

УДК 544.32

**ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ
ИОНОВ La^{3+} И Ni^{2+} В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ KCl-NaCl ПРИ 973 К**© 2022 г. Х. Б. Кушхов^а, *, М. К. Виндижева^а, Р. А. Мукожева^а, Ф. А. Кишева^а^аКабардино-балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

Методами циклической хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения) исследовано совместное электровосстановление ионов лантана и никеля на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия при температуре 973 К. Показано, что из расплавленной системы KCl-NaCl-LaCl_3 металлический лантан на инертном вольфрамовом электроде выделяется при потенциалах $-2.1...-2.2$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения в одну трехэлектронную стадию, контролируемой стадией массопереноса при скоростях поляризации меньших 0.1 В/с. При более высоких скоростях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда. При совместном содержании ионов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 К на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов никеля при потенциалах $0.0...-0.1$ В, ионов лантана при потенциалах $-1.85...-1.9$ В. Помимо этих волн на вольтамперной зависимости имеются две волны восстановления при потенциалах $-1.5...-1.6$ и $-1.75...-1.8$ В. Появление последних двух волн связано с восстановлением ионов лантана с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля, с образованием интерметаллических фаз лантана и никеля различного состава La_xNi_y : $x\text{LaCl}_6^{3-} + y\text{Ni} \rightarrow \text{La}_x\text{Ni}_y + 6x\text{Cl}^-$. На волне при потенциалах $-1.85...-1.9$ В имеет место электровосстановление хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} на интерметаллиде La_xNi_y с образованием фаз интерметаллида с более высоким содержанием лантана за счет взаимодействия интерметаллида La_xNi_y с металлическим лантаном: $\text{La}_x\text{Ni}_y + z\text{La} \rightarrow \text{La}_{x+z}\text{Ni}_y$. На $(E-t)$ зависимостях хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения) выявлены плато задержки потенциала, соответствующие растворению отдельных фаз интерметаллидов лантана и никеля. На основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей расплавленной системы $\text{KCl-NaCl-LaCl}_3\text{-NiCl}_2$ и $(E-t)$ зависимостей, полученных прямым хронопотенциометрическим методом и хронопотенциометрией разомкнутой цепи можно сделать заключение, что электрохимический синтез интерметаллидов лантана с никелем возможно реализовать только в кинетическом режиме, а именно электровосстановлением ионов LaCl_6^{3-} на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлическом никеле, с образованием в результате реакционной диффузии фаз интерметаллидов La_xNi_y .

Ключевые слова: хлорид лантана, хлорид никеля, совместное электровосстановление, циклическая хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, хронопотенциометрия разомкнутой цепи, хлоридный расплав

DOI: 10.31857/S0235010622060081

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов получения интерметаллических соединений редкоземельных металлов является электролиз расплавленных солей. В этом методе электрохимический синтез осуществляется в результате совместного электровыделения компонентов синтезируемого интерметаллида из ионного расплава на катоде и их последующего взаимодействия на атомарном уровне с образованием нано-, субмикро-, микродисперсных порошков интерметаллидов [1, 2]. В литературе имеется недостаточная информация о процессах получения интерметаллидов лантана и никеля посредством электроосаждения из ионных расплавов. По сравнению с термическим восстановлением электролиз расплавленных солей с преимуществами непрерывности, низкой себестоимости, низкого электропотребления и экономичности является более привлекательным.

Как правило, для электрохимического получения интерметаллических соединений редкоземельных металлов можно использовать два процесса. В первом процессе электроосаждение редкоземельного металла проводят на реакционноспособном катоде с определенной деполаризацией [3, 4]. Так авторами Nagazajon et al [5] было обнаружено, что электровосстановление лантана La(III) на алюминиевом катоде происходит при более высоком анодном потенциале, чем на инертном вольфрамовом электроде, за счет образования интерметаллического соединения $Al_{11}La_3$, интерметаллического соединения диспрозия с железом [6, 7] и диспрозия с никелем [8–12]. Во втором процессе осуществляется совместное электровосстановление ионов редкоземельного металла с ионами металла интерметаллида на инертном электроде. В работе [13] в эвтектическом расплаве KCl–LiCl, содержащем $LaCl_3$ и $AlCl_3$, осуществлено совместное электровосстановление ионов La^{3+} и Al^{3+} и реализован электрохимический синтез интерметаллических соединений $AlLa_3$, $AlLa$, Al_2La , Al_3La , $Al_{11}La_3$. Также в работах [14–18] авторами показана принципиальная возможность электрохимического синтеза интерметаллидов самария, лантана, гольмия, церия с кобальтом и никелем. Позже были проведены исследования по совместному электровосстановлению ионов диспрозия Dy^{3+} с ионами Al^{3+} [19], ионов Ho^{3+} с ионами Al^{3+} [20], ионов Sm^{3+} с ионами Ni^{2+} [21]. Насколько нам известно, совместное электровосстановление ионов лантана и никеля в ионных расплавах в литературных источниках не освещалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрохимическая ячейка и электроды

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Для исключения попадания следов кислорода в атмосферу аргона в электрохимическую ячейку помещали циркониевую стружку в качестве геттера кислорода. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель объемом 30 см^3 . В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод $Ag | KCl-NaCl (1 : 1) - AgCl (2.5\text{ мол. \%})$, помещенный в трубку из оксида циркония (стабилизированного оксидом церия). Катодом служила вольфрамовая проволока диаметром 1.0 мм. На вольфрамовую проволоку одевалась алундовая трубка, обнажающая 40 мм проволоки, а площадь рабочего электрода рассчитывали по глубине погружения в расплав (10–15 мм). Подготовка и сборка ячейки осуществлялась в атмосфере очищенного аргона в перчаточном боксе mBraun Labstar 25 (Германия). Для создания рабочей температуры 973 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом которой служили силитовые стрежни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного регулятора ОВЕН-ТРМ-1 (Россия), используя хромель-алюмелевую термопару (точность поддержания температуры 1°C). Дополнительно темпера-

туру расплава контролировали хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в алюмооксидную гильзу, опущенную в исследуемый расплав. Циклические хроновольтамперограммы, хронопотенциограммы и измерения потенциала разомкнутой цепи были получены с использованием электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 фирмы Ecochemie (Нидерланды), оснащенного интерфейсом IF-030. Вольтамперограммы обрабатывались с помощью программного обеспечения GPES 4.9. Для определения фазового состава катодных осадков использовали рентгеновский дифрактометр D2 PHAZER (Bruker, Германия).

Приготовление электролита

В качестве фонового электролита был выбран эквимольный расплав KCl–NaCl. Для его приготовления использовали KCl, NaCl марки “ос. ч.”. Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном сушильном шкафу в течении 10 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течении 5 ч при температуре 450°C. В качестве источника ионов лантана и никеля использовали ультрасухие соли LaCl₃, NiCl₂ марки “ос. ч.”, компания “Химкрафт” (Россия, Калининград).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изучение совместного электровосстановления ионов La³⁺ и Ni²⁺ в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973 K

В работе [22] авторами изучено электровосстановление ионов лантана в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973 K на активных электродных материалах (Ag, Pt). На этих электродах имеет место сплавообразование материала электрода с выделяющимся металлическим лантаном и образование интерметаллида лантана с серебром и платиной.

Для исключения сплавообразования металлического лантана с материалом электрода, а также факторов, обусловленных проведением экспериментов в различных условиях и использованием различных электродных материалов в качестве катода и электрода сравнения, мы сочли необходимым воспроизвести наши эксперименты по электровосстановлению ионов лантана и никеля по отдельности на фоне эквимольного расплава KCl–NaCl, а затем при тех же условиях изучили их совместное электровосстановление.

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы эквимольного расплава KCl–NaCl, содержащего $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ LaCl₃ на вольфрамовом электроде. Из расплавленной системы KCl–NaCl–LaCl₃ металлический лантан на инертном вольфрамовом электроде выделяется при потенциалах положительнее потенциалов разложения фонового электролита в одну трехэлектронную стадию $LaCl_6^{3-} + 3e \leftrightarrow La^0 + 6Cl^-$.

При скоростях развертки потенциала до 0.1 В/с электродный процесс контролируется стадией массопереноса, а при более высоких скоростях развертки потенциала сказывается замедленность стадии переноса заряда.

На рис. 2 представлена хронопотенциограмма расплава KCl–NaCl, содержащего $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ LaCl₃ на вольфрамовом электроде. Близость потенциала восстановления хлоридных комплексов лантана к потенциалу разложения фонового электролита KCl–NaCl не позволяет четко выявить переходное время на хронопотенциометрической кривой.

Однако на кривых включения и выключения (хронопотенциометрия разомкнутой цепи, рис. 3) наблюдается задержка потенциала (плато потенциала), соответствующая потенциалу растворения металлического лантана. Затем потенциал электрода резко смещается к значению стационарного потенциала вольфрамового электрода относи-

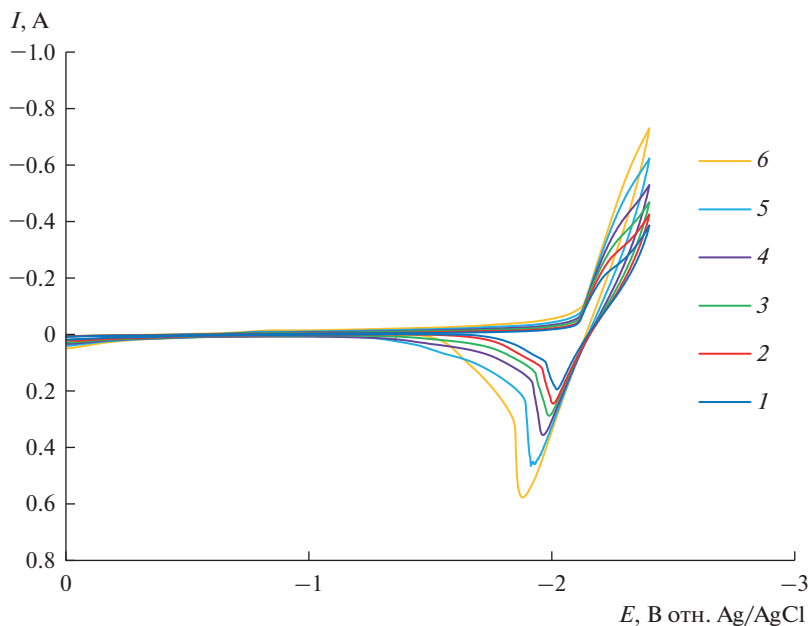


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава KCl-NaCl-LaCl_3 на вольфрамовом электроде при различных скоростях поляризации V , В/с: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1.0; 6 – 2.0. $C(\text{LaCl}_3) = 3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 973$ К, $S_{\text{каатода}} = 0.315$ см².

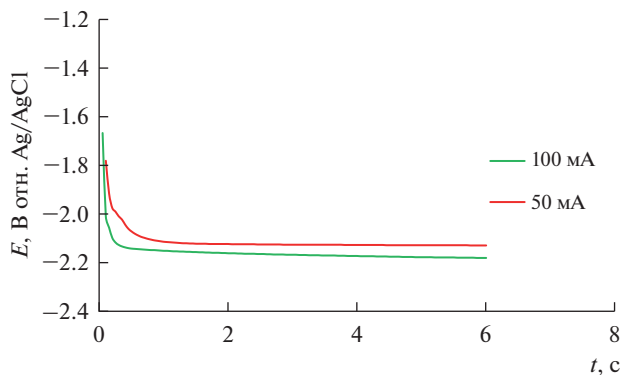


Рис. 2. Хронопотенциограмма расплава KCl-NaCl-LaCl_3 ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на вольфрамовом электроде. $T = 973$ К, $S_{\text{каатода}} = 0.315$ см².

тельно хлорсеребряного электрода сравнения. При этом длительность плато потенциала (время задержки потенциала) на кривых выключения зависит от продолжительности гальваностатического импульса поляризации.

Согласно результатам исследований авторов [23] электровосстановление ионов Ni^{2+} на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl происходит в об-

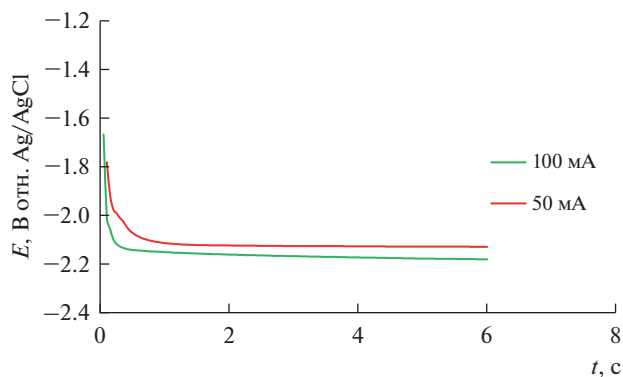


Рис. 3. Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплаве KCl-NaCl-LaCl_3 ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³). $T = 973$ К, $S_{\text{катода}} = 0.315$ см².

ласти потенциалов $-0.05 \dots -0.01$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения в одну двухэлектронную стадию: $\text{NiCl}_4^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ni}^0 + 4\text{Cl}^-$, что хорошо согласуется и с результатами ранее опубликованных работ [24, 25].

Из фазовой диаграммы двойной металлической системы La-Ni [26] следует, что лантан с никелем образует ряд интерметаллических соединений La_3Ni , La_7Ni_3 , LaNi , La_2Ni_3 , LaNi_2 , LaNi_3 , La_2Ni_7 , $\text{La}_{17}\text{Ni}_4$, LaNi_5 . Из всех фаз конгруэнтно плавящимися соединениями являются La_3Ni , La_7Ni_3 , LaNi , LaNi_5 , остальные фазы являются инконгруэнтно плавящимися соединениями, образующимися по различным перитектическим реакциям.

С целью определения возможности совместного электровосстановления ионов лантана и никеля нами проведены вольтамперные измерения эквимольного расплава KCl-NaCl , содержащего ионы лантана и никеля. Электрохимические измерения были проведены в различных вариантах. В первом варианте в эквимольный расплав KCl-NaCl добавляли определенное количество хлорида никеля и регистрировали вольтамперные зависимости процесса электровосстановления ионов никеля Ni^{2+} . Затем в этот расплав добавляли хлорид лантана LaCl_3 и снимали вольтамперную зависимость расплава при их совместном содержании в фоновом электролите KCl-NaCl (1 : 1). Во втором варианте вольтамперные измерения проводили в обратной последовательности. По третьему варианту для приготовления рабочего электролита в сухом боксе взвешивали расчетные количества необходимых прекурсоров – фонового электролита KCl-NaCl , хлорида лантана и никеля, смешивали их в сухом виде, засыпали в стеклоуглеродный тигель и при постоянном повышении температуры расплавляли в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона, доводили температуру до 973 К. Проведенные эксперименты показали, что последовательность приготовления рабочего электролита не влияет на характер вольтамперных зависимостей процессов совместного электровосстановления ионов лантана и никеля и поэтому, в основном, эксперименты проводили по третьему варианту.

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы процесса совместного электровосстановления хлоридных комплексов лантана и никеля. При совместном содержании ионов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 К на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов никеля (волна E) при потенциалах $-0.0 \dots -0.1$ В, а также ионов лантана (волна B) при потенциалах

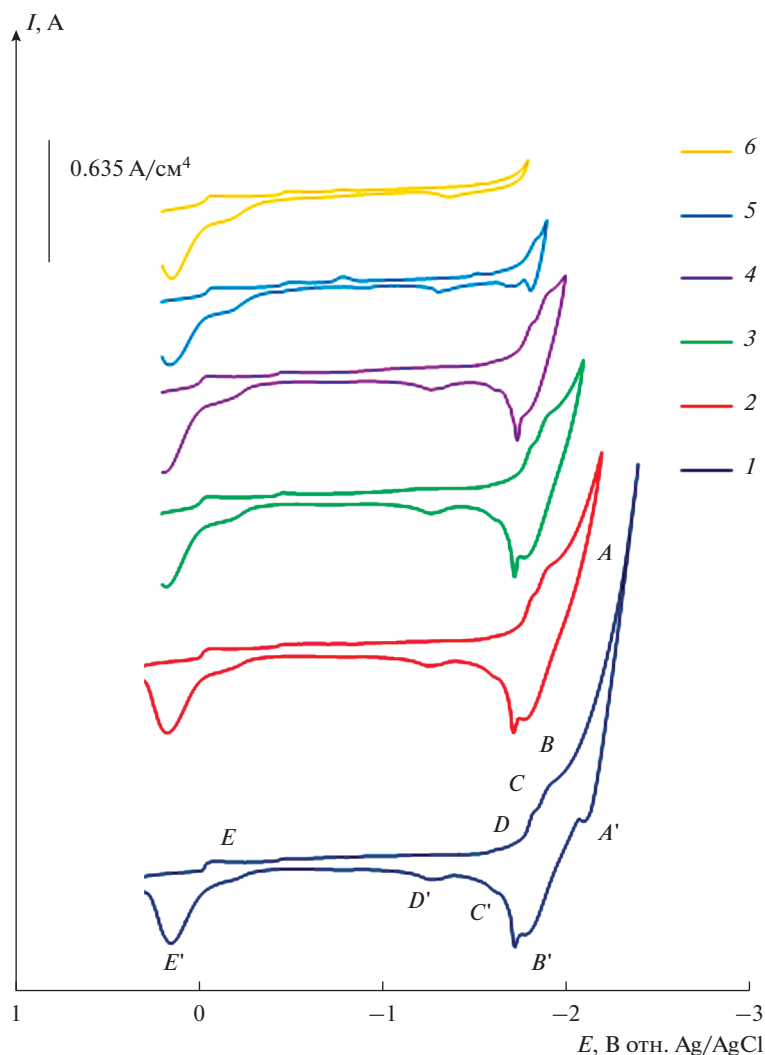


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов лантана и никеля на вольфрамовом электроде (относительно Ag/AgCl) в эквимольном расплаве KCl–NaCl при различных потенциалах возврата, В: 1 – –2.4; 2 – –2.2; 3 – –2.1; 4 – –2.0; 5 – –1.9; 6 – –1.8. Скорость поляризации 0.2 В/с, $C(\text{LaCl}_3) = 3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(\text{NiCl}_2) = 0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T = 973$ К, $S_{\text{катода}} = 0.315$ см².

–1.85...–1.9 В. Помимо этих волн на вольтамперной кривой имеются две волны восстановления волна *C* при потенциале –1.75...–1.8 В и нечетко выраженная волна *D* при потенциалах –1.5...–1.6 В. Волна *B* соответствует процессу выделения чистого металлического лантана (рис. 1). Появление волн *D* и *C* на вольтамперной зависимости мы связываем с электровосстановлением ионов лантана с деполаризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля (волна *E*). На этих волнах происходит образование интерметаллических фаз лантана и никеля различного фазового состава La_xNi_y . На волне *A* имеет место выделение щелочного металла. На анодной ветви циклической вольтамперограммы (рис. 4) также наблюда-

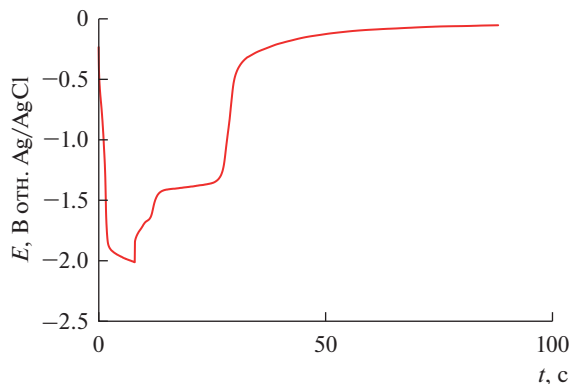
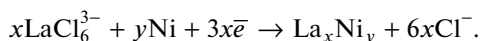


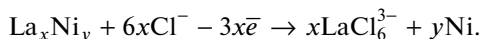
Рис. 5. Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплаве KCl-NaCl-LaCl_3 ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³)– NiCl_2 ($0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), ток поляризации -0.2 А, продолжительность поляризации 8 с. $T = 973$ К, $S = 0.315$ см².

ется 5 волн A' , B' , C' , D' , E' . 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. 4, кривые $I-6$).

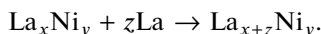
Как отмечено выше на волнах D и C происходит электровосстановление ионов LaCl_6^{3-} на вольфрамовом электроде, покрытом никелем с определенной деполяризацией с образованием интерметаллидов лантана с никелем состава La_xNi_y



Соответствующая волна $D'C'$ в анодной части циклической вольтамперограммы связана с анодным растворением более электроотрицательного элемента лантана из интерметаллидов различного состава



Появление волны B на хроновольтамперограмме связываем с электровосстановлением хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} на интерметаллиде La_xNi_y с образованием металлического лантана. При этом не исключаем возможность образования фаз интерметаллида с более высоким содержанием лантана за счет взаимодействия интерметаллида La_xNi_y с металлическим лантаном



На волне B' имеет место электроокисление металлического лантана из фазы интерметаллида с образованием хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} .

На $(E-t)$ зависимостях хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения, рис. 5) наблюдается плато задержки потенциала. При отключении гальваностатического импульса тока 0.2 А (кривая I) продолжительностью 8 с. потенциал с -2.0 В падает мгновенно до -1.8 В, соответствующий потенциалу электроокисления металлического лантана из фазы интерметаллида с наибольшим содержанием лантана. Затем скорость падения потенциала замедляется до $\sim -1.65 \dots -1.7$ В, причем в этом интервале потенциала наблюдается тенденция раздвоения. После достижения по-

тенциала $-1.65\dots-1.7$ В опять наблюдается резкое падение потенциала до $-1.5\dots-1.45$ В. В этой области происходит растворение металлического лантана из фазы интерметаллида с меньшим содержанием лантана. В течение $10-15$ с значение потенциала электрода остается постоянным, а затем за короткий промежуток времени смещается к стационарному потенциалу вольфрамового электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Таким образом на основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей на вольфрамовом электроде в расплавленной смеси $KCl-NaCl-LaCl_3$, $KCl-NaCl-LaCl_3-NiCl_2$ и $(E-t)$ зависимостей, полученных прямым хронопотенциометрическим методом и хронопотенциометрией разомкнутой цепи (кривые включения и выключения), можно сделать заключение, что при потенциалах $-1.5\dots-1.6$ В происходит электровосстановление ионов $LaCl_6^{3-}$ на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля с образованием в результате реакционной диффузии интерметаллида La_xNi_y .

При гальваностатическом режиме электролиза при плотностях катодного тока меньшей плотности предельного диффузионного тока электровосстановления ионов никеля или потенциостатическом электролизе до потенциалов достижения предельного тока электровосстановления ионов никеля на катоде по данным рентгенофазового анализа выделяется металлическая фаза никеля. В случае электролиза с плотностью катодного тока выше предельного диффузионного тока по ионам никеля и в потенциостатическом режиме при потенциалах соответствующих волн D , C , B на вольтамперограммах наряду с фазами металлического никеля при электролизе образуются фазы интерметаллидов лантана с никелем: La_7Ni_3 , La_2Ni_3 , $LaNi_2$, $LaNi_3$, La_7Ni_{16} , La_2Ni_7 , $LaNi_5$. Чем выше плотность катодного тока или отрицательнее потенциал электролиза, тем содержание металлической фазы никеля в катодном осадке уменьшается и увеличивается содержание фаз интерметаллидов, так и фаз интерметаллидов более богатых лантаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kushkhov Kh. B., Tlenkopachev M.R. Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare-earth metals in ionic melts: Achievements and prospects // *Curr. Top. Electrochem.* 2020. **22**. P. 57–77.
2. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р. Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижение и перспективы // *Журн. общей химии.* 2021. **91**. № 2. С. 301–325.
3. Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А. Получение сплавов – покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве $LiCl-KCl-DyCl_3$ // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2016. **3**. С. 51–57.
4. Ковалевский А.В., Илющенко Н.Г., Варкин В.Н., Сорокина В.В. Диффузионное насыщение никеля и кобальта цирконием, лантаном и итрием в галогенидных расплавах // *Изв. Вузов. Цветная металлургия.* 1988. № 5. С. 20–22.
5. Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Ye G.-A., Kui-Liu, Zhu L., Zhang M.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in $LiCl-KCl$ eutectic // *Electrochimica Acta.* 2014. **147**. P. 104–113.
6. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Formation of Dy–Fe alloys films by molten salt electrochemical process // *Electrochim. Acta.* 2002. **47**. P. 3533–3539.
7. Guankun L., Yexiang T., Huichan H. Electrochemical investigation on the formation of Dy-Fe alloy in molten chlorides // *J. Rare Earths.* 1997. **4**. P. 271–275.
8. Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. Thermodynamic properties of Dy–Ni intermetallic compounds // *Electrochim. Acta.* 2003. **48**. P. 1403–1408.
9. Konishi H., Nohira T. Morphology control of Dy–Ni alloy films by electrochemical displacement // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. **5**. P. 37–39.
10. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Kinetics of $DyNi_2$ film growth by electrochemical implantation // *Electrochimica Acta.* 2003. **48**. P. 563–568.
11. Konishi H., Usui T., Nohira T. Electrochemical formation of Dy alloy films in a molten $LiCl-KCl-DyCl_3$ system // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. **165**. 012060.

12. Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // *Electrochim. Acta*. 2013. **106**. P. 293–300.
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. Electrochemical behaviour of LaCl₃ at tungsten and aluminium cathodes in LiCl–KCl eutectic melt // *Electrochimica Acta*. 2012. **59**. P. 245–255.
14. Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Р.А., Тленкопачев М.Р., Кушхов Х.Б. Электрохимический синтез интерметаллидов на основе самария и кобальта в ионных расплавах // *Перспектив. матер.* 2010. **9**. С. 255–257.
15. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н. Электрохимический синтез дисперсных порошков боридных фаз лантана из галогенидных расплавов // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. **2**. P. 11–16.
16. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х., Кярова З.Х. Исследование механизма электровосстановления ионов церия и фторборат-ионов на вольфрамовом электроде и синтез соединений на их основе в эвтектическом расплаве K, Na, Cs/Cl при 823 K // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2016. **1**. С. 52–59.
17. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction Co(II), Ni(II) and codeposition with La(III) in urea-NaBr melt // *Rare Metals*. 2000. **19**. P. 237–241.
18. Кушхов Х.Б., Карданова Р.А. Электрохимический способ получения наноразмерных порошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах. Патент РФ RU2621508C2.
19. 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.
20. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Wang L., Wang L., Li Z.J., Chai Z.F., Shi W.Q. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and Ho₃Al₂ intermetallic compounds in the LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2015. **174**. P. 15–25.
21. Liu Y.-H., Yan Y.-D., Zhang M.-L., Zheng J.-N., Zhao Y., Wang P., Yin T.-Q., Yun Xue Y., Jing X.-Y., Han W. Electrochemical syntheses of Sm–Ni alloy magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Ni(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–NiCl₂ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D672–D681.
22. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К. Механизмы электровосстановления хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов лантана в галогенидных расплавах // *Укр. Хим. Журн.* 2000. **66**. № 5. С. 49–52.
23. Kushkhov Kh., Ali Zh., Khotov A., Kholkina A. Mechanism of Dy³⁺ and Nd³⁺ ions electrochemical coreduction with Ni²⁺, Co²⁺, and Fe³⁺ ions in chloride melts // *Materials*. 2021. **14**. P. 7440.
24. Кушхов Х.Б., Супаташвили Д.Г., Шаповал В.И., Новоселова И.А., Гасвиани Н.А. Совместное электровосстановление молибдат-иона с катионами Ni и Co в хлоридных расплавах // *Электрохимия*. 1990. **26**. № 3. С. 300–304.
25. Sytchov J., Kushkhov H. Voltammetric investigation of the reduction processes of nickel cobalt and iron ions chloride and chlorofluoride melts // *Computer Sci. Conf. Miskolc*. 2000. P. 69.
26. An X.H., Gu Q.F., Zhang J.Y., Chen S.L., Yu X.B., Li Q. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La–Ni and LaNi₅–H systems // *Calphad*. 2013. **40**. P. 48–55.

STUDY OF THE JOINT ELECTROREDUCTION OF La³⁺ AND Ni²⁺ IONS IN EQUIMOLE KCl–NaCl MELT AT 973 K

Kh. B. Kushkhov¹, M. K. Vindizheva¹, R. A. Mukozheva¹, F. A. Kisheva¹

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

Using the methods of cyclic chronovoltammetry, chronopotentiometry, and open-circuit chronopotentiometry (turn-on and turn-off curves), the joint electroreduction of lanthanum and nickel ions on a tungsten electrode in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides at a temperature of 973 K was studied. It was investigated that on an inert tungsten electrode the joint electroreduction is released at potentials of –2.1...–2.2 V relative to the silver chloride reference electrode. The mechanism of the process in one three-electron stage which controlled by diffusion transfer stage at polarization rates less than 0.1 V/s. At higher polarization rates, the charge transfer stage is slower. With a shared content of lanthanum and nickel ions in an equimolar KCl–NaCl melt at 973 K, the current-voltage dependences show a wave of nickel reduction at potentials of 0.0...–0.1 V, lanthanum ions at potentials of –1.85...–1.9 V. In addition to these waves, there are two recovery waves on the current-voltage dependence at potentials of –1.5...–1.6 V and –1.75...–1.8 V. The appear-

ance of the last two waves is associated with the reduction of lanthanum ions with depolarization on pre-deposited metallic nickel on a tungsten electrode, with further formation of intermetallic phases of lanthanum and nickel La_xNi_y (various compositions):

$x\text{LaCl}_6^{3-} + y\text{Ni} \rightarrow \text{La}_x\text{Ni}_y + 6x\text{Cl}^-$. At a wave at potentials of $-1.85\dots-1.9$ V, electroreduction of LaCl_6^{3-} (chloride complexes on the La_xNi_y intermetallic compound takes place with the formation of intermetallic phases with a higher content of lanthanum due to the interaction of the La_xNi_y intermetallic compound with metallic lanthanum: $\text{La}_x\text{Ni}_y + z\text{La} \rightarrow \text{La}_{x+z}\text{Ni}_y$. The $(E - t)$ dependences of open circuit chronopotentiometry (on and off curves) revealed potential delay plateaus corresponding to the dissolution of individual phases of lanthanum and nickel intermetallic compounds. Based on the results of the analysis of the cyclic current-voltage dependences of the molten system $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3-\text{NiCl}_2$, $(E - t)$ dependences obtained by the direct chronopotentiometric method and open circuit chronopotentiometry, it can be concluded that the electrochemical synthesis of lanthanum-nickel intermetallics can be realized only in the kinetic mode, namely, electroreduction of LaCl_6^{3-} ions on pre-deposited metallic nickel on a tungsten electrode with the formation of La_xNi_y intermetallic phases as a result of diffusion reaction.

Keywords: lanthanum chloride, nickel chloride, joint electroreduction, cyclic chronovoltammetry, chronopotentiometry, open circuit chronopotentiometry, chloride melt

REFERENCES

1. Kushkhov Kh. B., Tlenkopachev M.R. Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare-earth metals in ionic melts: Achievements and prospects // *Curr. Top. Electrochem.* 2020. **22**. P. 57–77.
2. Kushkhov Kh.B., Tlenkopachev M.R. Elektrokhimicheskiy sintez intermetallicheskikh i tugoplavkikh soedineniy na osnove redkozemel'nykh metallov v ionnykh rasplavakh: dostizheniya i perspektivy [Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare earth metals in ionic melts: achievement and prospects] // *Zhurnal obshchey khimii*. 2021. **91**. № 2. P. 301–325. [In Russian].
3. Kovalevsky A.V., Kondratiev D.A. Polucheniye splavov – pokrytiy na nikel'e i kopal'te metodom diffuzionnogo nasyshcheniya disproziyem v rasplave $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ [Obtaining alloys – coatings on nickel and cobalt by the method of diffusion saturation with dysprosium in the $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ melt] // *Izv. vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya*. 2016. **3**. P. 51–57. [In Russian].
4. Kovalevsky A.V., Ilyushenko N.G., Varkin V.N., Sorokina V.V. Diffuzionnoye nasyshcheniye nikel'ya i kopal'ta tsirkoniyem, lantanom i itriyem v galogenidnykh rasplavakh [Diffusion saturation of nickel and cobalt with zirconium, lanthanum, and yttrium in halide melts] // *Izv. Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1988. № 5. P. 20–22. [In Russian].
5. Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Ye G.-A., Kui-Liu, Zhu L., Zhang M.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic // *Electrochimica Acta*. 2014. **147**. P. 104–113.
6. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Formation of Dy–Fe alloys films by molten salt electrochemical process // *Electrochim. Acta*. 2002. **47**. P. 3533–3539.
7. Guankun L., Yexiang T., Huichan H. Electrochemical investigation on the formation of Dy–Fe alloy in molten chlorides // *J. Rare Earths*. 1997. **4**. P. 271–275.
8. Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. Thermodynamic properties of Dy–Ni intermetallic compounds // *Electrochim. Acta*. 2003. **48**. P. 1403–1408.
9. Konishi H., Nohira T. Morphology control of Dy–Ni alloy films by electrochemical displacement // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. **5**. P. 37–39.
10. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Kinetics of DyNi_2 film growth by electrochemical implantation // *Electrochimica Acta*. 2003. **48**. P. 563–568.
11. Konishi H., Usui T., Nohira T. Electrochemical formation of Dy alloy films in a molten $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ system // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. **165**. 012060.
12. Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ // *Electrochim. Acta*. 2013. **106**. P. 293–300.
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. Electrochemical behaviour of LaCl_3 at tungsten and aluminium cathodes in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt // *Electrochimica Acta*. 2012. **59**. P. 245–255.

14. Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., R.A., Tlenkopachev M.R., Kushkhov Kh.B. Elektrokhimicheskii sintez intermetallidov na osnove samariya i kobal'ta v ionnykh rasplavakh [Electrochemical synthesis of intermetallic compounds based on samarium and cobalt in ionic melts] // Perspektiv. Mater. 2010. **9**. P. 255–257. [In Russian].
15. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N. Elektrokhimicheskii sintez dispersnykh poroshkov boridnykh faz lantana iz galogenidnykh rasplavov [Electrochemical synthesis of dispersed powders of lanthanum boride phases from halide melts] // Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya. 2014. **2**. P. 11–16. [In Russian].
16. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Abazova A.Kh., Kyarova Z.Kh. Issledovaniye mekhanizma elektrosostanovleniya ionov tseriya i fluorborat-ionov na vol'framovom elektrode i sintez soyedineniy na ikh osnove v evtekticheskom rasplave K, Na, Cs/Cl pri 823 K [Investigation of the mechanism of electroreduction of cerium ions and fluoroborate ions on a tungsten electrode and the synthesis of compounds based on them in the eutectic melt K, Na, Cs/Cl at 823 K] // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 2016. **1**. P. 52–59. [In Russian].
17. Liu L., Tong Y., Yang Q. Electroreduction Co(II), Ni(II) and codeposition with La(III) in urea-NaBr melt // Rare Metals. 2000. **19**. P. 237–241.
18. Kushkhov Kh.B., Kardanova R.A. Elektrokhimicheskii sposob polucheniya nanorazmernykh poroshkov intermetallidov gol'miya i nikelya v galogenidnykh rasplavakh [Electrochemical method for obtaining nanosized powders of holmium and nickel intermetallic compounds in halide melts]. RF patent RU2621508C2. [In Russian].
19. 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.
20. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Wang L., Wang L., Li Z.J., Chai Z.F., Shi W.Q. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and Ho₃Al₃ intermetallic compounds in the LiCl–KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2015. **174**. P. 15–25.
21. Liu Y.-H., Yan Y.-D., Zhang M.-L., Zheng J.-N., Zhao Y., Wang P., Yin T.-Q., Yun Xue Y., Jing X.-Y., Han W. Electrochemical syntheses of Sm–Ni alloy magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Ni(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–NiCl₂ melt // J. Electrochem. Soc. 2016. **163**. P. D672–D681.
22. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K. Mekhanizmy elektrosostanovleniya khloridnykh i khloridno-floridnykh kompleksov lantana v galogenidnykh rasplavakh [Mechanisms of electroreduction of chloride and chloride-fluoride complexes of lanthanum in halide melts] // Ukr. Khim. Zhurnal. 2000. **66**. № 5. P. 49–52. [In Russian].
23. Kushkhov Kh., Ali Zh., Khotov A., Kholkina A. Mechanism of Dy³⁺ and Nd³⁺ ions electrochemical coreduction with Ni²⁺, Co²⁺, and Fe³⁺ ions in chloride melts // Materials. 2021. **14**. P. 7440.
24. Kushkhov Kh.B., Supatashvili D.G., Shapoval V.I., Novoselova I.A., Gasviani N.A. Sovmestnoye elektrosostanovleniye molibdat-ionov s kationami Ni i Co v khloridnykh rasplavakh [Joint electroreduction of molybdate ion with Ni and Co cations in chloride melts] // Elektrokhimiya. 1990. **26**. № 3. P. 300–304. [In Russian].
25. Sytchov J., Kushkhov H. Voltammetric investigation of the reduction processes of nickel cobalt and iron ions chloride and chlorofluoride melts // Computer Sci. Conf. Miskolc. 2000. P. 69.
26. An X.H., Gu Q.F., Zhang J.Y., Chen S.L., Yu X.B., Li Q. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La–Ni and LaNi₅–H systems // Calphad. 2013. **40**. P. 48–55.