлены равновесные потенциалы, измерены напряжения

разложения BCl_3 и определена растворимость соединений бора в хлоридных расплавах. Исследователи провели сравнительный анализ катодного восстановления BF_4^- комплексов на серебряном и стеклоуглеродном электродах в расплавах NaCl–KCl и NaCl–KCl–NaF [150]. Авторы установили, что процесс восстановления является одностадийным, трехэлектронным и необратимым. Избыточное количество фторид ионов в расплаве предотвращает образование BF_3 и стабилизирует систему. В этой же работе указано, что в системе NaCl–KCl–NaF (5 масс. %)–KBF_4 (0,2-2,0·10^{-4} моль·$см^3$) концентрация KBF_4 остается стабильной в течение нескольких часов. Эксперименты показывают: во фторидно-хлоридных расплавах потенциал восстановления смещается в более отрицательную область за счет образования более прочных фторидных комплексов. Сделано заключение о необратимом характере катодного процесса при концентрациях $KBF_4 < 5{,}7\cdot10^{-2}$ мол. %. При более высоких концентрациях процесс электровосстановления контролируется омическим сопротивлением на поверхности электрода.

Механизм электровосстановления и осаждения бора на платиновом электроде изучали L.I. Jun с соавторами [151] методом циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии в расплаве LiF, NaF, KF и KBF_4 при 973 К. Авторы пришли к выводу, что процесс является обратимым и трехэлектронным.

В исследованиях [152, 153] с помощью метода ИК-эмиссионной спектроскопии, авторами определен состав расплава NaCl–KCl–KBF_4. Установлено присутствие электроактивных частиц BF_4^-, BCl_4^- и $[BF_{4-n}Cl_n]^-$ (n = 1÷3). Авторы заключили, что концентрация BF_4^- увеличивается с ростом концентрации KBF_4, а количество хлоридно-фторидных комплексов $[BF_{4-n}Cl_n]^-$ возрастает с температурой [62]. V. Shapoval и соавторы [154, 155] определили состав расплавленных систем KCl–KF–KBF_4 и KCl–NaCl–KBF_4 и описали схематично процесс формирования электрохимически активных частиц $[BF_{4-x}Cl_x]^-$ и $[BF_{4-x}]^{x-1}$ (где x = 1-3).

ИК-спектроскопия, проведенная авторами [156], позволила выявить механизм замены фторид иона на хлорид ион в координационной сфере BF_4^- в расплаве KCl–KF–KBF_4. Однако другие методы не подтвердили существование смешанных анионов. Путем электролитического осаждения из расплава KCl–KF–KBF_4 (70

масс. %, 12 масс. %, и 18 масс. %, соответственно) на стальном катоде был получен элементарный бор чистотой 95-99 % при температуре 1073 К [157, 158].

Исследованию совместного электровосстановления ионов диспрозия и бора в литературе посвящены лишь две работы [159,160] при этом данные работы выполнены с использованием хлоридных расплавов. Имеется ряд работ, посвящённых синтезу боридов РЗМ в оксидно-хлоридных расплавах [161-167]. В работах Кушхова Х.Б. и соавторов [168, 169] синтез боридных соединений проводили в расплаве NaCl–KCl с использованием хлоридов металлов ($MeCl_3$) и фторобората калия (KBF_4) в качестве исходных реагентов. В исследованиях Кузнецова С.А. и коллег [170, 171] в качестве электролита применяли эквимольную смесь NaCl–KCl с добавками NaF и KBF_4, а в качестве источников редкоземельных элементов использовали $EuCl_3$, NdF_3 и GdF_3 для получения соответствующих боридов.

Несмотря на наличие отдельных исследований по совместному электровосстановлению ионов диспрозия и бора в хлоридных расплавах, а также синтезу боридов РЗМ в оксидно-хлоридных системах, данные процессы в хлоридно-фторидном расплаве KCl–KF остаются малоизученными. Требуется проведение дополнительных исследований, чтобы восполнить этот пробел, для расширения представления о поведении диспрозия и бора в галогенидных средах и создания новых электрохимических систем для получения боридов редкоземельных металлов.

4.1.2 Электрохимическое поведение ионов кремния в галогенидных расплавах

Перспективными электролитами для получения кремнийсодержащих материалов считаются расплавы галогенидов щелочных металлов, включающие соединения кремния [172-176]. В зависимости от состава расплава, такого, как фторидные, хлоридные или фторидно-хлоридные системы, возможно получение осадков кремния с различной структурой и морфологией. В качестве источников кремния в таких процессах используются K_2SiF_6 [173-182]. Например, в литературе описаны случаи успешного синтеза наноматериалов, включая нановолокна и пленки [172, 173], а также сплошных кремниевых покрытий [175, 176] при электроосаждении из

расплавов систем KF–KCl–K_2SiF_6 и KF–KCl–K_2SiF_6–SiO_2.

Для эффективного управления структурой и морфологией электролитических осадков и покрытий на основе кремния важно понимать влияние параметров электролиза и свойств подложки на механизм катодного процесса [177]. При этом существующие данные для кинетики электродных процессов в расплавленных галогенидах щелочных металлов остаются фрагментарными и неоднозначными. Исследования механизма катодного процесса, проведенные различными авторами [177-184], позволяют выделить две основные группы гипотез. В работах [177-179, 184] предложен двухстадийный механизм восстановления кремния:

$$Si^{4+} + 2e^- \rightarrow Si^{2+}, \qquad (4.2)$$

$$Si^{2+} + 2e^- \rightarrow Si^0. \qquad (4.3)$$

В то же время в исследованиях [180, 181, 183] показано, что восстановление кремния может происходить в одну стадию:

$$Si^{4+} + 4e^- \rightarrow Si^0. \qquad (4.4)$$

Bieber A.L. и его коллеги [177] использовали методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии для изучения процесса электровосстановления кремния в расплаве NaF(40 мол. %)–KF(60 мол. %)–Na_2SiF_6 при температурах 1093-1223 К на серебряной подложке. На основе анализа циклических вольтамперограмм, хроноамперограмм и зависимостей пикового тока от квадратного корня скорости развертки ($I_p \sim v^{1/2}$) авторы пришли к выводу, что процесс восстановления кремния протекает обратимо по реакции (4.2). Коэффициент диффузии ионов кремния в расплаве был рассчитан с использованием уравнения 1.2 (раздел 1.2) и составил $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ $см^2/с$ при 1093 К. Дополнительно были получены осадки кремния на подложках из серебра, никеля, стеклоуглерода и графита. Взаимодействие между серебром и осадком кремния не наблюдалось, однако на графите был обнаружен плотный слой карбида кремния, образовавшийся в результате реакции между осадком и подложкой. На никеле зафиксировано образование силицида Ni_2Si.

В работе [178] Кузнецов С.А. и соавторы исследовали механизм электровосстановления кремния в расплаве NaCl (40,5 масс. %)–KCl (40,5 масс. %)–NaF (9 масс. %)–K_2SiF_6(10 масс. %) методом вольтамперометрии на серебряной подложке

при 1023 К. Авторы установили, что процесс восстановления кремния протекает в две стадии. Коэффициенты диффузии были определены по уравнению 1.1 (раздел 1.2) и составили $1{,}64 \cdot 10^{-5}$ см^2/с для ионов Si^{2+} и $2{,}21 \cdot 10^{-5}$ см^2/с для ионов Si^{4+}.

В исследовании [179] Haaberg L. Faniyeh. и его коллеги изучили процесс электроосаждения кремния в расплаве LiF–KF(эвт.)–K_2SiF_6 (5-20 мол. %) при температурах 823-1073 К. На вольтамперометрических кривых был зафиксирован пик восстановления кремния при потенциале –1,0 В. Авторы установили, что серебро и вольфрам не вступают в химическое взаимодействие с осажденным кремнием. На основании анализа данных был сделан вывод о двухстадийном характере процесса электровосстановления кремния, контролируемом диффузией. При гальваностатическом электролизе из расплава с 5 мол. % K_2SiF_6 на серебряной подложке были получены высокочистые осадки кремния с высокой адгезией и выходом по току до 95 %.

В работе [180] De Lepinay J. и соавторы исследовали механизм электровосстановления кремния методом циклической вольтамперометрии в расплавах LiF–KF и LiF–KF–NaF с добавлением $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 K_2SiF_6. Также были получены осадки кремния на вольфраме и серебре. Анализ вольтамперограмм показал, что электроосаждение кремния происходит в две стадии, описываемые реакциями (4.2) и (4.3), причем вторая стадия осложнена параллельной реакцией диспропорционирования $2Si^{2+} \rightarrow Si^0 + Si^{4+}$. Авторы отметили, что реакция (4.2) обратимая, а реакция (4.3) – квазиобратимая.

В исследовании [181] K. Maeda и его коллеги изучали электроосаждение кремния на серебряной подложке из расплава KF–KCl (в соотношении: 45:55 мол. %) с добавлением 0,5-5,0 мол. % K_2SiF_6 при 923 К. Авторы пришли к выводу, что разряд ионов кремния протекает в одну стадию, описываемую уравнением (4.4). Для подтверждения того, что окислительно-восстановительные пики на циклических вольтамперограммах соответствуют осаждению и растворению кремния, был проведен гальваностатический электролиз в расплаве KF–KCl–K_2SiF_6 (2,0 мол. %), в результате чего были получены компактные и гладкие кремниевые пленки.

Следует отметить, что в расплавах схожего химического состава, таких, как $NaF–KF–Na_2SiF_6$ [177], $NaCl–KCl–NaF–K_2SiF_6$ [178], $LiF–KF–K_2SiF_6$ [179], $LiF–NaF–KF–K_2SiF_6$ [180], $KF–KCl–K_2SiF_6$ [181, 183] и $LiF–NaF–KF–Na_2SiF_6$ [182] наблюдались различные формы циклических вольтамперограмм (ЦВА). Это позволяет по-разному интерпретировать не только стадийность процесса восстановления кремния, но и лимитирующую стадию реакции.

В литературе обнаружены лишь две попытки исследования совместного электровосстановления ионов диспрозия и кремния [185, 132]. Для решения данного вопроса требуется дальнейшее изучение механизма совместного электровосстановления ионов диспрозия и кремния в галогенидных расплавах и реализация на их основе процесса электрохимического синтеза силицидов диспрозия.

4.2 Исследование процесса электровосстановления ионов бора в расплаве KF–KCl при 973 K

Рис. 4.1 демонстрирует вольтамперную кривую расплава KF–KCl (973 K), зарегистрированную на вольфрамовом рабочем электроде. В данной системе электродом сравнения служил квазиобратимый вольфрамовый электрод (W-квазиэлектрод сравнения). Как видно из рисунка 4.1, до области потенциалов электровыделения щелочного металла ток практически не изменяется, что указывает на отсутствие значимых электрохимических реакций в этом диапазоне потенциалов. При потенциале около –1,5 В наблюдается резкий рост катодного тока, что свидетельствует о начале значительной электрохимической реакции (электровыделение металлического калия).

На основе представленной вольтамперограммы можно сделать вывод, что исследуемый расплав KF–KCl обладает достаточно высокой чистотой, так как форма кривой и отсутствие значительных шумов и дополнительных пиков указывают на минимальное влияние примесей.

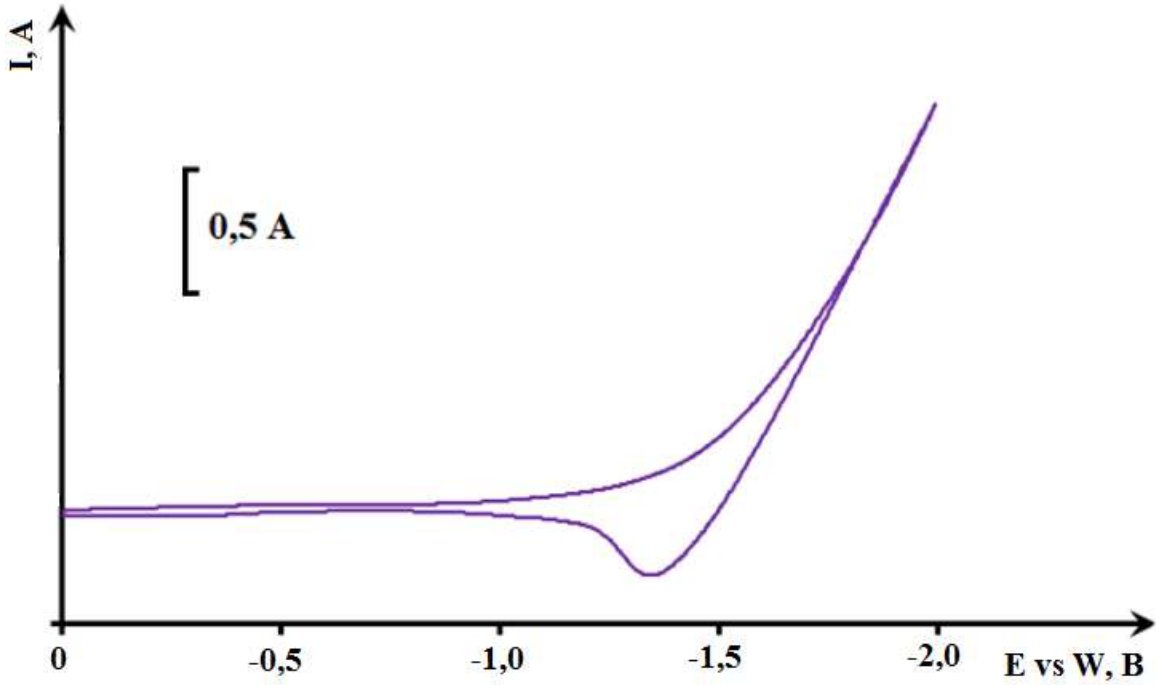


Рис. 4.1. Циклическая вольтамперограмма фонового расплава KF–KCl, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, V = 0,2 В/с, S = 0,54 см^2

Чистота фонового электролита также подтверждается снятием хронопотенциограмм разомкнутой цепи (рис. 4.2) при различных токах поляризации.

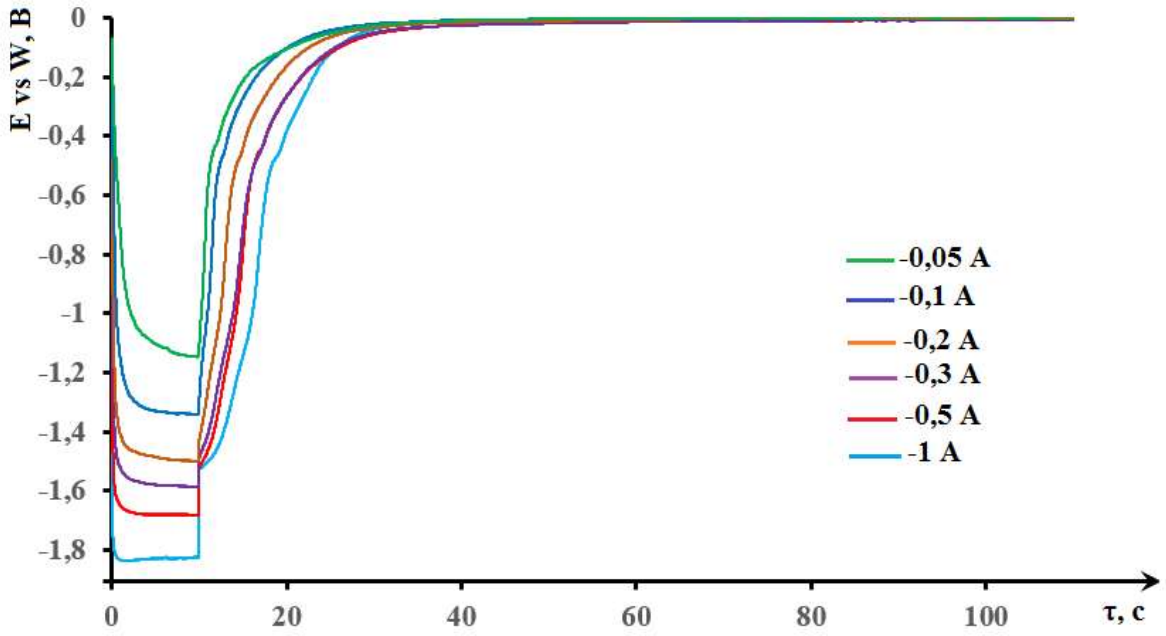


Рис. 4.2. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи фонового электролита KF–KCl, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, t = 10 с, S = 0,54 см^2

При приложении короткого (10 с) гальваностатического импульса потенциал

резко падает в отрицательную область. Чем выше ток поляризации, тем более отрицательным становится начальный потенциал. После достижения минимума потенциал начинает постепенно восстанавливаться до более положительных значений. Характерные гладкие кривые и отсутствие значительных шумов или аномальных пиков указывают на высокую чистоту фонового электролита KF–KCl. При токах импульса до –0,2 А потенциал электрода не достигает потенциала электровосстановления щелочного металла, он в течение короткого промежутка времени возвращается к равновесному значению. Более высокие токи поляризации вызывают более значительное отклонение потенциала, что приводит к выделению щелочного металла, вследствие чего – к более медленному восстановлению.

На рис. 4.3 изображены циклические вольтамперные зависимости электровосстановления фонового электролита KF–KCl при 973 K, содержащие $3{,}0\cdot10^{-4}$ и $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, снятые на вольфрамовом электроде относительно вольфрамового квазиэлектрода сравнения. Как видно из рисунка, до области потенциалов электровыделения щелочного металла ток практически не изменяется, на кривых не наблюдаются отдельные волны электровосстановления ионов диспрозия. Это указывает на то, что в данном расплаве электровосстановление ионов диспрозия происходит в той же области потенциалов, что и электровыделение металлического калия. При этом увеличение концентрации ионов диспрозия в два раза также не приводит к появлению различимой волны электровосстановления ионов диспрозия.

Добавление тетрафторбората калия ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) в фоновый расплав KCl-KF приводит к появлению двух волн восстановления на катодной ветви (рис. 4.4) в области потенциалов –(0,75÷1,25) В, которые отсутствовали в фоновом расплаве. Это свидетельствует о двухстадийном процессе электровосстановления бора в системе KF–KCl при 823 K или электровосстановлении двух различных электрохимически активных частиц хлоридно–фторидных и фторидных комплексных ионов. При поляризации вольфрамового катода до различных значений потенциала возврата, общая картина вольтамперных зависимостей сохраняется.

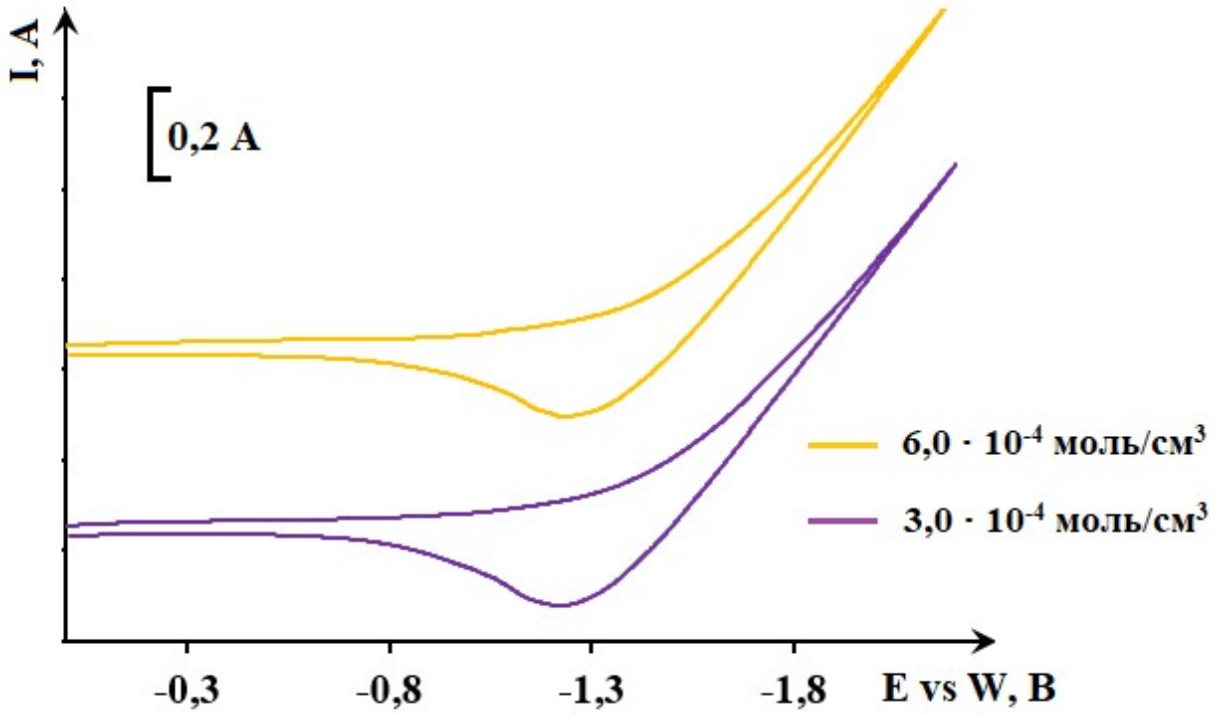


Рис. 4.3. Циклические вольтамперограммы расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ и $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, катод – W, T =973 K, S = 0,64 см^2

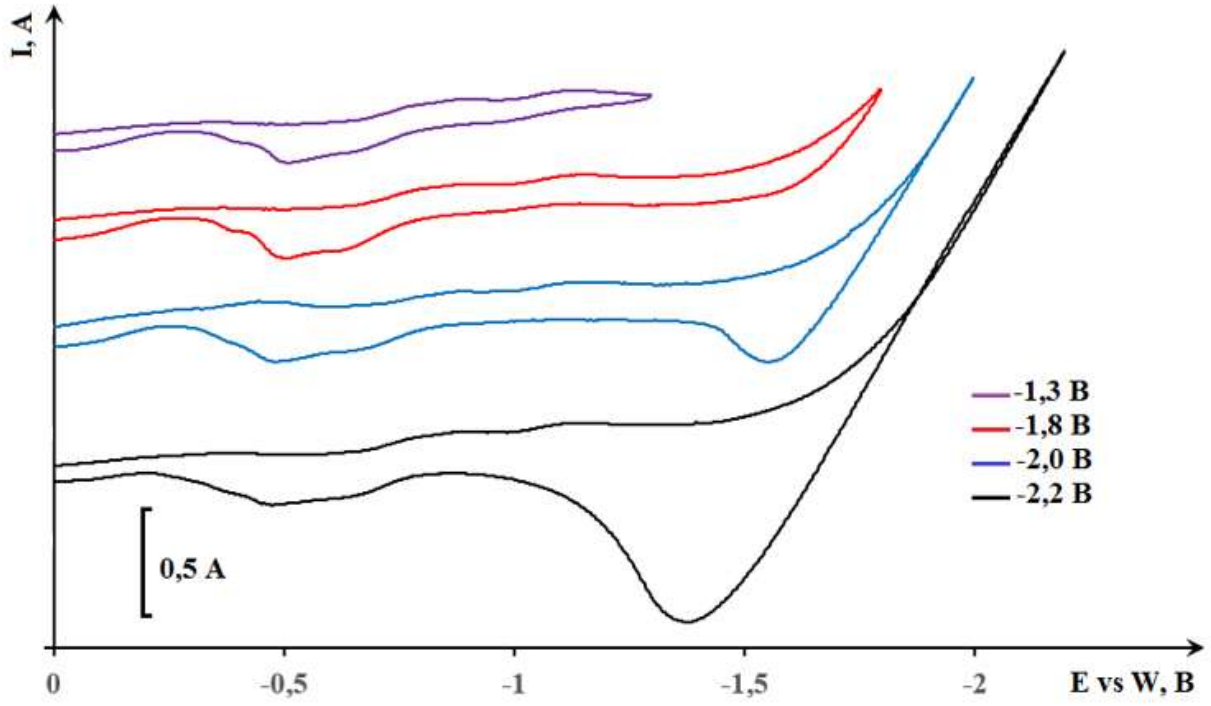


Рис. 4.4. Циклические вольтамперограммы расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 KBF_4, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, V = 0,2 В/с, S = 0,54 см^2

Высота восстановительных волн увеличивается с ростом скорости сканирования. Несмотря на переход к нестационарным режимам и увеличение v, диффузионный пик не формируется. Однако волна восстановления смещается в область более отрицательных значений потенциалов и уширяется по оси потенциалов, а также наблюдается слияние двух волн электровосстановления ионов бора в одну (рис. 4.5).

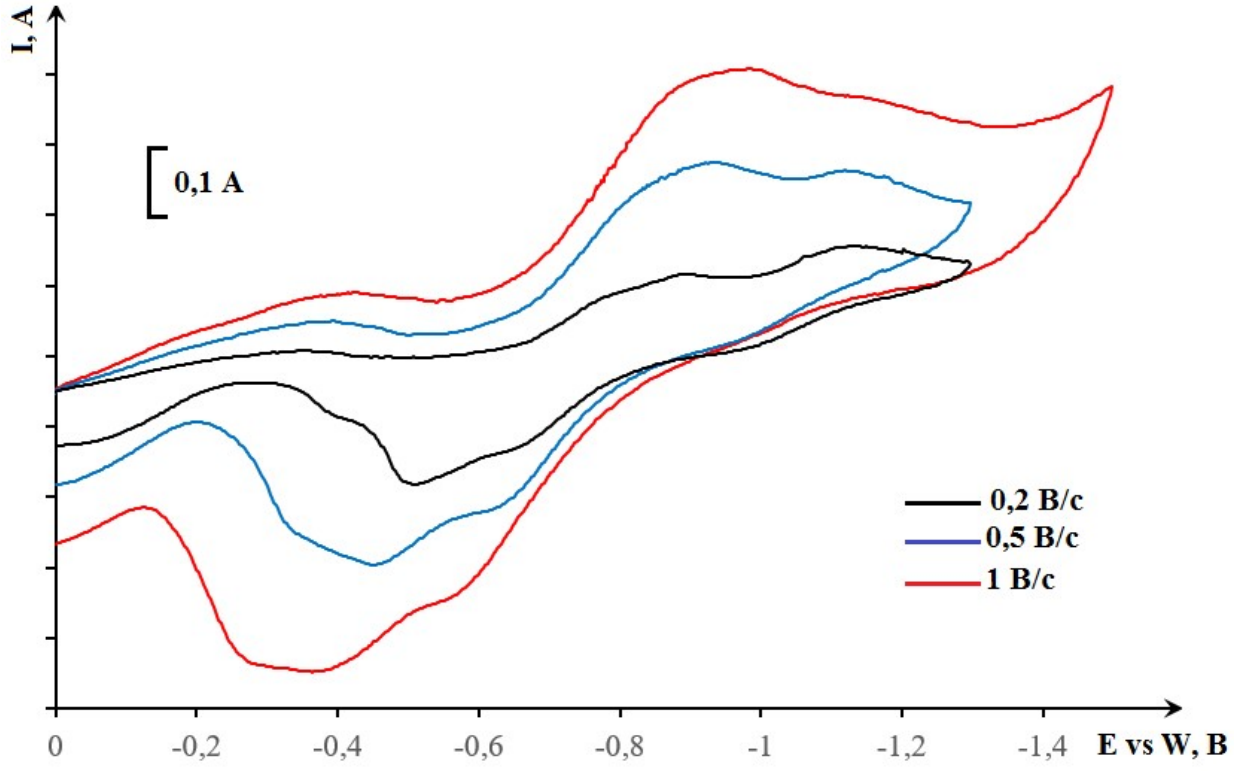


Рис. 4.5. Циклические вольтамперограммы расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ KBF_4, снятые при различных скоростях поляризации, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,54 см^2

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рис. 4.6) после отключения короткого гальваностатического импульса, на кривых отключения наблюдаются волны растворения бора в области потенциалов, соответствующих потенциалам выделения на вольтамперограммах. При увеличении тока поляризации длительность задержек также увеличивается. После этих задержек, потенциал в течение короткого промежутка времени возвращается к стационарному потенциалу вольфрамового электрода в расплаве KCl–KF.

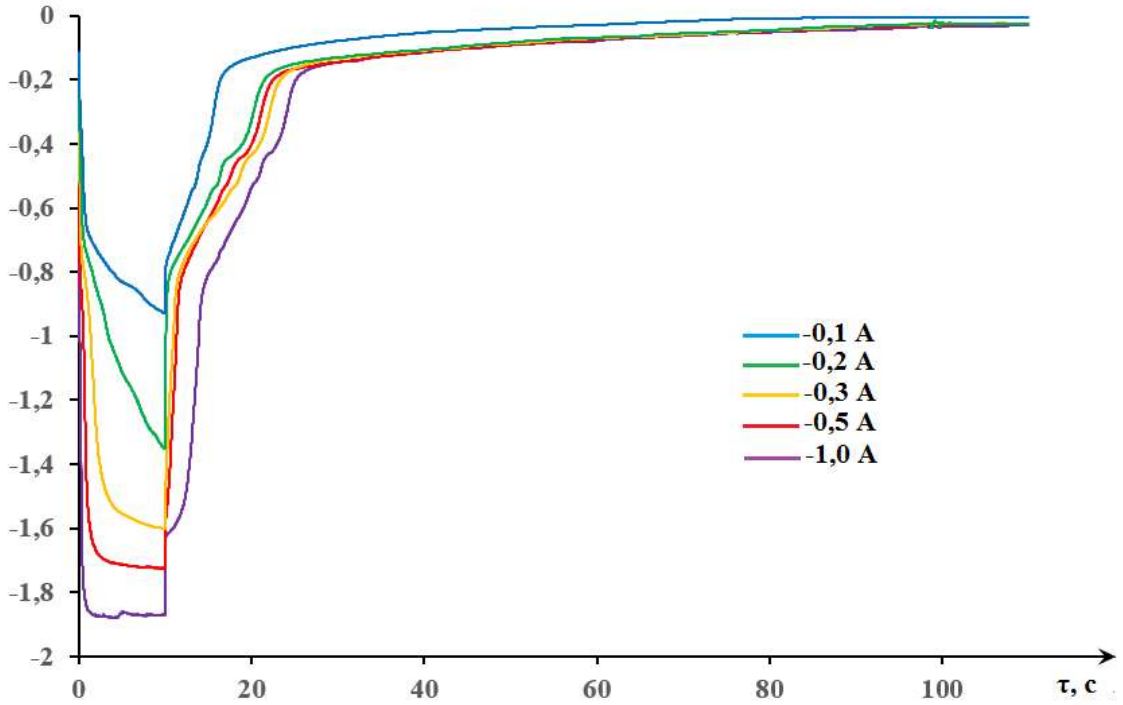


Рис 4.6. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ KBF_4, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,54 см^2

4.3 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов бора и диспрозия в расплаве KF–KCl при 973 K

Как видно из рисунка 4.7, при добавлении к системе KF–KCl–KBF_4 ($9{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³) хлорида диспрозия ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³) на вольтамперограммах не наблюдается четкого пика электровыделения диспрозия. Это связано с тем, что потенциал выделения диспрозия из фторидно–хлоридных и фторидных комплексов перекрывается с потенциалом выделения щелочного металла. Это приводит к наложению их сигналов, что затрудняет разделение этих процессов.

Однако на анодной ветви, помимо волн электроокисления чистого бора (А′, А″) и волны электроокисления металлического калия (Г′), появляются две выраженные волны (Б′, В′) растворения продуктов катодного цикла. Это говорит об изменение кинетики электровыделения бора. Процесс электровосстановления идет с образованием боридов диспрозия (DyB_4, DyB_6). На волнах Б′ и В′ происходит электроокисление боридов диспрозия, выделившихся в ходе катодного цикла.

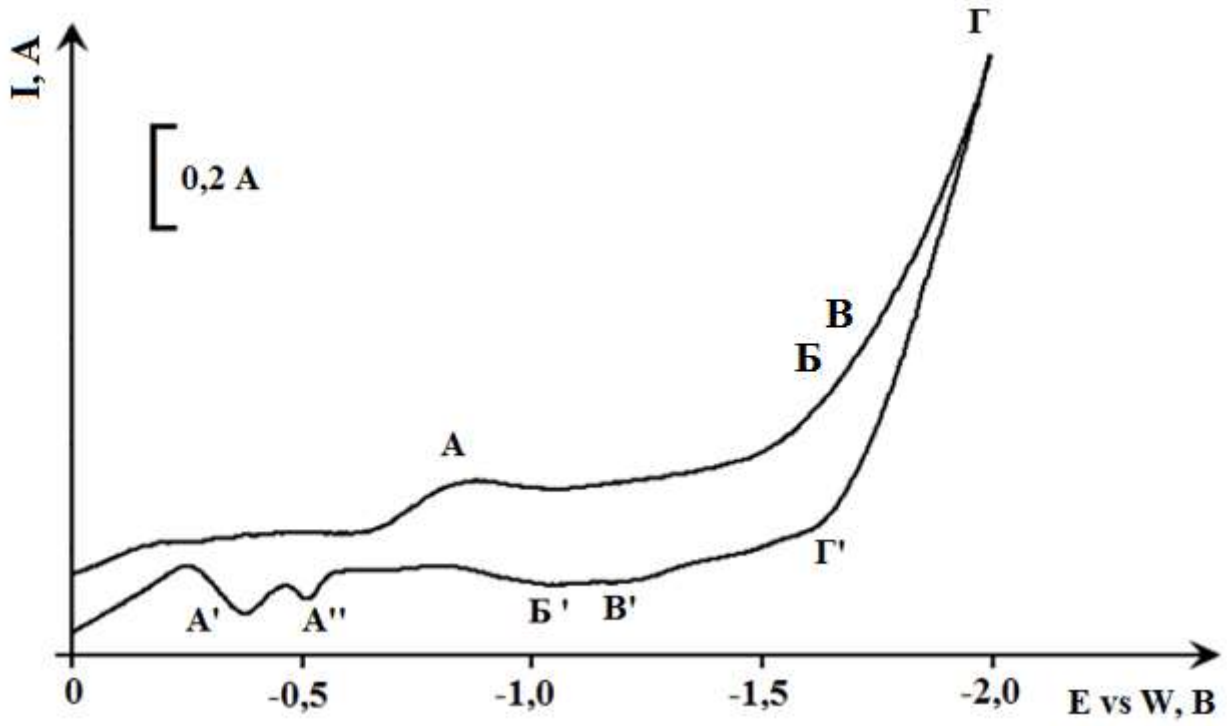


Рис. 4.7. Циклические вольтамперограммы расплава KF–KCl, содержащего $9{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ KBF_4 и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ $DyCl_3$, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, V = 0,2 В/с, S = 0,45 см^2

На кривых E–t зависимости (рис. 4.8) при отключении гальваностатического импульса помимо задержи потенциала связанной с растворением бора (–0,4 В) наблюдается задержка потенциала при –1,2 В, длительность которой возрастает с увеличением тока поляризации. Данную задержку мы связываем с растворением выделившейся фазы борида диспрозия Dy_xB_y. Задержка потенциала на –1,5 В, которая наблюдается при поляризации током в 1,0 А, связана с растворением щелочного металла.

Как видно из рисунка 4.9, при увеличении концентрации хлорида диспрозия до $5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ в расплаве KF–KCl– KBF_4($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль) на короткое время в области потенциалов –(1,7-1,9) В появляется растянутая волна электровыделения металлического диспрозия. Присутствие в расплаве тетрафторбората калия (KBF_4) может способствовать вытягиванию пика электровыделения диспрозия (Dy) в более положительную область потенциалов на вольтамперограмме.

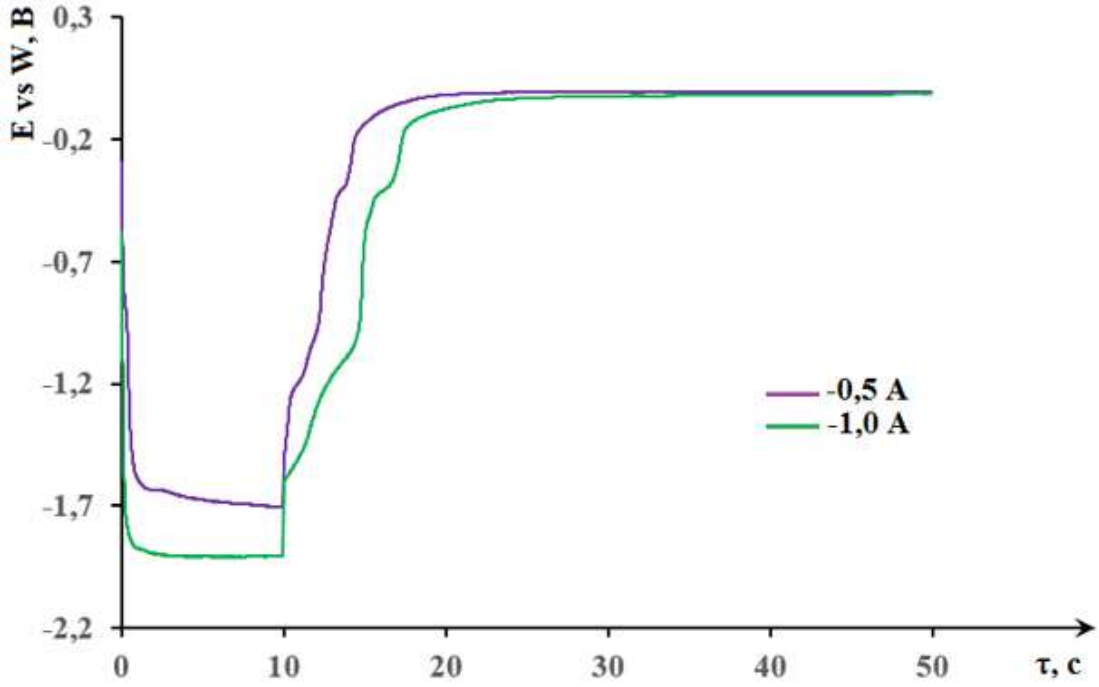


Рис. 4.8. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи расплава KF–KCl, содержащего $9{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ KBF_4 и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ $DyCl_3$, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, $t_{имп}$ = 10 с, S = 0,45 см^2.

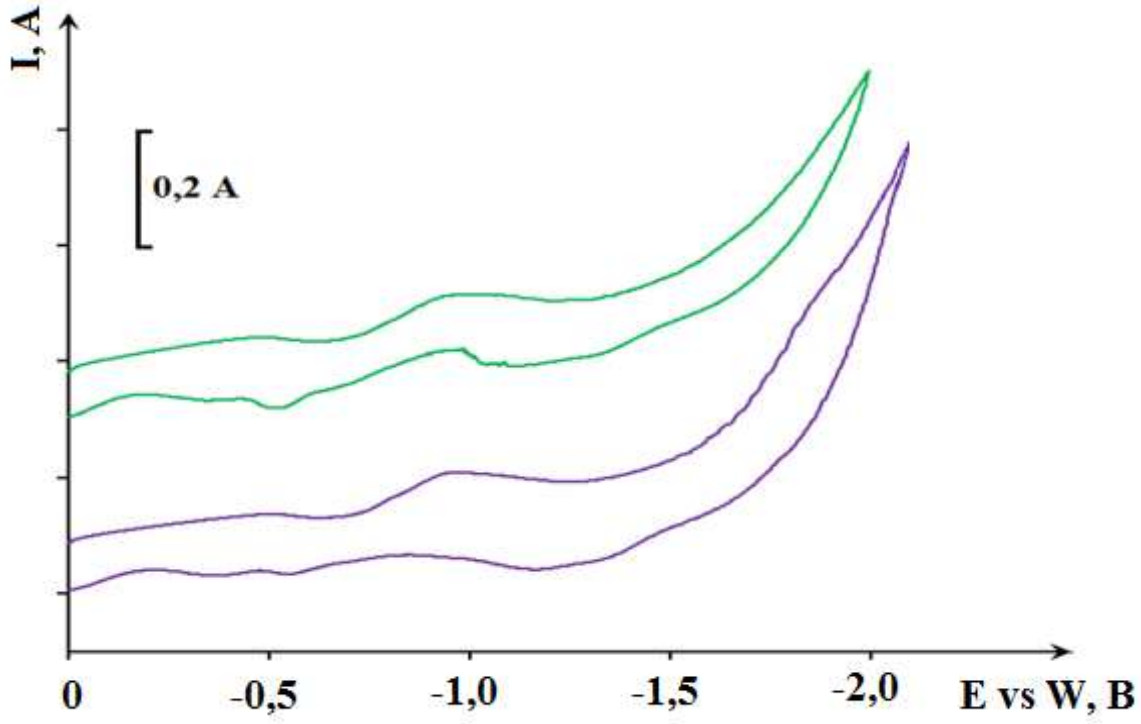


Рис. 4.9. Циклические вольтамперограммы расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ и KBF4, $5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ $DyCl_3$, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K. V = 0,2 В/с, S = 0,45 см^2

Фторборат ионы BF_4^- могут координировать ионы Dy^{3+}, образуя биядерные комплексные ионы, такие, как $[Dy(BF_4)_x]^{3-x}$. Комплексообразование изменяет электрохимические поведение ионов диспрозия, включая потенциал его восстановления. Комплексы $[Dy(BF_4)_x]^{3-x}$ могут восстанавливаться при более положительном потенциале и приводить к образованию боридных фаз.

Однако при температуре 973 К тетрафторборат калия постепенно улетучивается, и уже через несколько минут при повторной съемке вольтамперной зависимости волна электровосстановления комплекса $[Dy(BF_4)_x]^{3-x}$ исчезает.

Увеличение концентрации хлорида диспрозия также сказывается на хронопотенциограмме разомкнутой цепи (рис. 4.10). Увеличивается длительность задержки потенциала в области –(1,2±0,1) В, которую мы связываем с растворением выделившегося борида диспрозия Dy_xB_y. При этом на длительность задержки потенциала также влияет продолжительность гальваностатического импульса.

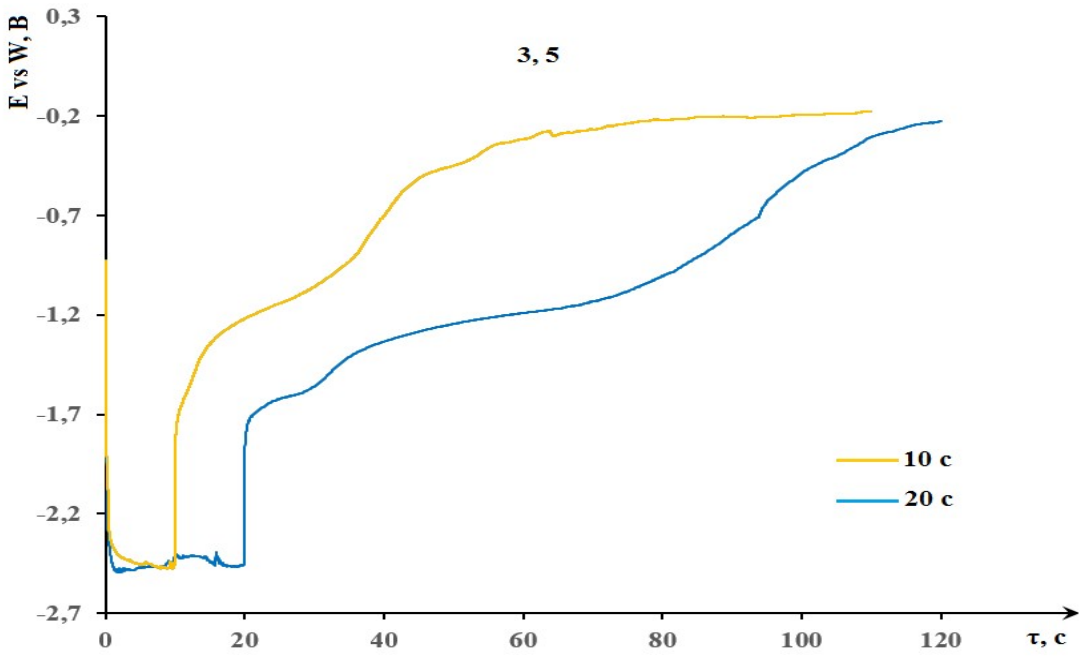


Рис. 4.10. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи расплава KF–KCl, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ KBF_4, $5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ $DyCl_3$, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, $I_{имп}$ = 1 А, S = 0,45 см^2.

Продуктом потенциостатического электролиза длительностью 1 час, при

–2,0 В относительно вольфрамового электрода сравнения, в расплаве KF–KCl–KBF_4 ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3)–$DyCl_3$ ($5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), по результатам рентгенофазового анализа являлась фаза DyB_4. (рис. 4.11).

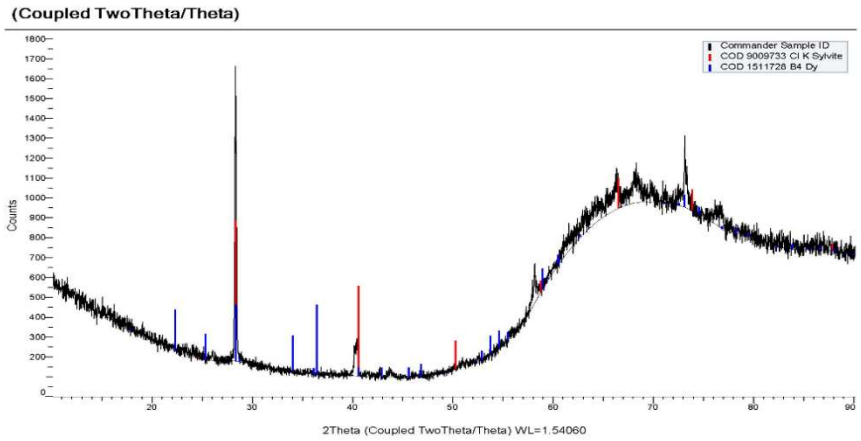


Рис 4.11. Дифрактограмма продукта потенциостатического электролиза расплава KCl–KBF_4 ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3)–$DyCl_3$($5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), при –2,0 В, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K.

Микрофотографии структуры продукта гальваностатического электролиза приведены на рис. 4.12.

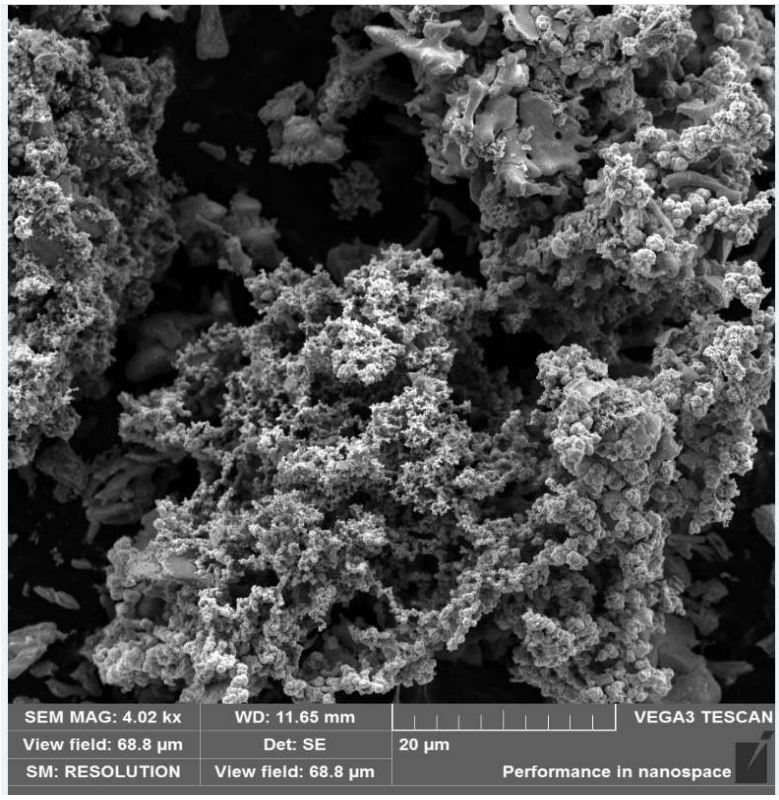


Рис. 4.12. Микрофотография продукта потенциостатического электролиза расплава KCl– KBF_4($3{,}0\cdot10^{-4}$)–$DyCl_3$($5{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³), при –2,0 В, снятая на сканирующем электронном микроскопе, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K

4.4 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов кремния и диспрозия в расплаве KF–KCl при 973 K на вольфрамовом электроде

На рисунке 4.13 представлены циклические вольтамперные зависимости электровосстановления фонового электролита KF–KCl при 973 K, содержащие $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, снятые на вольфрамовом электроде относительно вольфрамового электрода сравнения (квазиэлектрод сравнения) при различных скоростях сканирования. Как видно из рисунка 4.13, в области потенциалов –(0,8÷1,0) В наблюдается волна электровосстановления ионов кремния. При повышении скорости поляризации ток электровосстановления увеличивается и немного смещается в более отрицательную область.

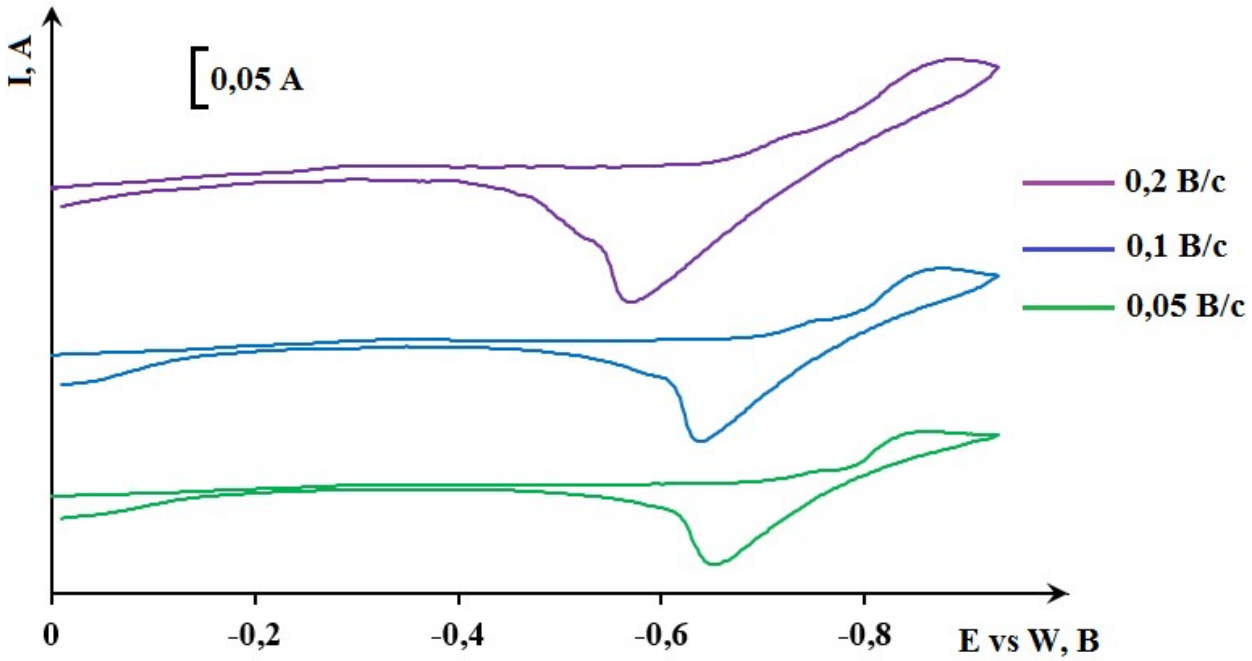


Рис. 4.13. Циклические вольтамперограммы расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, снятые при различных скоростях поляризации, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,45 см^2

Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KF–KCl–K_2SiF_6 ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) (рис. 4.14) также показывает наличие волны электровосстановления ионов кремния в той же области потенциалов, что и на циклической вольтамперограмме.

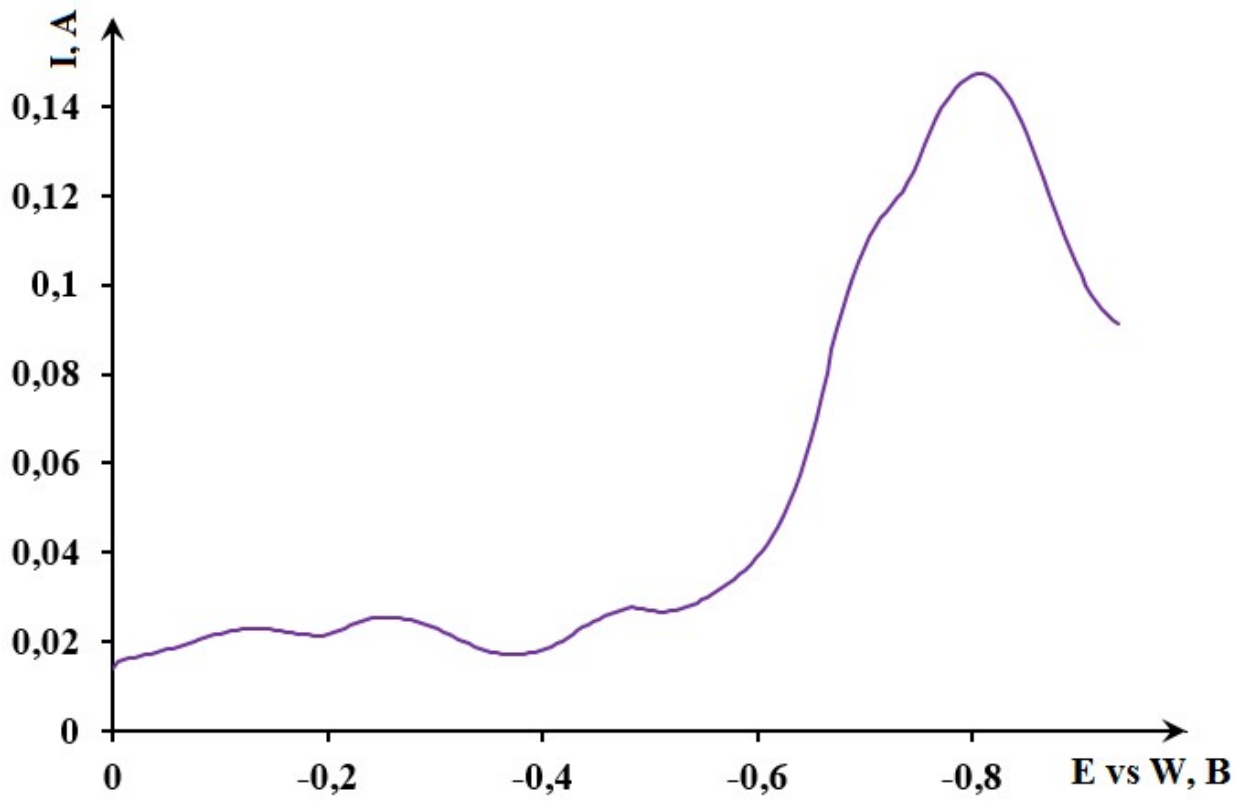


Рис. 4.14. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, катод – W, электрод сравнения – W, ω = 26 Гц, T = 973 К, S = 0,45 см^2.

На рис. 4.15 изображена циклическая вольтамперограмма расплава KF–KCl, содержащего $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ K_2SiF_6. На катодной и анодной ветвях циклической вольтамперограммы наблюдаются две волны электровосстановления помимо волны электровыделения металлического калия (волна В при потенциале –(2,2±0,1) В): волна А при потенциале –(0,9÷1,2) В, связанная с электровосстановлением ионов кремния, и волна Б при потенциале – (1,7÷1,8) В на которой происходит совместное электровосстановление ионов диспрозия и кремния с образованием соединения Dy_xSi_y. (рис. 4.15). На анодной ветви циклической вольтамперограммы также наблюдаются волны элеткроокисления (А′, Б′, Б″, В′), соответствующие волнам электровосстановления на катодной ветви.

Появление волны Б мы связываем с возможным образованием биядерных комплексов. Несмотря на отсутствие в литературе данных по состоянию ионов диспрозия и кремния в данном расплаве, предположительно в KF–KCl диспрозий и

кремний образуют комплексы, аналогичные $[Dy(BF_4)_x]^{3-x}$ (см. литературный обзор), что в свою очередь смещает потенциал выделения ионов диспрозия в более положительную область, нежели потенциал выделения щелочного металла, благодаря чему электрохимический синтез силицида диспрозия в данном расплаве становится возможным.

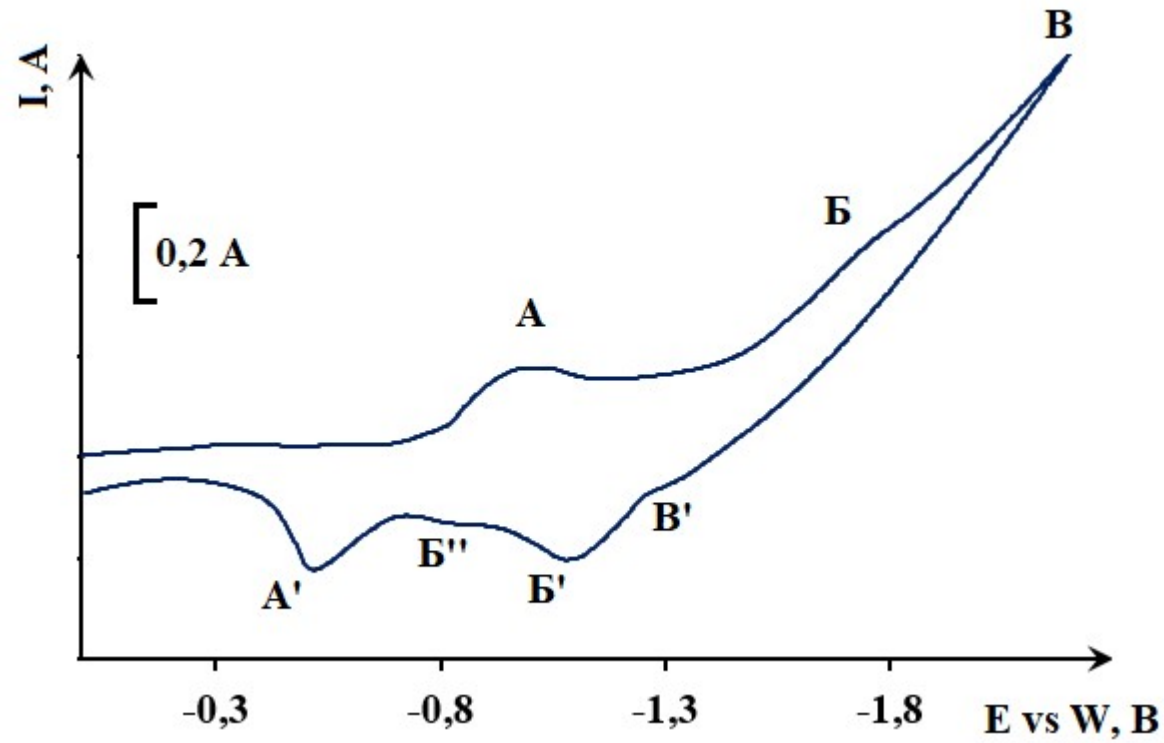


Рис. 4.15. Циклическая вольтамперограмма расплава KF–KCl, содержащего $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$ и $3{,}0\cdot10^{-4}$ K_2SiF_6, катод – W, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,64 см^2.

На хронопотенциограмме разомкнутой цепи (рис. 4.16) расплава KF–KCl–$DyCl_3$ ($6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3)–K_2SiF_6($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), полученной после отключения гальваностатического импульса (I = 0,2 А) наблюдаются четыре задержки потенциала, соответствующие по потенциалам волнам электроокисления на циклической вольтамперограмме А′–(0,42÷0,64) В; Б″–(0,75÷0,85) В; Б′– (0,96÷1,2) В; В′ –(1,25÷1,33) В.

С увеличением плотности тока гальваностатического импульса на кривых отключения (рис. 4.17) увеличивается длительность задержек плато на потенциалах, соответствующих волнам А′, Б′, Б″, В′.

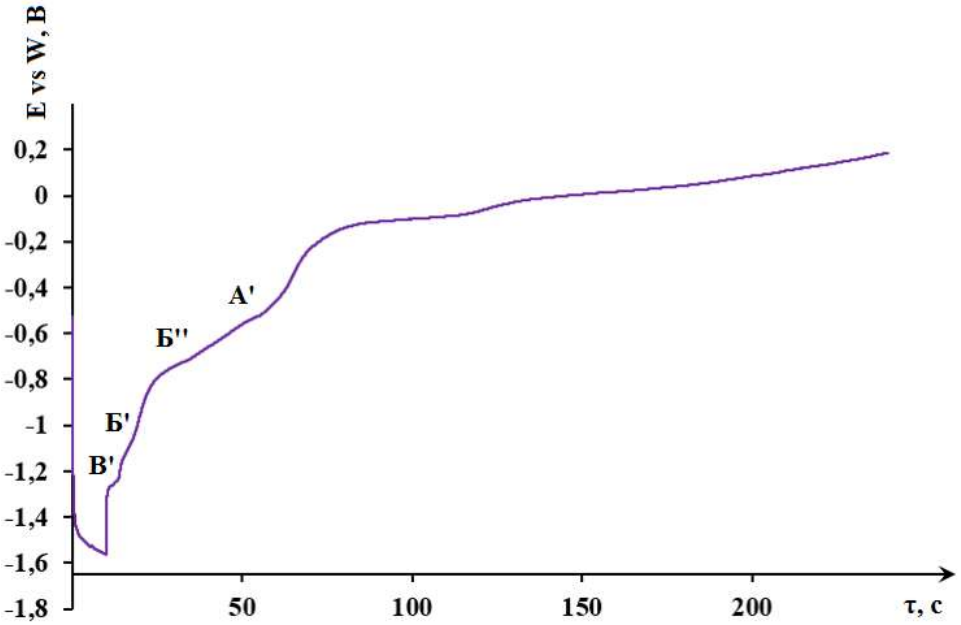


Рис. 4.16. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи расплава KCl–KF, содержащего $DyCl_3$ ($6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) и K_2SiF_6 ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), катод – W, электрод сравнения – W, I = 0,2 А, t = 10с, T = 973 K, S = 0,45 см^2

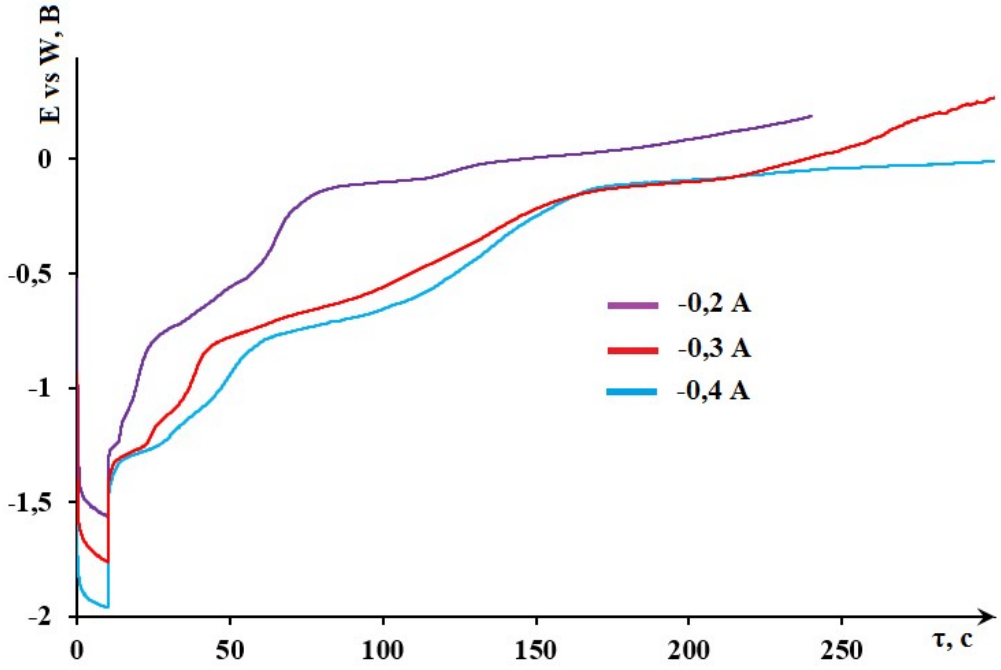


Рис. 4.17. Хронопотенциограммы разомкнутой цепи расплава KCl–KF, содержащего $DyCl_3$ ($6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) и K_2SiF_6 ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3), катод – W, электрод сравнения – W, I = (0,2 А; 0,3 А; 0,4 А), t = 10с, T =973 K, S = 0,45 см^2.

4.5 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов кремния и диспрозия в расплаве KF–KCl при 973 K на серебряном электроде

На рисунке 4.18 изображена вольтамперограмма процесса электровосстановления электролита KF–KCl при 973 K, полученная на серебряном катоде относительно вольфрамового квазиэлектрода сравнения. Как видно из рисунка 4.18, до области потенциалов электровыделения щелочного металла ток практически не изменяется, что указывает на отсутствие каких-либо электрохимических реакций в этом диапазоне потенциалов.

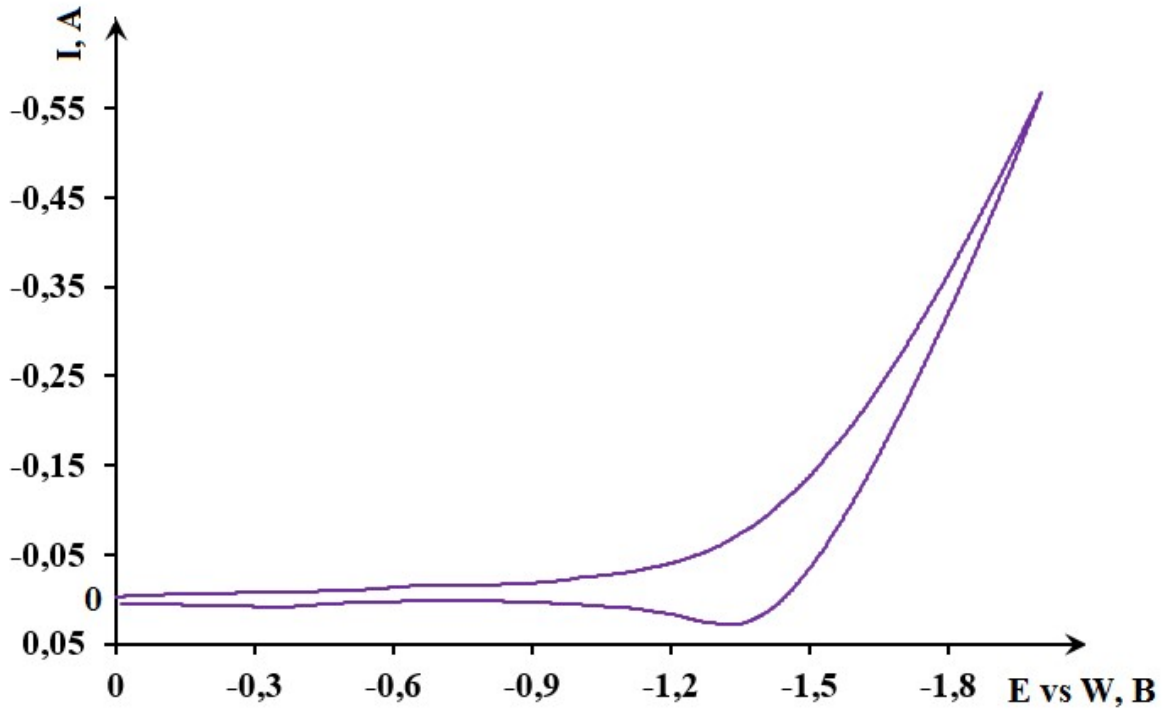


Рис. 4.18. Циклическая вольтамперограмма фонового расплава KCl–KF, катод – Ag, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,45 см^2

Квадратно-волновая вольтамперограмма фонового расплава KCl–KF, полученная на серебряном электроде относительно вольфрамового электрода сравнения, также подтверждает отсутствие каких–либо электрохимических реакций до потенциала выделения металлического калия. (рис. 4.19).

При введении в расплав KCl–KF $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6 на циклических вольтамперограммах наблюдается волна электровосстановления ионов кремния в области потенциалов –(0,82÷1,15) В (рис. 4.20). При повышении скорости поляри-

зации, волна электровосстановления ионов кремния смещается немного в более отрицательную область, а также увеличивается высота тока волны.

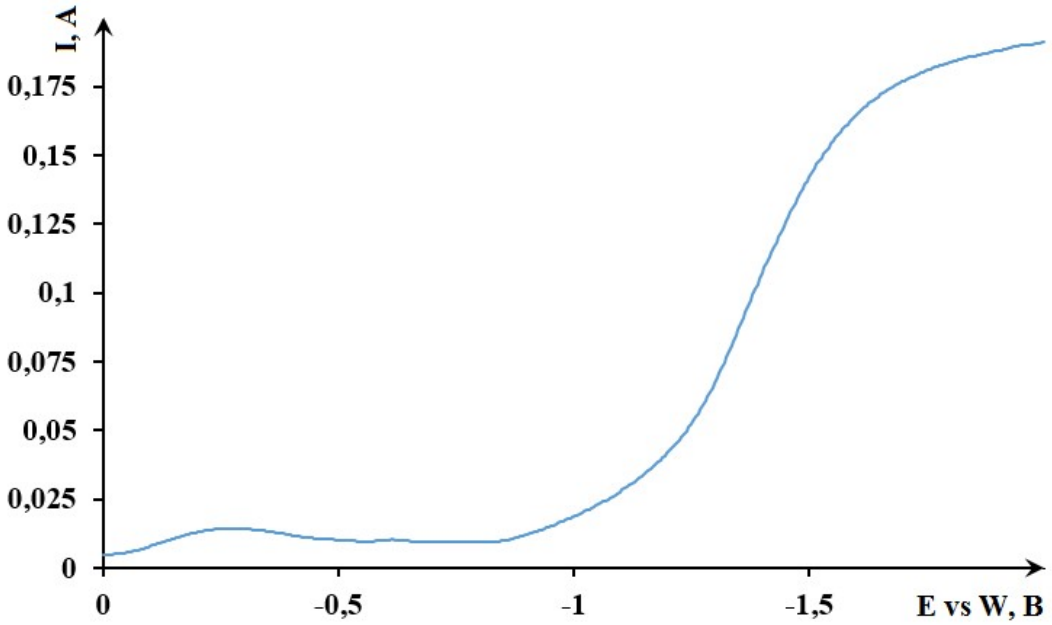


Рис. 4.19. Квадратно-волновая вольтамперограмма фонового расплава KCl–KF, катод – Ag, электрод сравнения – W, ω = 25 Гц, T = 973 К, S = 0,45 см^2

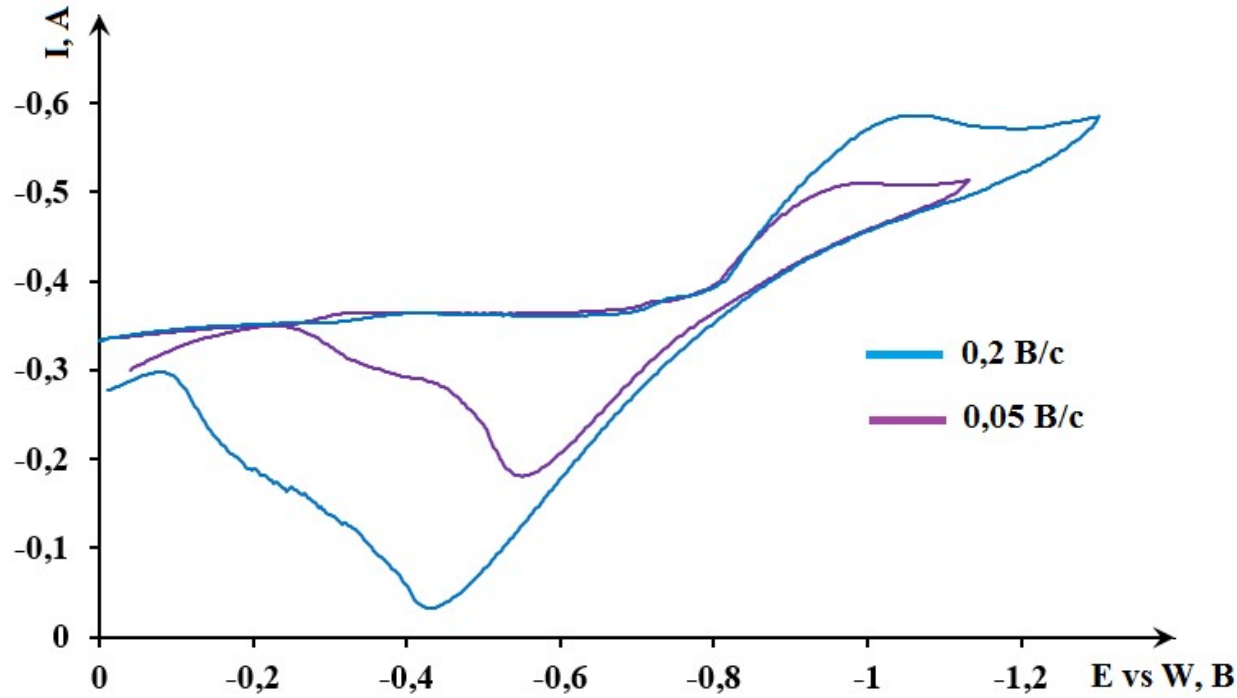


Рис. 4.20. Циклические вольтамперограммы расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, снятые при различных скоростях сканирования, катод – Ag, электрод сравнения – W, T = 973 К, S = 0,45 см^2.

На рис. 4.21 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.

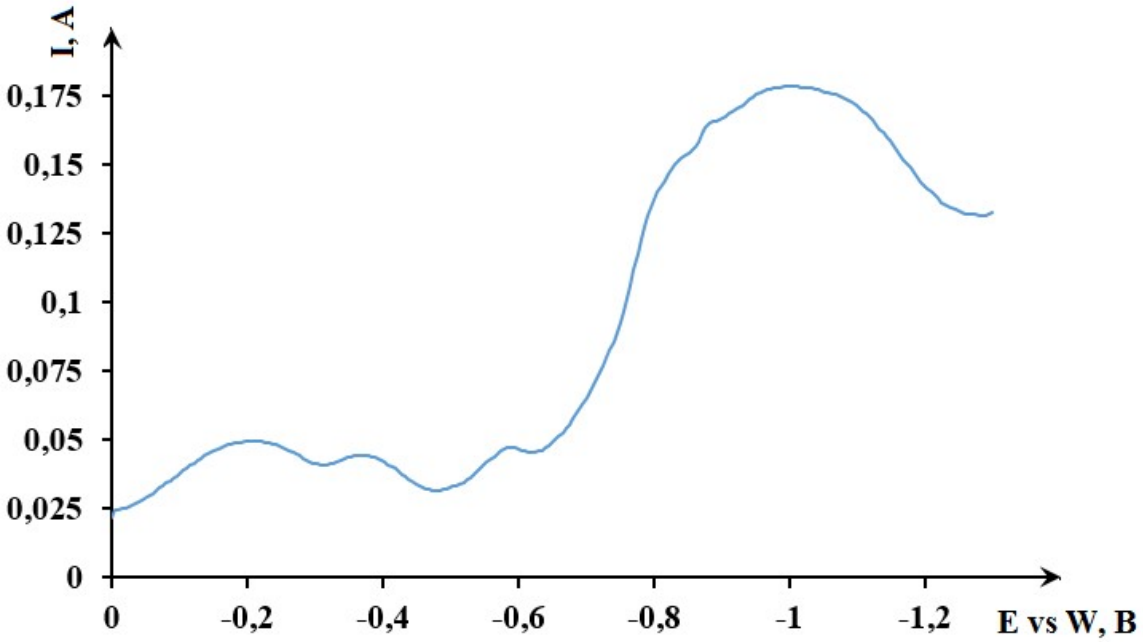


Рис. 4.21. Квадратно-волновая вольтамперограмма фонового расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, катод – Ag, электрод сравнения – W, ω = 25 Гц, T = 973 K, S = 0,45 см^2.

На рис. 4.22 изображена кривая E–t зависимости процесса электровосстановления ионов кремния. На кривых отключения наблюдается задержка потенциала, связанная с растворением кремния, выделившегося в катодном процессе, в ходе приложения гальваностатического импульса (I = 0,15 А). Потенциал данной задержки совпадает с потенциалом элеткроокисления катодного продукта на циклической вольтамперограмме.

Добавление $DyCl_3$ ($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) в расплав KCl–KF–K_2SiF_6 ($6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3) модифицирует профиль циклической вольтамперограммы: помимо волны электровосстановления ионов кремния (волна А, при потенциале –(0,82÷1,15) В) и волны электровыделения щелочного металла (волна В, при потенциале –(2,1±0,1)В) появляется волна Б (при потенциале –(1,55÷1,65)В) (рис. 4.23).

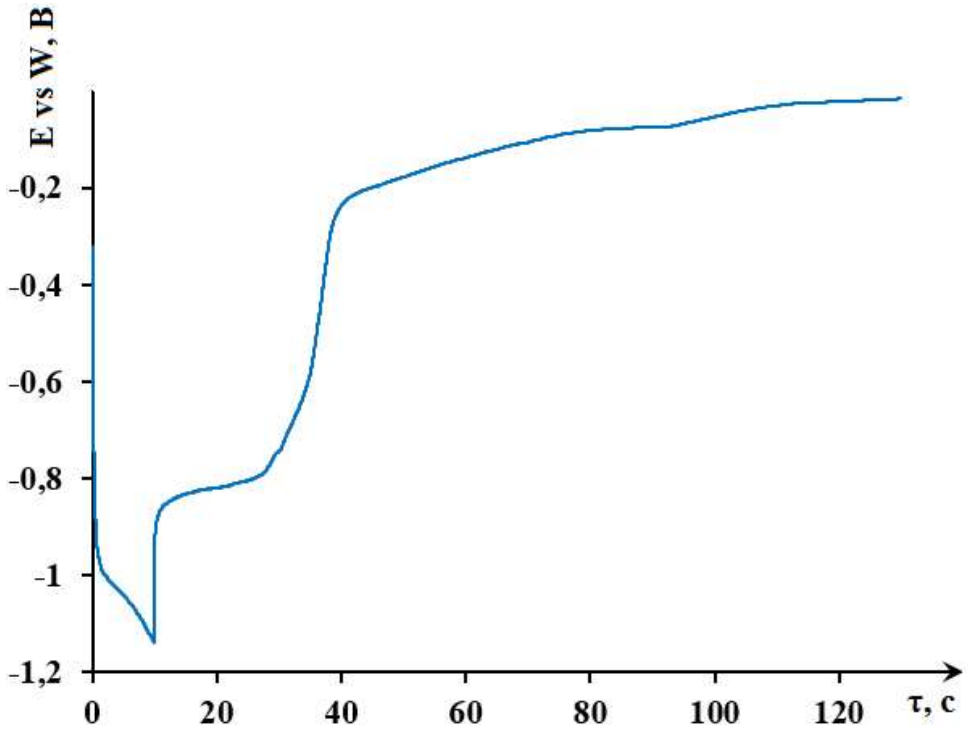


Рис. 4.22 Хронопотенциограмма разомкнутой цепи расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6, катод – Ag, электрод сравнения – W, I = 0,15 A, t = 10 с, T =973 K, S = 0,45 см^2

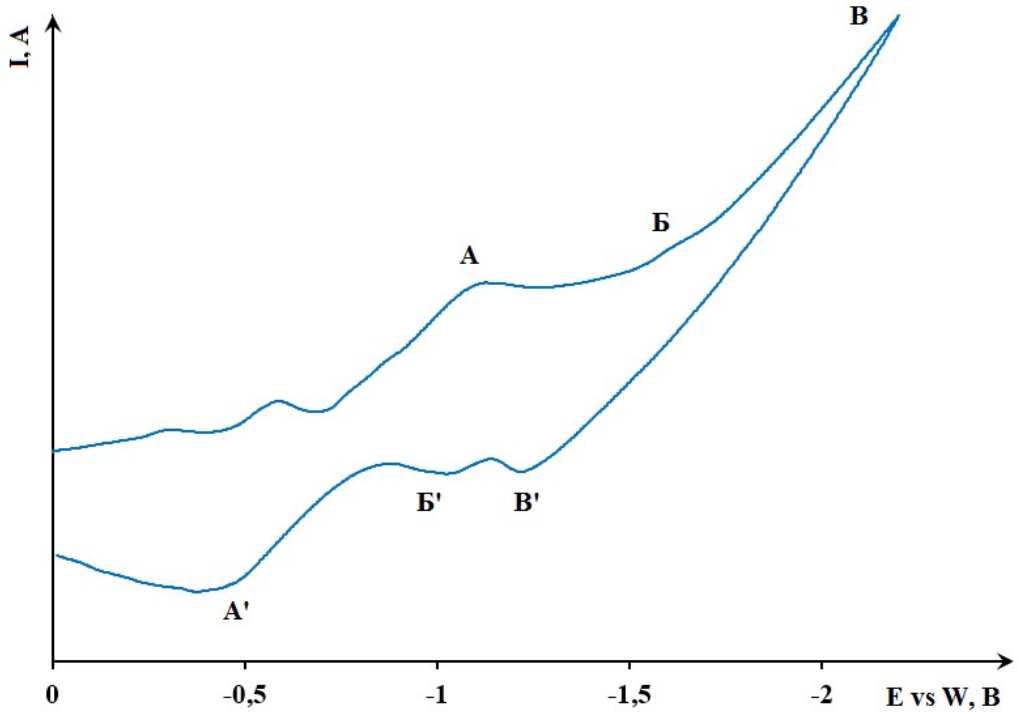


Рис. 4.23. Циклическая вольтамперограмма расплава KCl–KF, содержащего $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6 и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, катод – Ag, электрод сравнения – W, T = 973 K, S = 0,45 см^2

Появление волны Б мы связываем с совместным электровосстановлением ионов диспрозия и кремния с образованием силицида диспрозия Dy_xSi_y. На анодной ветви наблюдаются волны элеткроокисления (А′, Б′, В′), соответствующие элеткроокислению продуктов катодного цикла.

Продуктом гальваностатического электролиза длительностью 4 часа при плотности тока 1,77 А/см^2 в расплаве KF–KCl–K_2SiF_6($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³)–$DyCl_3$($3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³) по результатам рентгенофазового анализа являлась фаза $DySi_2$. (рис. 4.24). Также в продукте имеются фазы чистого кремния и оксида диспрозия.

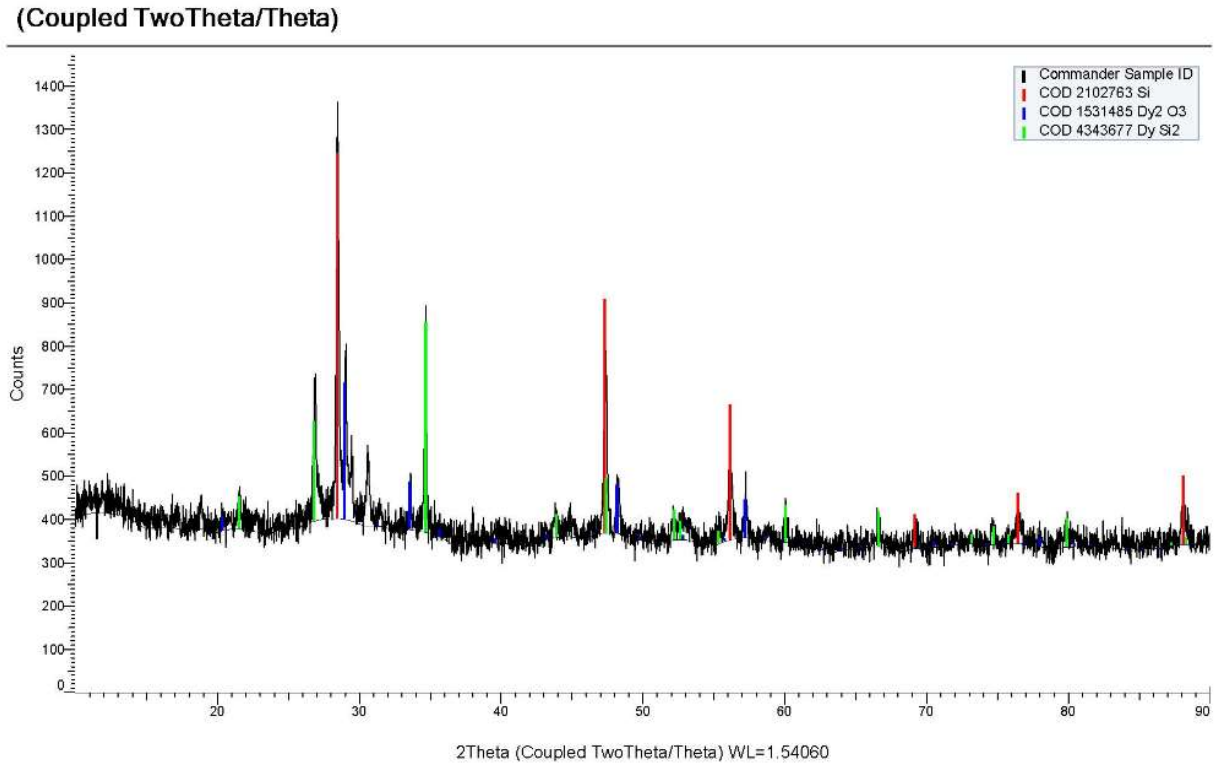


Рис. 4.24. Дифрактограмма продукта гальваностатического электролиза расплава KCl–KF, содержащего $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 K_2SiF_6 и $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см^3 $DyCl_3$, катод – W, T = 973 К, плотность тока = 1,77 А/см^2.

4.6 Выводы к главе 4

Методами циклической, и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи изучено электрохимическое поведение ионов Dy^{3+}, BF_4^-, SiF_6^{2-} и их совместное электровосстановление в хлоридно-фторидном расплаве KF-KCl при 973 К.

В хлоридно-фторидном расплаве ионы Dy^{3+} существуют в виде хлоридных комплексов, которые восстанавливаются при потенциалах, сравнимых с потенциалом разложения фонового электролита KF–KCl. Вследствие чего выявить волну электровосстановления ионов Dy^{3+} в расплаве KF–KCl не представляется возможным.

Электровосстановление ионов SiF_6^{2-} в расплаве KF–KCl как на вольфрамовом, так и на серебряном электроде сравнения протекает практически в одну стадию, и лимитирующей электродный процесс является стадия переноса заряда. Электровосстановление ионов бора в хлоридно-фторидном расплаве протекает также необратимо, но в электродном процессе участвуют разные формы электрохимически активных частиц, хлоридно-фторидные $BF_{4-x}Cl_x^-$ и фторидные комплексы BF_4^-. Установлено различие в потенциалах выделения диспрозия, бора и кремния в хлоридно-фторидном расплаве KF-KCl порядка 1,0 В. Поэтому электрохимический синтез тугоплавких соединений боридов и силицидов диспрозия возможен в кинетическом режиме.

На основании проведенных исследований установлено, что процесс электрохимического синтеза боридных и силицидных фаз диспрозия процесс включает несколько последовательных этапов:

-электровыделение более электроположительного компонента (B, Si) на инертном вольфрамовом электроде.

-электровыделение более электроотрицательного компонента Dy с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде боре и кремние.

-реакционная взаимная диффузия диспрозия и бора (кремния) с образованием различных боридных и силицидных фаз диспрозия.

$$SiF_6^{2-} + 4e^- \rightarrow Si + 6F^-$$

$$DyF_6^{3-} + 3e^- \rightarrow Dy + 6F^-$$

$$xDy + ySi \rightarrow Dy_xSi_y$$

$$xDyF_6^{3-} + ySiF_6^{2-} + (3x+4y)e^- \rightarrow Dy_xSi_y + 6(x+y)F^-$$

$$BF_4^- + 3e^- \rightarrow B + 4F^-$$

$$DyF_6^{3-} + 3e^- \rightarrow Dy + 6F^-$$

$$xDyF_6^{3-} + yBF_4^- + 3\,(x+y)e^- \rightarrow Dy_xB_y + (6x+4y)F^-.$$

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plambeck J.A. Encyclopedia of electrochemistry of the elements. X. Fused Salt Systems / Plambeck J.A., Bard A.J., Marcel Dekker // – New York. – 1976. – 440 p.
2. Banks C.V. Absorption spectra of the lanthanides in fused lithium chloride–potassium chloride eutectic / Banks C.V., Heusinkveld M.R., O'Laughlin J.W. // Anal. Chem. – 1961. – №.33. – P. 1235–1240.
3. Johnson K.E. Samarium, Europium, and Ytterbium Electrode Potentials in LiCl–KCl Eutectic Melt / Johnson K.E., Mackenzie J.R. // J. Electrochem. Soc. – 1969. – V. 116. – № 12. – P. 1697–1703.
4. Ogawa T. Dissolution and formation of nuclear materials in molten media / Ogawa T., Minato K. // Pure Appl. Chem, 2001, V. 73, № 5, p. 799–806
5. Franklin K. A study on the electrode potential of dysprosium metal and dysprosium nitride in LiCl–KCl eutectic salt / Franklin K., Kobayashi F., Akabori M. // Paper presented at the 31st Symposium on Molten Salt Chemistry, Sendai, Japan, 1999, p. 45–52.
6. Sheng J. Activity coefficients of Dy dissolved in liquid Bi / Sheng J., Yamana H., Moriyama H. // J. Nucl. Mater, 2002, V. 301, № 2, p. 220–222.
7. Chang K.–G. Determination of the apparent standard potential of the Dy/Dy(III) system in the LiCl–KCl eutectic / Chang K.–G., Ping Lu X.–P., Du Y–Y. // Chin. J. Chem. – 1994, V. 12 (6), p. 509–515.
8. Fujii T. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides / Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. // J. Alloys Compd. 2007, 441, p. 10–13.
9. Smolenski V. Speciation of dysprosium in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study / Smolenski V., Novoselova A, Volkovich V., Ryzhov A, Yongde Y., Yun X., Fuqiu Ma. // Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 904, 2022, 115955.
10. В. Новоселова. Изучение механизма катодного восстановления ионов Dy(III) в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl / В. Новоселова, В. В. Смоленский,

А. Л. Бове. // Расплавы 2020, № 5, с. 452–460.

11. А.В. Новоселова. Изучение механизма электрохимического восстановления ионов диспрозия (III) на инертном и активном электродах в расплавленном хлориде цезия / А. В. Новоселова, В. В. Смоленский, А. Л. Бове. // Расплавы 2022, № 4, с. 373–383.

12. А. Кахтан. Исследование электровосстановления ионов диспрозия на различных электродах в расплаве KCl–NaCl–CsCl при T = 823 K / A. Кахтан, Тленкопачев М.Р., Кушхов Х.Б., Узденова Л., Узденова А.С. // Расплавы № 4. 2014г. с. 60–69.

13. H.B. Kushkhov. The Electroreduction of Gadolinium and Dysprosium Ions in Equimolar NaCl–KCl Melt / H.B. Kushkhov, A.S. Uzdenova, M.M.A. Saleh, A.M.F. Qahtan, L.A. Uzdenova // American Journal of Analytical Chemistry, 04 (06) (2013), pp. 39–46

14. Volkov S.V. Coordination chemistry of molten salts / Volkov S.V., Grishenko V.F., Delimarskyi Yu. K. // Naukova Dumka, Kyiv, 1977, 332p. (in Russian)

15. Sytchev J. Voltammetric investigation of the reduction processes of nickel cobalt and iron ions in chloride and chlor–fluoride melts / Sytchev J., Kushkhov H., Sychev J. // In proceedings of Int. Computer Sci. Conf. Miskolc, Hungary, 2000, pp. 69.

16. Кушхов Х.Б. Исследование закономерностей электровосстановления ионов кобальта в расплавленных системах NaCl – $CoCl_2$, KCl–NaCl – $CoCl_2$ / Кушхов Х.Б., Супатошвили Д.Г., Шаповал В.И., Новоселова В.И., Гасвиани Н.А. // Электрохимия 1990, 26, 3, с. 300–304.

17. Э. Егер. Методы измерения в элеткрохимии / Э. Егер, Ф. Залкинд. – М.: Мир – 1977. – 585 с.

18. П. Делахей. Новые приборы и методы в элеткрохимии / П. Делахей – М.:ИЛ. – 1957. – 585 с.

19. Я. Гейровский. Основы полярографии / Я. Гейровский, Я. Кута. – М.: Мир, 1065. – 354с.;

20. Keluma W. Application de la goutte pendante de mercure a la determination

de minims quantittes de differents ions: communique preliminaire / Keluma W., Z. Kublik. // Anal. Chim. Acta. – 1958. – V. 18. – P. 104–111.

21. J. Riha. Progress in Polarography / J. Riha, P. Zuman, I. M. Kolthoff. – New York.: Interscience, 1962. – V. 2.–P. 383–396.

22. J. Vogel. Progress in Polarography / J. Vogel, P. Zuman, I. M. Kolthoff – New York.: Interscience. – 1962. – V. 2.–P. 429–448.

23. Grens E. A.. Berichte der Bunsengesellschaft / Grens E. A., C. W. Tobias // Z. Electrochem. – 1964 –V. 68. – P. 236–249.

24. W. N. Hansen. Internal Reflection Spectroscopic Observation of Electrode – Solution Interface / W. N. Hansen, R. A. Osteryoung, T. Kuwana // J. Am. Chem. Soc, 1966, V. 88, p. 1062–1063.

25. W. N. Hansen. Observation of Electrode–Solution Interface by Means of Internal Reflection Spectrometry / W. N. Hansen, T. Kuwana, R. A. Osteryoung // Anal. Chem, 1966, V. 38, p. 1810–1821.

26. L. H. Piette. Electrolytic Generation of Radical Ions in Aqueous Solution / L. H. Piette, P. Ludwig, R. N. Adams // J. Am. Chem. Soc, 1961, V. 83. p. 3909– 3910.

27. T. Takamura. Specular Reflection Studies of Gold Electrodes in Situ / T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe // J. Electrochem. Soc., 1970, V. 117, p. 626–630.

28. З. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс – М.: Мир, 1974. – 552с.

29. Д. Плэмбек. Электрохимические методы анализа / Д. Плэмбек – М.: Мир. – 1985. – 496 с.

30. R. S. Nicholson. Theory of stationary electrode polarography for a chemical reaction coupled between juo charge transfers / R. S. Nicholson, J. Shain // Anal. Chem., 1965, V. 37, No. 2, p. 179–190.

31. Adams Rn. Electrochemistry at solid electrodes / Adams Rn. – N.Y.: Mansel Dekken JNC., 1969, 402 p.

32. Х.Б. Кушхов. Высокотемпературная физическая химия: Описание лабораторных работ спецпрактикума / Х.Б. Кушхов – Нальчик. – 1994, 35 с.

33. Barker G.C. A multi-mode polarography / Barker G.C., Gardner A.W., Williams M.J. // J. Electroanal. Chem., 1973, p. 21-26.

34. Kalvoda R. Simple type of square wave-polarograph / Kalvoda R., Holub I. // Chemicke Listy. – 1973. – Т. 67. – №. 3. – С. 302-307.

35. Иголинский В.А., Котова Н.А.// Электрохимия 9:1878. (1973).

36. Ramaley L. Adsorption enhancement in square wave polarography / Ramaley L., Dalziel J. A., Tan W. T. // Canadian Journal of Chemistry. – 1981. – Т. 59. – №. 24. – С. 3334-3340.

37. Wong K. H. Real-time simplex optimization of square wave voltammetry / Wong K. H., Osteryoung R. A. // Electrochimica acta. – 1987. – Т. 32. – №. 4. – С. 629-631.

38. N. Fatouros, J.P. Theory of multiple square wave voltammetries / N. Fatouros, J.P. Simonin, J. Chevalet, R.M. Reeves // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 1986, 213 (1), p. 1-16.

39. D. Krulic. Multiple square wave voltammetry: experimental verification of the theory / D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, V. 287, Issue 2, 1990, P. 215-227.

40. Molina A. Conditions of applicability of the superposition principle in potential multipulse techniques: implications in the study of microelectrodes / Molina A., Serna C., Camacho L. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – Т. 394. – №. 1-2. – С. 1-6.

41. Brookes B.A. Simulation of Square Wave Voltammetry: Reversible Electrode Processes / Brookes B.A., Ball J.C., Compton R.G // J Phys Chem B, V. 103, 1999, P. 5289–5295.

42. Molina A. Current–reversal chronopotentiometry at a dropping mercury electrode / Molina A., Albaladejo J. // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 256(1), p. 33–42. (1988).

43. A.J. Bard. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner // 2nd Edition, 2001, V. 50, p. 168.

44. М.С. Смирнов. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах /

М.С. Смирнов –М. «Наука», 1973, с. 44–45.

45. Г. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр, Ф. Вайгель, Х. Кюнгль – М.: Мир. – Е4. –1985 – 447с

46. Bard A.J. Electrochemical methods / Bard A.J. Faulkner L.R – 2nd edn. Wiley, New York. 2000.

47. Castrillejoa M. R. Electrochemical Behavior of Dy in LiCl–KCl Eutectic Melt on W and Al Electrodes / Castrillejoa M. R., Bermejoa A. I., Barradoa R., Pardoa E., A. M. Martinez // Electrochimica Acta, V. 50, No. 10, 2005. p. 2047–2057.

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

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

50. **Хотов А.А.** Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и никеля в хлоридных расплавах / **Хотов А.А.,** Кушхов Х.Б. // 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.

51. Kushkhov Kh.B. Mechanism of Dy^{3+} and Nd^{3+} Ions Electrochemical Coreduction with Ni^{2+}, Co^{2+}, and Fe^{3+} Ions in Chloride Melts / Kushkhov Kh.B., **Khotov A.A**., Ali J.Z., Kholkina A.S. // Materials 2021, 14, 7440 (Q1)

52. Кушхов Х.Б. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Co^{2+} в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К / Кушхов Х.Б., **Хотов А.А**., Кахтан А.М.Ф. // Доклады АМАН. Т. 24, № 1. С. 58–71.

DOI: https://doi.org/10.47928/1726-9946-2024-24-1-58-71

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

54. Волков С.В. Спектроскопия расплавленных солей / Волков С.В., Яцимирский К.Б. – К., «Наук. думка», 1977. 260с.

55. Волков С.В. Электронная спектроскопия переходных металлов в расплавленных солях / Волков С.В. – В кн.: Ионные расплавы. Вып. 2. Киев, 1974, с. 13.

56. Kh. B. Kushkhov. Mechanism of the Combined Electroreduction of Dy^{3+} and Fe^{3+} Ions in the KCl–NaCl–CsCl Eutectic Melt at 823 K / Kh.B. Kushkhov, **A.A. Khotov**, A.S. Kholkina, V.V. Khasanov D. G. Dudarova // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2024, No. 2, pp. 239–246.

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

58. Tai–qi Yin. Recovery and separation of rare earth elements by molten salt electrolysis / Tai–qi Yin, Yun Xue, Yong–de Yan, Zhen–chao Ma, Fu–qiu Ma, Mi–lin Zhang, Guiling Wang, Min Qiu // Int. J. Miner. Metall. Mater., 28(2021), No. 6, pp.899–914

59. Kushkhov K.B. Electrochemical Synthesis of Intermetallic and Refractory Compounds Based on Rare–Earth Metals in Ionic Melts: Achievements and Prospects / Kushkhov K.B., Tlenkopachev M.R. // Russ J Gen Chem 91, 251–272 (2021)

60. Шаповал В.И. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–VI групп / Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // *Усп. Хим*, 1995, вып. 64, №

2, с. 133-141,

61. Виндижева М. К. Электрохимический синтез интерметаллидов на основе самария и кобальта в ионных расплавах / Виндижева М. К., Мукожева Р. А., Тленкопачев М. Р., Кушхов Х. Б. // Перспект. Материалы. 2010. Июнь, специальный выпуск 9. с. 255-257.

62. Кушхов Х.Б. Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х., Калибатова М.Н., Бала Б.В. Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии жидких и твердых электролитов, Екатеринбург, 2013, с. 172.

63. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Кярова А.Х. Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии жидких и твердых электролитов, Нальчик, 2010, т. 2, с. 179

64. Y. Castrillejo. Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes / Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, A.I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A.M. Martine // Electrochim. Acta, 50(2005), No. 10, p. 2047.

65. L.L. Su. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co–reduction with Al(III) in molten LiCl−KCl salts / L.L. Su, K. Liu, Y.L. Liu, L. Wang, L.Y. Yuan, L. Wang, Z.J. Li, X.L. Zhao, Z.F. Chai, W.Q. Shi // Electrochim. Acta, 2014, V. 147, p. 87.

66. D.B. Ji. Separation of lanthanum from samarium on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts / D.B. Ji, Y.D. Yan, M.L. Zhang, X. Li, X.Y. Jing, W. Han, Y.Xue, Z.J. Zhang // J. Radioanal. Nucl. Chem., 304(2015), No. 3, p. 1123.

67. L. Wang. Electrochemical extraction of cerium from CeO_2 assisted by $AlCl_3$ in molten LiCl–KCl / L. Wang, Y.L. Liu, K. Liu, S.L. Tang, L.Y. Yuan, L.L. Su, Z.F. Chai, W.Q. Shi // Electrochim. Acta, 147(2014), p. 385.

68. H. Tang. Electrochemical behavior of praseodymium and Pr−Al intermetallics in LiCl−KCl−AlCl3−PrCl3 melts / H. Tang, H. Deng, Q.B. Ren, D.Z. Cai,Y.M. Ren, L. Shao,Y.D. Yan, M.L. Zhang // J. Rare Earths, 34(2016), No. 4, p. 428.

69. D.B. Ji. Electrochemical preparation of Al-Sm intermetallic compound whisker in LiCl–KCl Eutectic Melts / D.B. Ji, Y.D. Yan, M.L. Zhang, X. Li, X.Y. Jing, W. Han, Y. Xue, Z.J. Zhang, T. Hartmann // Electrochim. Acta, 165(2015), p. 211.

70. M.R. Bermejo. Cathodic behaviour of europium(III) on glassy carbon, electrochemical formation of Al4Eu, and oxoacidity reactions in the eutectic LiCl–KCl / M.R. Bermejo, F. De la Rosa, E. Barrado, Y. Castrillejo // J. Electroanal. Chem., 603(2007), No. 1, p. 81.

71. M.R. Bermejo. The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl–KCl on W and Al electrodes / M.R. Bermejo, J. Gómez J. Medina A.M. Martínez, Y. Castrillejo // J. Electroanal. Chem., 588(2006), No. 2, p. 253.

72. M. Li. Electrodeposition of Tb on Mo and Al electrodes: Thermodynamic properties of TbCl3 and TbAl2 in the LiCl−KCl eutectic melts / M. Li, Q.Q. Gu, W. Han, Y.D. Yan, M.L. Zhang, Y. Sun, W.Q. Shi // Electrochim. Acta, 167(2015), p. 139.

73. K. Liu. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and Ho_x-Al_y intermetallic compounds in the LiCl−KCl eutectic / K. Liu, Y.L. Liu, L.Y. Yuan, L. Wang, L. Wang, Z.J. Li, Z.F. Chai, W.Q. Shi // Electrochim. Acta, 174(2015), p. 15.

74. K. Liu. Electrochemical formation of erbium–aluminum alloys from erbia in the chloride melts / K. Liu, Y.L. Liu, L.Y. Yuan, X.L. Zhao, H. He, G.A. Ye, Z.F. Chai, W.Q. Shi // Electrochim. Acta, 116(2014), p. 434.

75. X. Li. Electrochemical formation of Al–Tm intermetallics in eutectic LiCl–KCl melt containing Tm and Al ions / X. Li, Y.D. Yan, M.L. Zhang, H. Tang, D.B. Ji, W. Han, Y. Xue, Z.J. Zhang // J. Nucl. Mater., 452(2014), No. 1–3, p. 197.

76. Y.D. Yan. Electrochemical extraction of ytterbium and formation of Al–Yb alloy from Yb2O3 assisted by AlCl3 in LiCl–KCl melt / Y.D. Yan, X. Li, M.L. Zhang, Y. Xue, H. Tang, W. Han, Z.J. Zhang // J. Electrochem. Soc., 159(2012), No. 11, p. 649.

77. T.Q. Yin. Electrochemical behavior and underpotential deposition of Sm on reactive electrodes (Al, Ni, Cu, Zn) in a LiCl–KCl melt / T.Q. Yin, L. Chen, Y. Xue, Y.H. Zheng, X.P. Wang, Y. Yongde, M.L. Zhang G.L. Wang F. Gao,M. Qiu // Int. J. Miner. Metall. Mater., 27(2020), No. 12, p. 1657.

78. M. Li. Recovery of terbium from LiCl−KCl−$TbCl_3$ system by electrodeposition using different electrodes / M. Li, J. Wang, W. Han, Y.C. Dong, W. Wang, M.L. Zhang, X.G. Yang, Y. Sun // J. Electrochem. Soc., 165(2018), No. 14, p. D704

79. W. Han. Electrochemical co–reduction of Y(III) and Zn(II) and extraction of

yttrium on Zn electrode in LiCl−KCl eutectic melts / W. Han, W.L. Li M. Li Z.Y. Li Y. Sun X.G. Yang, M.L. Zhang // J. Solid State Electrochem. 22(2018), No. 8, p. 2435.

80. M. Li. Electrochemical formation and thermodynamic evaluation of Pr−Zn intermetallic compounds in LiCl−KCl eutectic melts / M. Li, J. Wang, W. Han, X.G. Yang, M. Zhang, Y. Sun, M.L. Zhang, Y.D. Yan // Electrochim. Acta, 228(2017), p. 299.

81. L.X. Luo. Electrochemical and thermodynamic properties of Nd(III)/Nd(0) couple at liquid Zn electrode in LiCl−KCl melt / L.X. Luo, Y.L. Liu, N. Liu, L. Wang, L.Y. Yuan, Z.F. Chai, W.Q. Shi // Electrochim. Acta, 191(2016), p. 1026.

82. Y.L. Liu. Diffusion coefficient of Ho^{3+} at liquid zinc electrode and co–reduction behaviors of Ho^{3+} and Zn^{2+} on W electrode in the LiCl−KCl eutectic / Y.L. Liu, W. Zhou, H.B. Tang, Z.R. Liu, K. Liu, L.Y. Yuan, Y.X. Feng, Z.F. Chai, W.Q. Shi // Electrochim. Acta, 211(2016), p. 313.

83. P. Wang. Electrochemical and thermodynamic properties of ytterbium and formation of Zn−Yb alloy on liquid Zn electrode / P. Wang, D.B. Ji, D.Q. Ji, J.N. Zheng, Y.D. Yan, M.L. Zhang, W. Han, H.J. Wu // J. Nucl. Mater., 517(2019), p. 157.

84. W. Han. Electrolytic extraction of dysprosium and thermodynamic evaluation of Cu–Dy intermetallic compound in eutectic LiCl–KCl / W. Han, Z.Y. Li, M. Li, Y.Y. Gao, X.G. Yang, M.L. Zhang, Y. Sun // RSC adv., 8(2018), No. 15, p. 8118.

85. M. Li. Electrochemical extracting variable valence ytterbium from LiCl–KCl–$YbCl_3$ melt on Cu electrode / M. Li, B. Liu, N. Ji, Y. Sun, W. Han, T. Jiang, S.M. Peng, Y.D. Yan, M.L. Zhang // Electrochim. Acta, 193(2016), p. 54.

86. W. Han. Electrochemical behavior and extraction of holmium on Cu electrode in LiCl−KCl molten salt / W. Han, Z.Y. Li, M. Li, X. Hu, X.G. Yang, M.L. Zhang, Y. Sun // J. Electrochem. Soc., 164(2017), No. 13, p. D934.

87. Y.C. Wang. Electrochemical behaviour of erbium(III) and its extraction on Cu electrode in LiCl−KCl melts / Y.C. Wang, M. Li, W. Han, M.L. Zhang, T. Jiang, S.M. Peng, Y.D. Yan // J. Alloys Compd., 695(2017), p. 3484.

88. Y.C. Wang. Electrochemical deposition of praseodymium(III) and copper(II) and extraction of praseodymium on copper electrode in LiCl−KCl melts / Y.C. Wang, M. Li, M.L. Zhang, W. Han, T. Jiang, Y.D. Yan. // J. Solid State Electrochem.,

22(2018), No. 12, p. 3689.

89. S.S. Wang. Electrochemical behavior of Dy(III) on bismuth film electrode in eutectic LiCl–KCl melts / S.S. Wang, B.C. Wei, M. Li, W. Han, M.L. Zhang X.G. Yang, Y. Sun // J. Rare Earths, 36(2018), No. 9, p. 1007.

90. M. Li. Electrochemical co–reduction of Bi(III) and Y(III) and extracting yttrium from molten LiCl−KCl using liquid Bi as cathode / M. Li, Y.C. Liu, Z.X. Sun, W. Han, M.L. Zhang, X.G. Yang, Y. Sun // Chem. Res. Chin. Univ., 35(2019), No. 1, p. 60.

91. M. Li. Electrochemical behavior of La(III) on liquid Bi electrode in LiCl–KCl melts. Determination of thermodynamic properties of La–Bi and Li–Bi intermetallic compounds / M. Li, Q.Q. Gu, W. Han, X.M. Zhang, Y. Sun, M.L. Zhang, Y.D. Yan // RSC Adv., 5(2015), No. 100, p. 82471.

92. W. Han. Electrochemical formation and thermodynamic properties of Tb-Bi intermetallic compounds in eutectic LiCl–KCl / W. Han, N. Ji, J. Wang, M. Li, X.G. Yang, Y. Sun, M.L. Zhang // RSC Adv., 7(2017), No. 50, p. 31682.

93. J.W. Pang. Electrochemical properties of lanthanum on the liquid gallium electrode in LiCl−KCl eutectic / J.W. Pang, K. Liu, Y.L. Liu, C.M. Nie, L.X. Luo, L.Y. Yuan, Z.F. Chai W.Q. // J. Electrochem. Soc., 163(2016), No. 14, p. D750.

94. B. Li. Electrochemical properties of gadolinium on liquid gallium electrode in LiCl−KCl eutectic / B. Li, K. Liu, J.W. Pang, L.Y. Yuan, Y.L. Liu, M.Z. Lin. // J. Rare Earths, 36(2018), No. 6, p. 656.

95. Kouji Yasuda. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–$DyCl_3$ / Kouji Yasuda, Seitaro Kobayashi, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara // Electrochimica Acta, Volume 106, 2013, p. 293–300.

96. Kouji Yasuda. Electrochemical formation of Nd–Ni alloys in molten NaCl–KCl–$NdCl_3$ / Kouji Yasuda, Seitaro Kobayashi, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara // Electrochimica Acta, Vol. 92, 2013, p. 349–355.

97. Saïla A. Electrochemical behaviour of dysprosium(III) in LiF–CaF_2 on Mo, Ni and Cu electrodes / Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. // J. Electroanal. Chem. 2010, 642, c. 150–156.

98. Kawaguchi K. Electrochemical Formation of Dy–Fe Alloys in Molten LiF–

CaF_2–DyF_3 / Kawaguchi K., Nohira T. // J. Electrochem. Soc. 2023, V. 170, 102504.

99. Yu L.Z. Molten salt electrolysis process for Nd–Fe alloys / Yu L.Z. // Rare Earth Inf. 1992, V. 8, p. 8–9.

100. Makaseev Y. Production of Nd–Fe Foundry Alloy by Electrolysis in Molten / Makaseev Y., Buinovskiy A., Zhitkov, S., Kartashov E., Sofronov V. // Salts. Matec Web Conf. 2017, V. 96, p. 9.

101. Morrice E. Preparation of cobalt–rare–earth alloys by electrolysis / Morrice E., Shedd E.S., Wong M.M. et al // 1969, JOM **21**, p. 34–37.

102. T. Iida. Electrochemical formation of Sm–Co alloys by codeposition of Sm and Co in a molten LiCl–KCl–$SmCl_3$–$CoCl_2$ system / T. Iida, T. Nohira, Y. Ito. // Electrochimica Acta, V. 48, 2003, P. 2517-2521.

103. Iida T. Electrochemical formation of Sm–Co alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl–KCl–SmCl3 system / Iida T., Nohira T., Ito Y. // Electrochimica Acta. – 2003. – Т. 48. – №. 7. – С. 901-906.

104. Takeda O. Electrochemical Production of Sm-Co Thin Film in Molten LiCl-KCl System / Takeda O., Ideno T., Hoshi M., Sato Y. // Abstr. Electrochem. Soc., 2008, № 49, p. 3057.

105. Пат. 2466090 РФ МПК C01B 35/04 Электролитический способ получения ультрадисперсного порошка гексаборида церия / Кушхов Х.Б [и др.], РФ; Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (РФ) – заявл. 2011.05.13; опубл. 2012.11.10.

106. Пат. 2540277 РФ МПК C25B 1/00 Электролитический способ получения наноразмерного порошка гексаборида церия / Кушхов Х.Б [и др.], РФ; Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (РФ) – заявл. 2013.09.27; опубл. 2015.02.10.

107. Ковалевский, А.В. Физико-химические процессы в хлоридных расплавах, содержащих редкоземельные элементы / А.В. Ковалевский // IX Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов. - Тез. докл. Свердловск. - 1987. - Т.1. - С.77-78.

108. Лебедев В.А. Плавы редких металлов с особыми физико–химическими

свойствами / Лебедев В.А., Ефремов В.В., Кобер В.И. – М.: Наука, 1975, с. 96.

109. Толстобров И. В., Электрохимическое восстановление ионов иттрия на кобальтовой подложке / Толстобров И. В., Елькин О. В. // Вестник Казанского технологического университета. 2016. №15, с. 103.

110. Виндижева М.К. Электрохимический синтез интерметаллидов на основе самария и кобальта в ионных расплавах / М. К. Виндижева, Р. А. Мукожева, М. Р. Тленкопачев, Х. Б. Кушхов // Перспективные материалы. – 2010. – № 9. – С. 255-257.

111. Кушхов Х. Б. Электрохимический синтез порошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах / Х. Б. Кушхов, Р. А. Карданова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 2. – С. 9-14. – DOI 10.17073/1997-308X-2016-2-9-14.

112. Кушхов, Х. Б. Синтез функциональных материаловна основе гольмия и металлов триады железа из хлоридных расплавов / Х. Б. Кушхов, Р. А. Карданова // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 5(31). – С. 243-247.

113. Пат. 2621508 РФ МПК B22F 9/18(2006.01) Электрохимический способ получения наноразмерных порошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах / Кушхов Х.Б [и др.], РФ; Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (РФ) – заявл. 2015.10.09; опубл. 2017.06.06.

114. Пат. 2514237 РФ Способ получения ультрадисперсных порошков интерметаллидов иттрия с кобальтом Кушхов Х.Б [и др.], РФ; Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (РФ) – заявл. 2013.01.09; опубл. 2014.04.27.

115. Кушхов Х.Б. Подбор оптимального состава электролизной ванны для синтеза интерметаллидов гольмия с металлами триады железа / Кушхов Х.Б., Карданова Р.А., Хасанов В.В., Борукаева И.А // Расплавы. 2018. № 3. С. 336-343.

116. Х.Б. Кушхов. Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия, неодима и лантана с металлами триады железа в хлоридных расплавах / Х.Б. Кушхов, **А.А. Хотов**, Ж.З. Али, Ф.А. Кишева, А.С. Холкина // сборник тезисов 3-я 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.

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

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

119. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева; т.2, – М.: Машиностроение, 1997. с. 1024.

120. Binary Alloy Phaze Diagrams Secod Edition ASM International,1996

121. Yasuda K. Electrochemical formation of Dy – Ni alloys in molten KCl–NaCl – $DyCl_3$ / Yasuda K., Koboyashi S., Nohira T. Hagiwara R // Electrochemica Acta. 2013, V.106, p.293 – 300.

122. Konishi H. Thermodynamic properties of Dy/Ni intermetallic compounds / Konishi H., Nishikori T., Nohira T., Ito J. // Electrochemica Acta, V. 48 (10), 2003, P. 1403–1408

123. Kouji Ya. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–$DyCl_3$ / Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R // Electrochim. Acta. 2013. 106. P. 293–300

124. Yu Hui Liu. Electrochemical Syntesis of Sm–Ni Alloy Magnetic Materials by Co–reduction of Sm(III) and Ni(II) in LiCl–KCl–$SmCl_3$–$NiCl_2$ Melt / Yu Hui Liu, Yong–De Yan, Mi Lin Zhang, Jia Ning Zheng, Yang Zhao, Pu Wang, Tai Qi Yin, Yun

Xue, Ziao Yan Jing, Wei Han // Journal of Electrochemical Society, 2016, V. 163 (13) p. D672–D681.

125. Y. Castrillejo. Electrochemical behaiour of terbium in the eutectic LiCl – KCl in Cd liquid electrodes – Evaluation of thermochemical properties of the $TbCd_x$ intermetallic compounds / Y. Castrillejo, P. Ernandez, R. Fernandez, E. Barrado // Electrochem. Acta. 147(2014), p. 743.

126. T. Q. Yin. Electrochemical synthesis and thermodynamic properties of Pr – Ni intermetllic compounds in a LiCl – KCl – $NiCl_2$ – $PrCl_3$ Melt / T. Q. Yin, Y. Xue, Y. D. Yan, Y. Zheng. Y. L. Song, G. L. Wang, M. L. Zhang, M. Qiu, D. H. Hu // ChemElectroChem, 6 (2019), No. 3, p. 876.

127. Nourry C. Formation of Ni–Nd alloys by Nd(|||) Electrochemical Reduction Molten Fluoride / Nourry C., Massot L., Chemelot P., Taxil P. // J of Mater for Electrochem Syst 2007, 10, p. 117–122.

128. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams – Second edition. Editor-in-Chief; ASM International / Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. // Materials Park Ohio, USA, 1990, XXII, p. 3589.

129. Самсонов В.Г. Химия силицидов РЗЭ / Самсонов В.Г. // Успехи химии. 1962, т31 вып. 12. с. 1478-1495.

130. Brindez J.J. Am. Chem. Soc. 1960, 43, 287

131. В. И. Шаповал. Современные проблемы высокотемпературного синтеза соединений переходных металлов IV – VI групп / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова, Х. Б. Кушхов // Успехи химии, 1995. Т 64, №2, с. 133.

132. Кушхов Х.Б. Исследование совместного электровосстановления кремния и диспрозия в хлоридных расплавах / Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Узденова Л.А. // Сборник научных трудов по материалам Междун. научно-практ. конф. "Актуальные вопросы образования и науки" 30.12.2013 -Тамбов: Издательство ТРОО -2014.-ч.14, с.62-64

133. Кушхов Х.Б. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов церия и фторсиликат-ионов на вольфрамовом электроде и синтез соединений на их основе в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 К / Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., Мукожева Р.А. // Расплавы. 2014, №5, с.54-63.

134. Кушхов Х.Б. Электрохимический синтез функциональных материалов на основе лантана и церия / Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н., Абазова А.Х., Кярова З.Х. // Труды 2-ой всероссийской научной конференции с межд. участием, Кольского научного центра РАН. «Химия и материаловедение», посвященной памяти академика В.Т. Калинникова. -№1. г. Апатиты. 2015г. с.247-250

135. Пат. № 2540277 РФ Электрохимический способ получения наноразмерного порошка дисилицида церия. Кушхов Х.Б. [и др.]. Заявитель и патентообладатель: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Заявка № 2013143704; Опубл. 10.02.2015. Бюл. № 4.

136. I. Egami. Electroreduction of Boronin molten LiCl–KCl–KBF4 System / I. Egami, K. Akasi. I. C. Hang, H. Ogura // 16th Meeting of the Electrochemical Society of Japan. – 1965. – p. 102.

137. Pawlenko S. Liquidius – Politherme des ternaren System Kalium – tetrafluor Borat fherid and hudroxi–ftorborat / Pawlenko S. // Z. Anorg. Allem. J. Chemie. – 1965.– 336 (3–4) – P. 172–178.

138. Патент 2.918.417. США. Production of Boron by fused salt electrolysis. Cooper W.S., Shaefer J.C., Weill W.M. 22.15.59.

139. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / Смирнов М.В. – М.: Наука, 1978. – 248 с.

140. О.В. Чемезов. Равновесные потенциалы бора в хлоридно–фторидных расплавах / О.В. Чемезов, Л.Е. Ивановский, В.П. Батухтин // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия: тез. докл. III Уральской конференции. – Свердловск. – 1981. – с. 143.

141. Л.Е. Ивановский. Электрохимическое поведение бора в хлоридно–фторидных расплавах / Л.Е. Ивановский, О.В. Чемезов, В.П. Батухтин // Тезисы докл. III–го Международного симпозиума по бору, боридам, карбидам и родственным соединениям. – Тбилиси. – 1984. – с. 6.

142. М.Е. Простаков. Комплексообразование в расплаве KBF_4 и KF, CsF /

М.Е. Простаков, А.И. Круглов, В.И. Пырина // III Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: тез. докл. – Свердловск – 1981. – с. 77–78.

143. M. Makyta. Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts / M. Makyta, K. Matiasovsky, P. Fellner // Electrochim. Acta. – 1984. – №29. – p. 1653–1658.

144. Kuznetsov S.A. Electroreduction of Boron in Chloride–Fluoride Melts / Kuznetsov S.A. // Russ. J. Electrochem. – 1996. Vol. 32 (7). – с. 763–769.

145. V. I. Taranenko. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts. Chloride–Fluoride electrolytes / V. I. Taranenko, I.V. Zarutdkii, V.I. Shapoval, M. Makyta, K. Matiasovsky // Electrochim. Acta. – 1992. – 37.– Vol. 2. – p. 263–268.

146. K.U. Nair. The Production of Elemental Boron by Fused Salt Electrolysis / K.U. Nair, D.K. Bose, C.K. Gupta // Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Review. – 1992. – Vol. 9. – p. 283–291.

147. Япон. пат., кл. 10R423.N 6243. Способ получения бора высокой чистоты электролизом расплава солей / Такахаро Х.Х., Кадзутака Ю., Гэнчита О., Масауси О. // заявл. 26.01.63. – опубл. 04.04.66.

148. L. E. Ivanovsky. Kinetics of Boton electroextraction from ionic melts / L. E. Ivanovsky, O.V. Chemezov, V.N. Nekrasov, V.P. Batukhtin // 37th meeting ISE. – Vilnius. – 1986. – №3. – p. 16–18.

149. Чемезов О.В. Электрохимическое поведение бора в хлоридных и хлоридно–фторидных расплавах / Чемезов О.В. – Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Свердловск. 1987. – с. 17.

150. Кузнецов С.А. Электровосстановление бора в хлоридно–фторидных расплавах / Кузнецов С.А. // Электрохимия. – 1996. – т. 32. – №7. – с. 829–835.

151. L.I. Jun. Electrochemical reduction and electrocrystallization process of B (III) in the LiF–NaF–KF–KBF_4 molten salt / L.I. Jun, L.I. Bing // Rare Metals. 2007. Vol. 26 (1). p. 74–96.

152. L.R. Bezarashvili. Studies on the structure of coordination–compounds of

boron (III) and zirconium (IV) in chloride–fluoride by emission IR–spectroscopy / L.R. Bezarashvili, N.I. Burafk, S.V. Volkov, O.G. Tsiklauri // Ukr. Khim. Zhur. – 1988. – Vol. 54. – p. 769–770.

153. V.V. Solovev. Quantum – chemical estimation of the effect of background anions on electroreduction of BF_4^- in melts / V.V. Solovev, O.G. Tsiklauri, V.I. Shapoval, A. Yu. Abramov // Ukr. Khim. Zh. – 1996. – Vol. 62. – p. 91–121.

154. V.I. Shapoval. Current problems of the electrochemistry of titanium and boron. Synthesis of titanium diboride abd titanium intermetallic compouds in ionic melys / V.I. Shapoval, I.V. Zarutskii, V.V. Malyshev, N.N. Uskovs // Russian Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 68. – p. 925.

155. V.I. Shapoval. Electrochemically active species and multielectron processes in ionic melts / V.I. Shapoval, V.V. Solovev, V.V. Malyshev // Russian Chemical Reviews. – 2001. – Vol. 70 (2). – p. 161–176.

156. Danek V. Physico–Chemical Analysis of Molten Electrolytes / Danek V. // Amsterdam. The Netherlands, – Elsevier. Ch. 2., 2006. – 464 p.

157. J. Ashish. Characterization of electro deposited elemental boron / J. Ashish, S. Anthonysamy, K. Ananthasivan, R. Ranganathan, M. Vinit, S. V. Narasimhan, P.R. Vasudeva Rao // Materials Characterizatioon. – 2008. – V. 59. – № 7. – p. 890–900.

158. J. Ashish. Structural Characterization of Electrodeposited Boron / J. Ashish, T.R. Ghosh, S. Ravindram, R. Anthonysamy, E. Divakar, G. S. Mohandas // Gupta. – Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36. – №7. – p. 1323–1329.

159. Х. Б. Кушхов. Высокотемпературный электрохимический синтез боридов диспрозия в хлоридных расплавах / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, А. М. Кахтан, М. М. А. Салех, Л. А. Узденова // Сборник научных трудов XVIII Российской конференции «Физическая химия и Электрохимия Расплавленных и Твердых Электролитов», 2013, Том 1. с.178–181

160. Uzdenova A. Electrosynthesis of dysprosium borides in NaCl–KCl Melt at 973 K / Uzdenova A., Kushkhov Kh., Qahtan Abdulkader, Tlenkopachev Murat., Uzdenova L // SOP Transactions on Physical Chemistry. (2014). № 1. p.18–22.

161. Uchida K. Cathodic behavior in the electrodeposition of LaB_6 / Uchida K //

Surf. Technol. – 1978. V.7. p. 137–143.

162. Филатов Е.С. Электрохимический способ получения микродисперсных порошков гексаборидов металлов лантаноидной группы / Филатов Е.С., Чернов Я.Б., Шуров Н.И., Чухванцев Д.О., Роженцев Д.А. // Патент на изобретение RU 2722753 C1, 03.06.2020. Заявка № 2019143617 от 25.12.2019.

163. Чухванцев Д.О. Синтез гексаборида лантана в хлоридно–оксидном расплаве / Чухванцев Д.О., Филатов Е.С., Шуров Н.И., Роженцев Д.А. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 1. с. 16–21.

164. Chukhvantsev D.O. Synthesis of lanthanum hexaboride in a chloride–oxide melt / Chukhvantsev D.O., Filatov E.S., Shurov N.I., Rozhentsev D.A. // Inorganic Materials. 2021. Т. 57. № 1. с. 14–19.

165. Чухванцев Д.О. Синтез борида гадолиния в хлоридно–оксидном расплаве / Чухванцев Д.О., Шуров Н.И., Никитина Е.В., Филатов Е.С. // Расплавы. 2022. № 6. с. 651–660.

166. Чухванцев Д.О. Исследование процесса электрохимического синтеза гексаборидов РЗМ в хлоридно–оксидных расплавах / Чухванцев Д.О., Шуров Н.И., Закирьянова И.Д., Филатов Е.С. // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 12. С. 1402–1408.

167. Chukhvantsev D.O. Electrochemical synthesis of rare–earth hexaborides in chloride–oxide melts / Chukhvantsev D.O., Shurov N.I., Zakiryanova I.D., Filatov E.S. // Inorganic Materials. 2023. Т. 59. № 12. С. 1356–1362.

168. H.B. Kushkhov. Electrochemical synthesis of CeB_6 nanotubes / H.B. Kushkhov, M.K. Vindizheva, R.A. Mukozheva, A.H. Abazova, M.R. Tlenkopachev // J. Mater. Sci. Chem. Eng. – 2014. – V. 2. – P. 57–62.

169. М. К. Виндижева. Электрохимический синтез наноразмерных порошков борида лантана в ионных расплавах / М. К. Виндижева, Р. А. Мукожева, М. Н. Нафонова, Х. Б. Кушхов // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 177−180.

170. G.A. Bukatova. Electrochemical synthesis of rare–earth metal (Eu, Nd) borides in molten salts / G.A. Bukatova, S.A. Kuznetsov, M. Gaune–Escard // Russ. J. Electrochem. – 2007. – V. 43. – P.929–935.

171. G. A. Bukatova. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes / G. A. Bukatova, S. A. Kuznetsov // Electrochem. Communications. – 2005. – V. 7. – P.637–641

172. Исаков А.В. Электролитическое получение кремния из галогенидных и оксидно–галогенидных расплавов / Исаков А.В – дис. канд. хим. наук: 02.00.05 – Екатеринбург, 2009. 113 с.

173. О.В. Чемезов. Структура нано– и микрокристаллических осадков кремния полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве KCI– CsCl–KF–K_2SiF_6 / О.В. Чемезов, О.Н. Виноградов–Жабров, А.П. Аписаров, А.В. Исаков, С.В. Плаксин, И.М. Поволоцкий, А.М. Мурзакаев, В.Б. Малков, Ю.П. Зайков // Перспективные материалы: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. 2010. No 9. С. 277–282.

174. А.В. Исаков. Электрохимическое получение тонких пленок Si в расплавах KF–KCI–KI–K_2SiF_6 / А.В. Исаков, К. Чанг, С. Джанг, Ю.П. Зайков // Цветные металлы. – 2017. – No11. – С. 49–54.

175. А.В. Исаков. Получение сплошных осадков Si электролизом фторидно–хлоридных расплавов солей / А.В. Исаков А.П. Аписаров, О.В. Чемезов, Ю.П. Зайков // Фторидные технологии: тезисы докладов 2–ой Всероссийской научно–практической конференции. – 2011. – С. 30.

176. Пат. 2491374 РФ МПК C25C 3/34 Электрохимический способ получения сплошных слоев кремния / О.В. Чемезов. [и др.], Дата подачи заявки: 2012.06.13, Опубликовано: 2013.08.27.

177. A.L. Bieber. Silicon electrodeposition in molten fluorides / A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibularo, L. Cassayre, P. Taxil, P. Chamelot // Electrochimica Acta. – 2012. V. 62. – P. 282–289.

178. С.В. Кузнецова. Электровосстановления комплексов кремния в хлоридно–фторидном расплаве / С.В. Кузнецова, В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – No 7.–С 797–803.

179. G.M. Haaberg. Electrodeposition of silicon from fluoride melts / G.M. Haaberg, L. Faniyeh, A.M. Martinez, K.S. Osen // Electrochimica Acta. – 2013.– V.

100.– P. 226–228.

180. J. De Lepinay. Electroplanting silicon and titanium in molten fluoride media / J. De Lepinay, J. Bouteillon, S. Traore, D. Renaud, M.J. Barbier // Journal of Applied Electrochemistry. – 1987. – V. – 17. – P. 294–302.

181. K. Maeda. Silicon electrodeposition in water–soluble KF–KCl molten salt: investigations on the reduction of Si(IV) ions / K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagivara, T. Homma // Journal Electrochemistry Society. – 2015. – V. 162 (9). – P. D444–D448.

182. Cai Z. Electrochemical behavior of silicon compound in LiF–NaF–KF–Na2SiF6 molten salt / Z. Cai, Yu. Li, W. Tian // Ionics. – 2011. – V. 17. –P. 821– 826.

183. О.И. Бойко. Электровосстановление Si(IV) из фторидно–хлоридного расплава / О.И. Бойко, Ю.К. Делимарский Р.В. Чернов // Украинский химический журнал. – 1985. –Т. 51. – No 4. –С. 385–390.

184. Х.Б. Кушхов. Электровосстановление кремния (IV) на фоне расплава NaCl–Na_3AlF_3 / Х.Б. Кушхов, В.В. Малышев, С.Г. Гасвиани, В.И. Шаповал. // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57. – № 10. – С. 1097–1100.

185. Кахтан А.М. Высокотемпературный электросинтез силицидов диспрозия в хлоридных расплавах / Кахтан А.М., Кушхов Х.Б., Лигидова М.Н., Тленкопачев М.Р., Жаникаева З.А. // Известия Кабардино–Балкарского государственного университета. ТОМ VIII, № 1, 2018, с.67.