

УДК 541.135

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИХЛОРИДА ДИСПРОЗИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ NaCl–2CsCl НА ИНЕРТНОМ И АКТИВНОМ ЭЛЕКТРОДАХ**© 2021 г. А. В. Новоселова<sup>a, b, \*</sup>, В. В. Смоленский<sup>a, b</sup><sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: alena\_novoselova@list.ru

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 23.05.2021 г.

Принята к публикации 18.06.2021 г.

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) на инертном молибденовом и активном галлиевом электродах в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl в интервале температур 843–973 К в инертной атмосфере. В опытах использовали безводный трихлорид диспрозия фирмы “Aldrich”, а хлориды натрия и цезия подвергали дополнительной очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Кроме этого, в экспериментальную ячейку помещали циркониевый геттер для поглощения следов кислорода и влаги, адсорбированных на внутренних стенках кварцевой пробирки. На циклической вольтамперограмме расплава NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub> в исследуемом “электрохимическом окне” на молибденовом электроде фиксируется один катодный пик тока, соответствующий выделению металлического диспрозия, и один анодный пик тока, связанный с его растворением. Следовательно, реакция восстановления ионов Dy(III) до металла протекает в одну стадию. Используя диагностические критерии установлено, что процесс восстановления протекает необратимо и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов [DyCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Их температурная зависимость описывается уравнением  $\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02$  и подчиняется закону Аррениуса. Методом потенциометрии при нулевом токе определена зависимость условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy от температуры. Она описывается линейным уравнением:  $E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.827 \pm 0.005) + (6.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.003$  В. Определены изменение условной стандартной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции образования трихлорида диспрозия из элементов в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl. На циклической вольтамперограмме расплава NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>, полученной на галлиевом электроде, наблюдается процесс сплавообразования, который предшествует выделению металлического диспрозия на катоде. Методом потенциометрии при нулевом токе установлена зависимость условного стандартного потенциала сплава Dy–Ga от температуры. Полученная зависимость описывается линейным уравнением:  $E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.092 \pm 0.006) + (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005$  В. Рассчитаны коэффициенты активности твердого диспрозия в жидком галлии в зависимости от температуры.

*Ключевые слова:* трихлорид диспрозия, расплавленные соли, механизм катодного процесса, коэффициенты диффузии, термодинамика, сплавообразование

DOI: 10.31857/S0235010621050091

## ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы высокой степени чистоты обладают рядом уникальных физических и химических свойств и представляют большой интерес для разных отраслей промышленности. Основные методы их получения – электролиз и металлотермия. Расплавленные соли являются хорошими реакционными средами для селективного растворения или осаждения чистых реагентов. Электрохимические и термодинамические характеристики, с одной стороны, являются необходимой предпосылкой создания теоретических основ электрохимических процессов получения, разделения и рафинирования редкоземельных металлов, их оптимизации и совершенствования. С другой стороны, служат фундаментом и критерием правильности представлений о механизмах взаимодействия металлов и их соединений с солевой средой [1].

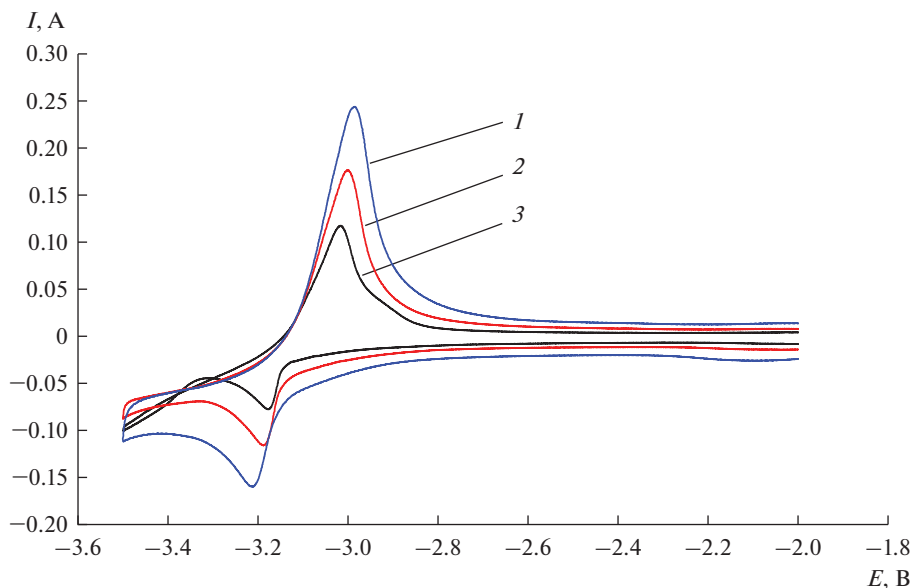
За последние годы открыта новая область использования расплавленных солей – их возможное применение для процессов пирохимической очистки основных компонентов ядерного топлива от продуктов деления. Концепция разделения и трансмутации в настоящее время рассматривается как одна из основных стратегий снижения токсичности ядерных отходов. Для достижения этой цели необходимо эффективное извлечение и многократная рециркуляция актинидов в современных специализированных реакторах. Пирохимические методы разделения обладают потенциальными преимуществами по сравнению с гидрометаллургическими процессами отделения актинидов от продуктов деления, содержащихся в облученном топливе [2–8].

В литературе имеются ограниченные сведения об электрохимическом поведении соединений диспрозия в расплавленных солях. Изучены электронные спектры поглощения самария(III), диспрозия(III), гольмия(III) и эрбия(III) в ряду от LiCl до CsCl [9]. Показано, что в расплавах происходит образование комплексных группировок  $[LnCl_6]^{3-}$ . Исследовано электрохимическое поведение ионов Dy(III) в хлоридных и фторидных расплавах на активных твердых электродах [10–12]. Установлено, что электродные процессы протекают с деполяризацией с образованием интерметаллических соединений разного состава. В работе [13] изучено электровосстановление ионов Dy(III) в расплаве эвтектики 3LiCl–2KCl на инертном W и активном Al электродах. На инертном электроде процесс протекает в две последовательные стадии, а на активном электроде – в одну стадию с деполяризацией. Исследован механизм катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в эвтектическом расплаве 3LiCl–2KCl на инертном Mo и активном Ga электродах [14]. Сделан вывод об одностадийном процессе электрохимического восстановления. Рассчитаны параметры электродного процесса.

Целью работы является изучение электрохимических свойств ионов диспрозия(III) в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl и расчет термодинамических характеристик исследуемого процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали безводный трихлорид диспрозия фирмы “Aldrich”, а хлориды натрия и цезия квалификации “х. ч.” подвергали дополнительной очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке в тигле из стеклоглерида под атмосферой сухого аргона в интервале температур 843–973 К. В качестве рабочего электрода применяли молибденовую проволоку диаметром 1 мм, которую погружали в расплав на глубину 3–10 мм. Площадь поверхности катода определяли экспериментально после каждого опыта. В качестве катода также использовали электрод из жидкого галлия, который находился в кварцевом микротигле. Масса галлия составляла 2–4 г. Противоеlectродом служил стержень из стеклоглерида диаметром 3 мм. Измерения осуществляли относительно стандартного хлорного электрода сравнения [15]. Для анализа электрохимических процессов были использо-



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl-2CsCl-DyCl}_3$ , полученные на Мо электроде ( $S = 0.16 \text{ cm}^2$ ) при разных скоростях сканирования, В/с: 1 – 0.5; 2 – 0.2; 3 – 0.075.  $m(\text{DyCl}_3) = 4.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 853 \text{ K}$ .

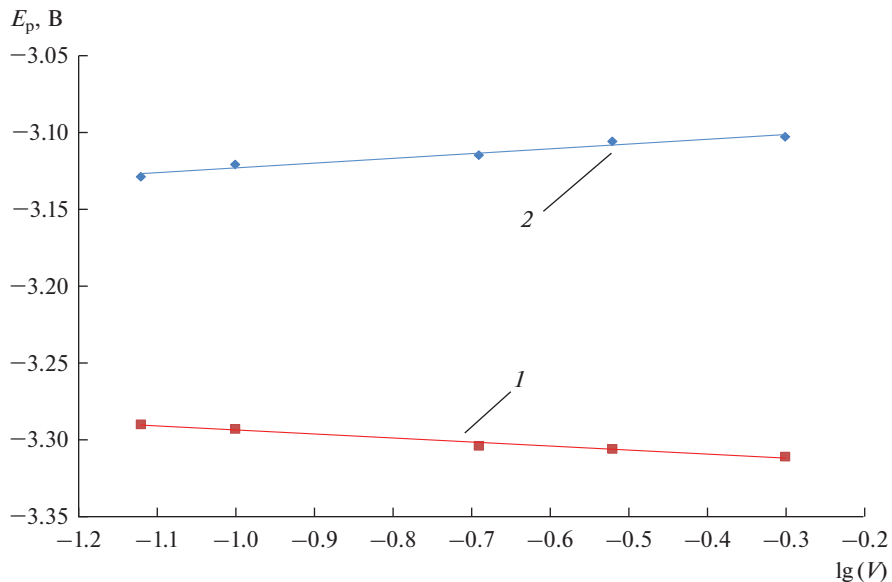
ваны следующие методы: циклическая вольтамперометрия и потенциометрия при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

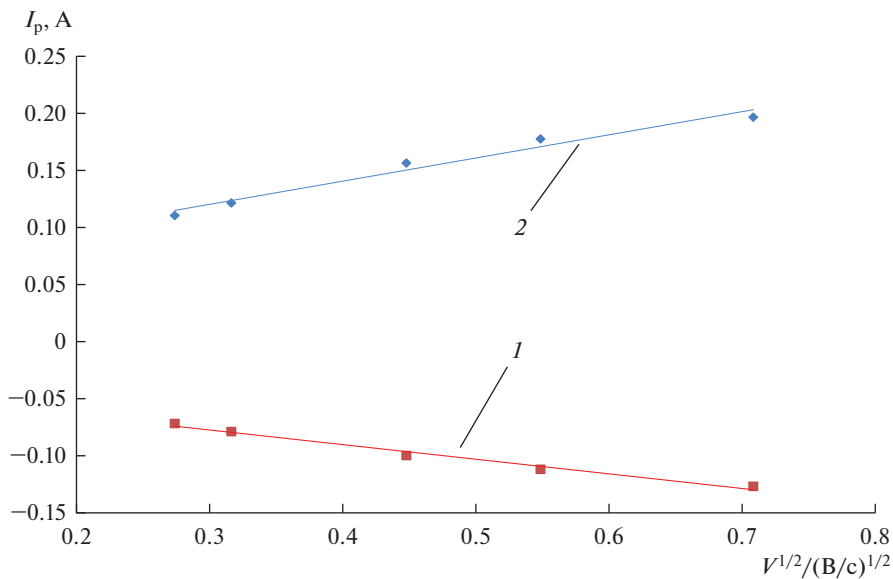
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl-2CsCl-DyCl}_3$ , полученные на молибденовом инертном электроде при 853 К, представлены на рис. 1. В исследуемом “электрохимическом окне” фиксируется один катодный пик тока при потенциале  $-3.21 \pm 0.09 \text{ В}$  и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале  $-3.01 \pm 0.09 \text{ В}$  относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла смещается в отрицательную сторону с увеличением скорости сканирования, в тоже время анодный процесс имеет обратную тенденцию, рис. 2. Установлено, что ток пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов, рис. 3.

Расплавленные галогениды щелочных металлов и их растворы представляют собой ионные жидкости с дальнедействующим кулоновским взаимодействием частиц. Растворение многозарядных катионов в расплавленных хлоридных средах сопровождается образованием комплексных ионов различной конфигурации, например, тетраэдрической  $\text{MeCl}_4^{(4-n)-}$  или октаэдрической  $\text{MeCl}_6^{(6-n)-}$  [15]. Как было установлено в работе [9], ионы  $\text{Dy(III)}$  образуют в хлоридных расплавах комплексные ионы  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ .



**Рис. 2.** Зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала в расплаве NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>. 1 – катодная зависимость; 2 – анодная зависимость.  $S(\text{Mo}) = 0.16 \text{ см}^2$ .  $m(\text{DyCl}_3) = 4.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 853 \text{ К}$ .



**Рис. 3.** Зависимость тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала в расплаве NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>. 1 – катодная зависимость; 2 – анодная зависимость.  $S(\text{Mo}) = 0.16 \text{ см}^2$ .  $m(\text{DyCl}_3) = 4.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 853 \text{ К}$ .

Согласно теории циклической вольтамперометрии процесс катодного восстановления ионов  $[DyCl_6]^{3-}$  до металла протекает необратимо, в одну стадию по реакции (1) и контролируется скоростью переноса заряда [16, 17].



Коэффициенты диффузии ионов  $[DyCl_6]^{3-}$  в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl определяли методом циклической вольтамперометрии по уравнению (2) [17], действительного для необратимого процесса.

$$I_p = 0.496nFSC_0 \left( \frac{\alpha n F D v}{RT} \right), \quad (2)$$

где  $I_p$  – ток пика, А;  $S$  – площадь рабочего электрода, см<sup>2</sup>;  $C_0$  – концентрация ионов диспрозия, моль/см<sup>3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $v$  – скорость сканирования, В/с,  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Влияние температуры на коэффициенты диффузии подчиняется закону Аррениуса и описывается следующим уравнением:

$$\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02. \quad (3)$$

Значения коэффициентов диффузии были использованы для расчета энергии активации процесса диффузии.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \pm \Delta, \quad (4)$$

где  $E_A$  – энергия активации процесса диффузии, кДж/моль;  $D_0$  – предэкспоненциальный коэффициент, см<sup>2</sup>/с;  $\Delta$  – экспериментальная ошибка.

Рассчитанная величина энергии активации для процесса диффузии ионов  $[DyCl_6]^{3-}$  в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl составляет –36.74 кДж/моль.

Определение условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе, рис. 4 (2). Для этого инертный молибденовый катод поляризовали током 50 мА в течение 30–45 с, а затем снимали зависимость потенциал–время. На полученных зависимостях четко фиксируется плато, которое соответствует квазиравновесному потенциалу Dy(III)/Dy. Для расчета условного стандартного потенциала применяли уравнение Нернста:

$$E_{Dy(III)/Dy} = E_{Dy(III)/Dy}^* + \frac{RT}{nF} \ln X_{DyCl_3}, \quad (5)$$

где

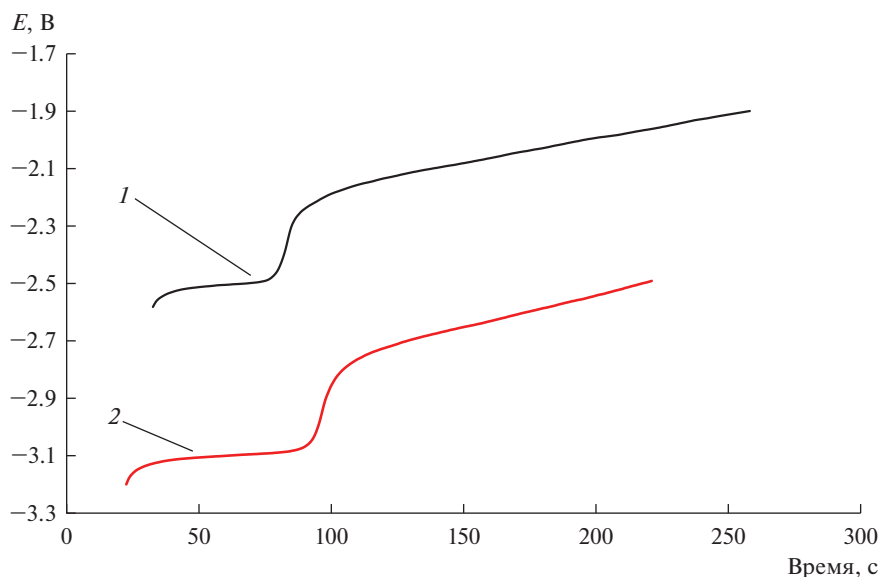
$$E_{Dy(III)/Dy}^* = E_{Dy(III)/Dy}^o + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{DyCl_3}. \quad (6)$$

Экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейным уравнением (7), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.827 \pm 0.005) + (6.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} T \pm 0.003 \text{ В}. \quad (7)$$

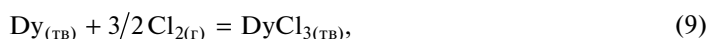
Изменение условной стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{DyCl_3}^*$ ) определяли по следующему выражению (8):

$$\Delta G_{DyCl_3}^* = nFE_{Dy(III)/Dy}^*. \quad (8)$$



**Рис. 4.** Зависимости потенциал–время, снятые после катодной поляризации Ga(1) и Mo(2) рабочего электрода в расплаве NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>.  $m(\text{DyCl}_3) = 5.3 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 845$  К. Ga(1) –  $I = 5$  мА;  $\tau = 110$  с; Mo(2) –  $I = 50$  мА;  $\tau = 30\text{--}45$  с. 1 – квазиравновесный потенциал сплава Ga–Dy; 2 – квазиравновесный потенциал пары Dy(III)/Dy.

Поскольку известна зависимость условного стандартного потенциала ( $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^*$ ) от температуры, представляется возможным определить энтальпию ( $\Delta H_{\text{DyCl}_3}^*$ ) и энтропию ( $\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*$ ) исследуемой реакции (9), которая описывается выражением (11):

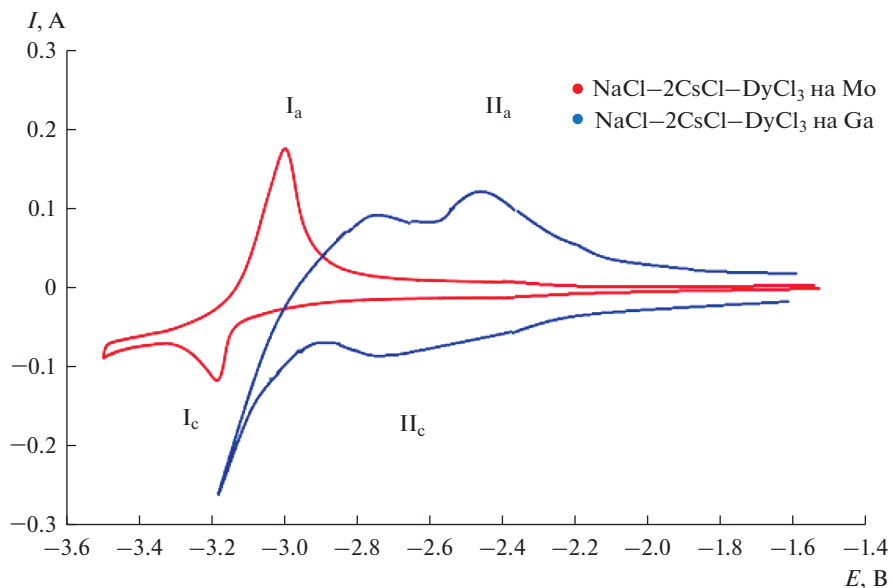


$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = \Delta H_{\text{DyCl}_3}^* - T \Delta S_{\text{DyCl}_3}^*, \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = -1107.9 + 0.191 \cdot T \pm 0.9 \text{ кДж/моль}. \quad (11)$$

Циклические вольтамперограммы расплава NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>, полученные на Mo (красная линия) и Ga (синяя линия) электродах при скорости сканирования 0.2 В/с представлены на рис. 5. Анализируя полученные результаты можно констатировать, что в случае использования активного галлиевого электрода процессу выделения металла предшествует процесс образования интерметаллического соединения Dy–Ga. Реакция сплавообразования протекает с деполяризацией, величина которой достигает 0.5–0.6 В, рис. 4.

Определение условного стандартного потенциала сплава Dy–Ga при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе, рис. 4 (1). Для этого активный галлиевый электрод поляризовали током 5.0–10.0 мА в течение 60–240 с, а затем снимали зависимость потенциал–время. На полученных зависимостях четко фиксируется плато, которое соответствует квазиравновесному потенциалу сплава.



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl-2CsCl-DyCl}_3$ , полученные на Mo (красная линия) и Ga (синяя линия) электродах при скорости сканирования 0.2 В/с.  $m(\text{DyCl}_3) = 4.9 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 859$  К.

Экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов, удовлетворительно описываются линейным уравнением (12):

$$E_{\text{Dy-Ga}}^* = -(3.092 \pm 0.006) + (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} T \pm 0.005 \text{ В.} \quad (12)$$

Коэффициенты активности твердого диспрозия в жидком галлии рассчитывали по уравнению (13) [18]:

$$\lg \gamma_{\text{Dy-Ga}} = \frac{nF}{2.303RT} \left( E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* - E_{\text{Dy-Ga}}^{**} \right). \quad (13)$$

Экспериментальные значения описываются выражением (14), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$\lg \gamma_{\text{Dy(Ga)}} = 4.54 - \frac{11133}{T} \pm 0.14. \quad (14)$$

Низкие значения коэффициентов активности свидетельствуют о сильном взаимодействии диспрозия с жидким галлием.

## ВЫВОДЫ

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла в расплавленной эвтектике  $\text{NaCl-2CsCl}$  в интервале температур 843–973 К на инертном молибденовом и активном галлиевом электродах. Установлен механизм осаждения металлического диспрозия. Показано, что электродная реакция протекает в одну стадию, необратима и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты диф-

фузии ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ . Их температурная зависимость описывается уравнением  $\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02$  и подчиняется закону Аррениуса. Рассчитаны основные термодинамические характеристики трихлорида диспрозия. Показано, что при использовании активного галлиевого электрода, наблюдается процесс сплавообразования, который предшествует выделению металлического диспрозия на катоде и протекает с деполаризацией. Методом потенциометрии при нулевом токе установлена зависимость условного стандартного потенциала сплава Dy–Ga от температуры. Получена температурная зависимость коэффициентов активности твердого диспрозия в жидком галлии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабошкин А.Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. 2002.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “UO<sub>2</sub> to UO<sub>2</sub>” “MOX to PuO<sub>2</sub>” and “MOX to MOX”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
4. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. **31**. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // J. Alloys Compd. 1998. **271**–**273**. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Sci. Technol. 2000. **37**. P. 75–83.
8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electro-separation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // J. Electrochem. Soc. 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // J. Alloys Compd. 2007. **441**. P. L10–L13.
10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in LiF–CaF<sub>2</sub> on Mo, Ni and Cu electrodes // J. Electroanal. Chem. 2010. **642**. P. 150–156.
11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl<sub>3</sub> // Electrochim. Acta. 2013. **106**. P. 293–300.
12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 87–95.
13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // Electrochim. Acta. 2005. **50**. P. 2047–2057.
14. Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical behavior of dysprosium in fused LiCl–KCl eutectic at solid inert Mo and liquid active Ga electrodes // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. 112510.
15. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
16. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
17. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.
18. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.



## STUDY OF ELECTROCHEMICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF DYSPROSIUM TRICHLORIDE IN FUSED NaCl–2CsCl EUTECTIC ON INERT AND ACTIVE ELECTRODES

A. V. Novoselova<sup>1,2</sup>, V. V. Smolenski<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The cathodic reaction of the reduction of Dy(III) ions on inert molybdenum and active gallium electrodes in molten NaCl–2CsCl eutectic at the temperature range of 843–973 K in inert gas atmosphere by stationary and non-stationary electrochemical methods was studied. Anhydrous dysprosium trichloride from “Aldrich” company was used in experiments. Sodium and cesium chlorides were purified from oxygen-containing impurities by the method of directed crystallization before use. In addition, a zirconium getter was placed in the experimental cell to absorb traces of oxygen adsorbed on the inner walls of the quartz tube. One cathode current peak corresponding to the reduction of Dy(III) ions to metal and one anode peak associated with its dissolution are recorded on the cyclic voltammograms of NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub> molten salt solution in the studied “electrochemical window”. According to the theory of linear sweep voltammetry, the process of the cathodic reduction of Dy(III) ions to the metal at the inert electrode proceeds in one stage, is irreversibly and controlled by the charge transfer rate. The diffusion coefficient of [DyCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ions in molten NaCl–2CsCl eutectic obeys the Arrhenius’s law through the following equation:  $\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02$ . The electrode potential of Dy(III)/Dy couple was determined at several temperatures by open-circuit potentiometry. Experimental values are described by the linear equation:  $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.827 \pm 0.005) + (6.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.003$  V. The apparent standard Gibbs energy change, enthalpy, and entropy of the reaction of the formation of dysprosium trichloride from the elements were determined. On the cyclic voltammogram of the NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub> molten solution, obtained on the active gallium electrode, the process of alloy formation was observed. This process proceeds of formation of metallic dysprosium at the cathode. The electrode potential of Dy–Ga alloy was determined at several temperatures by open-circuit potentiometry. Experimental values are described by the linear equation:  $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.092 \pm 0.006) + (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005$  V. The activity coefficients of solid Dy in liquid Ga as a function of the temperature were calculated.

*Keywords:* dysprosium trichloride, molten salts, mechanism of the cathode process, diffusion coefficients, thermodynamics, alloy formation

### REFERENCES

1. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. [in Russian].
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study, 2002.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “UO<sub>2</sub> to UO<sub>2</sub>” “MOX to PuO<sub>2</sub>” and “MOX to MOX”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
4. Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // Rasplavy. 2000. № 2. P. 59–65. [in Russian].
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. 31. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmitt D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in

- LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Compd.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // *J. Sci. Technol.* 2000. **37**. P. 75–83.
  8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
  9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // *J. Alloys Compd.* 2007. **441**. P. L10–L13.
  10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in LiF–CaF<sub>2</sub> on Mo, Ni and Cu electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2010. **642**. P. 150–156.
  11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl<sub>3</sub> // *Electrochim. Acta.* 2013. **106**. P. 293–300.
  12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // *Electrochim. Acta.* 2014. **147**. P. 87–95.
  13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 2047–2057.
  14. Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical behavior of dysprosium in fused LiCl–KCl eutectic at solid inert Mo and liquid active Ga electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 112510.
  15. Smirnov M.V. *Elektroodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh* [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [in Russian].
  16. Galus Z. *Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza* [Theoretical bases of electrochemical analysis]. M.: Mir, 1974. [in Russian].
  17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.
  18. Lebedev V.A. *Izbratel'nost' zhidkometallicheskikh elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh* [Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halide]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. [in Russian].