
УДК 546.3-19+521.357.1

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

© 2023 г. В. Е. Кротов^а, *, Ю. П. Зайков^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vekro@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

После доработки 02.10.2022 г.

Принята к публикации 11.10.2022 г.

В настоящее время известны два механизма электролитического синтеза интерметаллидов (ИМ) при одновременном восстановлении (*co-reduction*) их ионов на катоде в солевых расплавах. И оба они являются ошибочными. Один из них противоречит экспериментальным данным и нарушает законы термодинамики. Другой не представляет собой процесс совместного восстановления, так как на катоде должны одновременно восстанавливаться ионы обоих металлов, а не одного из них. Работа не содержит новых экспериментальных данных, она носит чисто теоретический характер. Предложен и термодинамически обоснован механизм *co-reduction* процесса. Впервые показано, что первые кристаллы ИМ возникают не на поверхности электроположительного металла, а они кристаллизуются на поверхности бинарного гомогенного твердого раствора, состоящего из компонентов ИМ, который образуется в начальный момент электролиза. Показано и термодинамически подтверждено, что ионы электроотрицательного металла восстанавливаются с деполяризацией. Впервые приведены электрохимические уравнения кристаллизации фазы постоянного состава при длительном электролизе, а также электрохимические уравнения кристаллизации других фаз интерметаллидов на поверхности предыдущих. Впервые объяснено наличие нескольких фаз ИМ в катодном осадке, полученном при длительном электролизе в гальваностатических условиях. Рассмотрен механизм электрокристаллизации ИМ для случаев гальваностатического и потенциостатического режимов электролиза, а также для циклической и прямоугольной вольтамперометрии. Он применим также к *co-reduction* процессу кристаллизации соединений металлов с неметаллами.

Ключевые слова: интерметаллиды, механизм образования, электролиз, совместное восстановление ионов, расплавленная соль, электрохимические реакции

DOI: 10.31857/S023501062301005X, EDN: HIPZOH

ВВЕДЕНИЕ

Опубликовано много работ по электролитическому получению катодных осадков интерметаллидов (ИМ) при одновременном восстановлении их ионов (*co-reduction*) в расплавленных солевых средах. Температура образования ИМ находится в пределах 500–900°C, что значительно ниже температур плавления их компонентов. Существенным отличием синтеза ИМ является отсутствие диффузионных затруднений в твердой фазе, так как они кристаллизуются в поверхностном слое растущего катодного осадка. Процесс контролируется диффузией ионов ИМ в расплавленной солевой фазе.

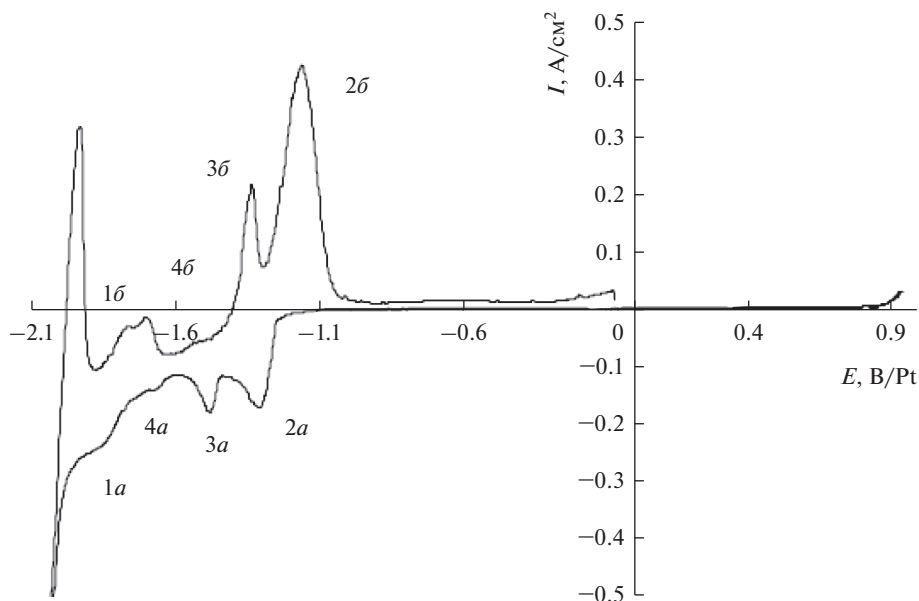


Рис. 1. Вольтамперная кривая для расплава $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-NdF}_3$ из статьи М. Гибиларо [7].

В обзорах [1, 2] рассмотрено образование ИМ в расплавленных солях *co-reduction* методом в системах Ag-Mo , Ag-W , Co-Mo , Co-W , Cu-Mo , Cu-W , Ni-Mo , Ni-W и Mo-W . Имеются данные об электрокристаллизации ИМ в системах Al-Ce [3, 4], Al-Dy [5], Al-La [6], Al-Nd [7], Al-Sc [8, 9], Al-Sm [3, 10, 11], Al-Zr [12], Ce-Bi [13], Ce-Zn [14], Co-Ho [15], Co-Ni [15], Co-Sm [16, 17], Cu-Sm [18], Fe-Ho [15], Ho-Zn [19], Mg-Pr [20], Pr-Zn [21], Sm-Zn [22], Ti-Zr [23], Zn-Tm [24].

Известны всего два механизма образования ИМ в результате *co-reduction* их ионов на катоде в солевых расплавах. Однако оба они являются ошибочными. Один из них впервые предложен М. Макута с сотр. в конце XX в. [25, 26]. Он получил поддержку других исследователей [27–34]. Все они [25–34] использовали механизм для объяснения процесса электрокристаллизации соединений металлов с неметаллами на катоде в расплавленных солях. Этот механизм стали приводить и в публикациях по формированию ИМ [3, 6, 7, 17, 22, 35]. Он иллюстрируется уравнениями (1)–(3), которые приведены в публикации [9]:



где R и N – электроотрицательный и электроположительный металлы соответственно.

Авторы [3, 5–7, 17, 22, 35] считают, что сначала на катоде появляются индивидуальные металлы по уравнениям (1) и (2), которые взаимодействуют между собой с образованием ИМ согласно уравнению (3). Однако экспериментально установлено, что ИМ образуются до начала электрокристаллизации индивидуальной фазы электроотрицательного металла R. Это можно увидеть, например, на рис. 1, где представлена вольтамперная кривая для расплава $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-NdF}_3$ из [7].

Циклическая вольтамперограмма системы $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{NdF}_3$ (соответственно $1.8 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) при 100 мВс^{-1} и $T = 800^\circ\text{C}$. Рабочий электрод – вольфрам, противоэлектрод – стеклоуглерод, электрод сравнения – платина.

На рис. 1 наблюдаются четыре пика восстановления (обозначены буквой “а”) и соответствующие им четыре пика последующего окисления (обозначены буквой “б”). Пики 2а и 1а при потенциалах -1.33 и -1.88 В авторы отнесли к восстановлению ионов Al(III) и Nd(III) до индивидуальных металлов Al и Nd . Два других пика 3а и 4а при -1.49 и -1.69 В связаны с образованием соединений Al_3Nd и AlNd_2 соответственно в результате *co-reduction* процесса.

Кроме того, что механизм, представленный уравнениями (1)–(3), противоречит многочисленным экспериментальным данным, он нарушает также закон термодинамики. Согласно ему, индивидуальная фаза электроотрицательного металла может появиться на катоде только после электрокристаллизации всех его ИМ. Так, равновесные потенциалы, например, металла Y в системе Y^{m+}/Y и в интерметаллиде $Y^{m+}/Y(\text{ИМ})$ можно выразить уравнениями (4) и (5) соответственно

$$E_{Y^{m+}/Y} = E_{Y^{m+}/Y}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{Y^{m+}}}{a_Y = 1}, \quad (4)$$

$$E_{Y^{m+}/Y(\text{ИМ})} = E_{Y^{m+}/Y}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{Y^{m+}}}{a_{Y(\text{in ИМ})}}. \quad (5)$$

Поскольку активная концентрация металла Y в ИМ меньше единицы, то $E(Y^{m+}/Y) < E(Y^{m+}/Y(\text{ИМ}))$. Поэтому кристаллизация его интерметаллических соединений должна происходить до начала появления на катоде индивидуальной фазы электроотрицательного металла Y . Кроме того, некоторые электроотрицательные металлы, являющиеся компонентами ИМ, например, Sm , не могут быть получены на катоде в расплавленных солевых средах из-за более раннего разложения соли-растворителя [36–41]. Однако, известны интерметаллиды самария с Al , Co , Cu , Zn , которые образуются на катоде в результате *co-reduction* процесса [3, 10, 11, 16, 17, 22]. Следовательно, на электроде не может протекать реакция (1), и соответственно исключается реакция (3). Тем не менее, авторы [3, 5–7, 17, 22, 35] суммировали три уравнения, и получили в результате уравнение (6):



По их мнению, оно иллюстрирует механизм синтеза ИМ при совместном восстановлении ионов на катоде в расплавленных солях. Однако, уравнение (6) не может представлять механизм процесса, так как оно формируется с учетом недействительных уравнений (1) и (3). Несмотря на это, уравнение (6) использовали для объяснения образования нескольких фаз ИМ на катоде в системах $\text{Al}-\text{Ce}$ и $\text{Al}-\text{Sm}$ [3] и $\text{Al}-\text{La}$ [6].

Другой механизм *co-reduction* процесса синтеза ИМ в расплавленных солях на катоде приведен в XXI в. в работах [9, 10, 13, 18]. Так в [10] он представлен следующими уравнениями (7)–(9):



Аналогичные уравнения и также без пояснений приведены в [13, 18], где показано образование пяти ИМ в системе $\text{Bi}-\text{Ce}$ и пяти в системе $\text{Sm}-\text{Cu}$. Однако эти уравнения нельзя рассматривать как механизм *co-reduction* процесса, так как на катоде долж-

ны восстанавливаться одновременно ионы обоих металлов, а не только одного из них. Таким образом, один из известных механизмов образования ИМ противоречит экспериментальным данным, и нарушает закон термодинамики, а другой не представляет собой *co-reduction* процесс. Несмотря на это, исследователи продолжают цитировать их в своих публикациях [13, 18, 42].

Целью настоящей работы является разработка и обоснование механизма синтеза ИМ при одновременном восстановлении ионов на катоде в расплавленных солевых средах. Она не содержит новых экспериментальных данных, в них нет необходимости, так как качественные и количественные характеристики процесса хорошо известны. Они представлены в многочисленных публикациях.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

В настоящей работе рассматриваются только те электрохимические стадии, в результате которых на катоде образуются твердые фазы. В некоторых случаях в солевом расплаве может изменяться степень окисления ионов. Однако, этот процесс не представляет интереса для настоящего исследования, поскольку не влияет на формирование ИМ. Обозначим компоненты ИМ как X и Y. Предполагается, что X является благородным (электроположительным), а Y – менее благородным (электроотрицательным) металлом. В расплавленных солях их катионы существуют в виде комплексных ионов. Однако, будем выражать их в уравнениях в виде простых катионы X^{n+} и Y^{m+} , что не влияет на механизм образования твердой фазы ИМ на катоде. Механизм *co-reduction* процесса рассмотрим для случаев нестационарного и стационарного режимов электролиза.

Нестационарный режим электролиза с линейной разверткой потенциала

Линейная развертка потенциала используется в циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Эти современные методы изучения электрохимических процессов использует большинство исследователей. Для них характерно изменение во времени потенциала катода, что сопровождается появлением и возрастанием тока.

Во время электролиза на индифферентном катоде первыми будут восстанавливаться ионы электроположительного металла X^{n+} согласно уравнению (10)



После того, как будет достигнуто значение предельного диффузионного тока ионов X^{n+} , на электроде на поверхности электроположительного металла X будут восстанавливаться одновременно ионы обоих компонентов ИМ. Благородный металл кристаллизуется с образованием индивидуальной фазы по уравнению (10). Его поверхность является активной подложкой для ионов Y^{m+} . Поэтому, электроотрицательный металл будет выделяться не в виде индивидуальной фазы, Y, а в виде сплава согласно уравнению (11)

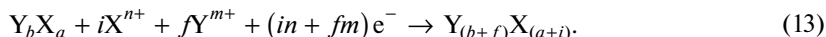


Образование соединения Y_bX_a энергетически более выгодно, чем выделение электроотрицательного компонента в виде индивидуальной фазы, поскольку сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. Соответственно, восстановление ионов Y^{m+} должно сопровождаться деполяризацией. Потенциал процесса смещается в положительную сторону, так как активная концентрация компонента Y в катодном осадке

оказывается меньше единицы. Из уравнений (4) и (5) следует, что величина деполяризации, ΔE , равна

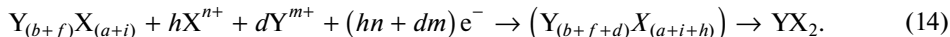
$$\Delta E = E_{Y^{m+}/Y(\text{in } YX)} - E_{Y^{m+}/Y} = \frac{RT}{mF} \ln \frac{1}{a_{Y(\text{in } YX)}}. \quad (12)$$

Первые кристаллы Y_bX_a не являются ИМ, так как молярное отношение Y/X значительно ниже его значения в составе интерметаллида. Они представляют собой гомогенный твердый раствор на основе металла X . Далее электродный процесс будет происходить на его поверхности. На ней будут одновременно восстанавливаться катионы обоих металлов с образованием твердой фазы иного состава, что показывает уравнение (13):



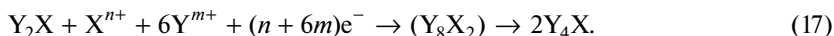
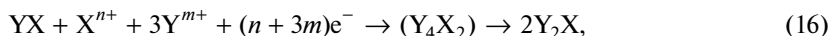
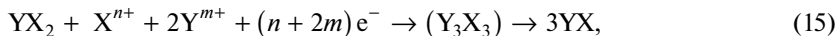
Поверхность Y_bX_a является активной подложкой для электроотрицательных ионов Y^{m+} , и они также восстанавливаются с деполяризацией. Катодный осадок $Y_{(b+f)}X_{(a+i)}$ также является гомогенным сплавом, в котором повышено молярное отношение металлов: $Y/X = (b+f)/(a+i) > b/a$.

Первые кристаллы ИМ появляются на электроде, когда отношение Y/X достигает минимального для данной системы значения. При этом, доля электроотрицательного металла в этой фазе будет минимальной, а величина деполяризации ΔE , реакции восстановления иона Y^{m+} является максимальной, что следует из уравнения (12). Например, при наличии в системе $X-Y$ четырех ИМ составов YX_2 , YX , Y_2X , и Y_4X на катоде сначала образуется фаза YX_2 с минимальным мольным отношением Y/X , равным 0.5. Процесс кристаллизации ее на поверхности гомогенного сплава можно описать уравнением (14):

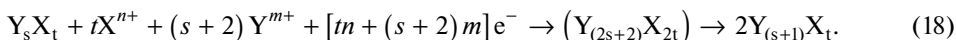


В этом случае $(b+f+d)/(a+i+h) = 0.5$. Равновесный потенциал образования ИМ можно рассчитать по уравнению (5). С этого момента и до окончания электролиза *co-reduction* процесс будет происходить на поверхности интерметаллидов.

По мере смещения электродного потенциала в катодную сторону в поверхностном слое осадка будут появляться другие фазы ИМ с более высокой долей электроотрицательного металла. Уравнения (15)–(17) иллюстрируют их образование в системе $X-Y$ при совместном восстановлении ионов металлов



Процесс кристаллизации новой фазы на поверхности предыдущей, например, состава Y_sX_t , можно описать общим уравнением (18)



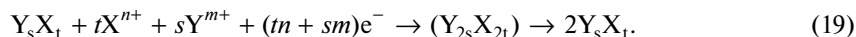
Когда потенциал электрода достигнет значения равновесного потенциала $E(Y^{m+}/Y)$ на электроде будет кристаллизоваться индивидуальная фаза электроотрицательного металла.

Таблица 1. Влияние продолжительности электролиза системы NaCl–Na₃AlF₆–Na₂MoO₄–SiO₂ на фазовый состав катодных осадков. $T = 1173 \text{ K}$, $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$ [30]

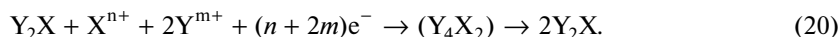
Состав расплава, мас. %	Состав катодных осадков					Примечание
	продолжительность электролиза, мин					
	10	20	30	45	60	
NaCl – 49, Na ₃ AlF ₆ – 49, Na ₂ MoO ₄ – 1, SiO ₂ – 1	Mo	Mo, Mo ₃ Si ₅	Mo ₃ Si ₅ MoSi ₂	MoSi ₂	MoSi ₂ Si	[30]
	Mo	MoSi _{1.25}	MoSi _{1.75}	MoSi ₂	MoSi ₃	Рассчитано автором
Мольное отношение Si/Mo	0	1.25	1.75	2.0	3.0	

Стационарный режим электролиза

Потенциостатический электролиз. Очевидно, что при фиксированном потенциале электрода на нем будет кристаллизоваться ИМ неизменного фазового состава. В общем виде процесс ее образования может быть представлен уравнением (19):



Например, в случае фазы состава Y_2X *co-reduction* процесс ее кристаллизации описывается уравнением



Гальваностатический электролиз. В гальваностатических условиях в отличие от потенциостатического режима не исключено изменение фазового состава катодного осадка в процессе электролиза. Он может содержать не один, а несколько интерметаллидов, которые кристаллизуются в разные промежутки времени.

ИМ при *co-reduction* процессе образуются в условиях, когда величина тока электролиза становится больше предельного диффузионного тока ионов электроположительного металла. С течением времени его значение будет уменьшаться из-за снижения концентрации ионов X^{n+} в расплаве. Будет возрастать доля тока, который расходуется на электрокристаллизацию электроотрицательного компонента ИМ. Соответственно, следует ожидать появление в катодном осадке ИМ с более высокой концентрацией электроотрицательного металла. Его образование на поверхности предыдущей фазы иллюстрирует уравнение (18).

В литературе имеются данные о присутствии нескольких фаз ИМ в катодных осадках [10, 15, 30]. Так, фазы разного состава содержали твердые осадки, полученные из расплава KCl–NaCl–HoCl₃ с добавками хлоридов никеля, кобальта или железа после одного часа гальваностатического электролиза [15]. В системе Ho–Ni установлены следующие три ИМ: HoNi₅, HoNi₃ и HoNi. В двух других системах, Ho–Co и Ho–Fe, были получены двухфазные катодные осадки. Они содержали ИМ Ho₂Co₁₇, HoCo₅ и HoFe₅, HoFe₂ соответственно [15]. Две фазы SmAl₄ и SmAl₃ были обнаружены в катодном продукте, полученном в расплаве LiCl–KCl–AlCl₃ (2.5 мас. %) – Sm₂O₃ (1.5 мас. %) после 2 ч гальваностатического электролиза током –40 мА [10]. Авторы работы [30] зафиксировали изменение фазового состава в процессе гальваностатического электролиза. Эти результаты представлены в табл. 1.

В таблицу [30] добавлена строка, в которой приведены значения мольного отношения электроотрицательного элемента к электроположительному – Si/Mo. Его рассчитывали путем деления суммы чисел атомов этих компонентов во всех фазах при фиксированной продолжительности электролиза. Осадки, которые были получены в тече-

ние 20, 30 и 60 мин, оказались двухфазными. В последнем из них можно было бы ожидать присутствие не двух, MoSi_2 и Si , а всех фаз ИМ, представленных в табл. 1. Это несоответствие можно объяснить тем, что исследователи анализировали, по-видимому, осадок без его разрушения. Поэтому зафиксированы только фазы, которые кристаллизуются последними. Они располагаются ближе к поверхности катодного осадка, и экранируют глубинные фазы Mo и Mo_3Si_5 . Вероятно, поэтому последние и не были обнаружены. Подтвердить или опровергнуть это предположение не представляется возможным, так как в публикации [30] не приводится методика анализа катодных осадков. Однако, однозначно установлено возрастание от нуля до трех мольного отношения Si/Mo с увеличением продолжительности электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что известные механизмы электролитического синтеза интерметаллических соединений с одновременным восстановлением ионов на катоде в расплавленных солевых средах являются ошибочными. Предложен, и обоснован механизм, устраняющий их недостатки. Установлено, что первые кристаллы ИМ появляются на поверхности гомогенного твердого раствора, который образуется на катоде после включения тока электролиза. Приведены электрохимические уравнения кристаллизации ИМ для случаев гальваностатического и потенциостатического режимов электролиза. Впервые объяснено наличие нескольких фаз одной бинарной системы ИМ в катодных осадках, полученных методом гальваностатического электролиза. Механизм применим также к *co-reduction* процессу кристаллизации соединений металлов с неметаллами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов // Успехи химии. 1995. **64**. С. 133–141.
2. Малышев В.В., Кушхов Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков // Журн. общей химии. 2004. **74**. С. 1233–1240.
3. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P. Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides: Application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes // Electrochim. Acta. 2009. **54**. P. 5300–5306.
4. Wang L., Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Tang S.L., Yuan L.Y., Su L.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical extraction of cerium from CeO_2 assisted by AlCl_3 in molten LiCl-KCl // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 385–391.
5. Su L.L., Liu K., Liu Y.L., Wan L., Yuan L.Y., Wan L., Li Z.J. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl-KCl salts // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 87–95.
6. Liu Y.L., Yuan L.Y., Ye G.A., and others. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in LiCl-KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 104–113.
7. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P. Study of neodymium extraction in molten fluorides by electrochemical co-reduction with aluminium // J. Nuclear Materials. 2008. **382**. P. 39–45.
8. Москвитин В.И., Махов С.В. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере // Цветные металлы. 1998. **7**. С. 43–46.
9. Castrillejo Y., Vega A., and others. Electrochemical formation of Sc-Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl-KCl . Determination of thermodynamic properties // Electrochim. Acta. 2014. **118**. P. 58–66.
10. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Hed H., and others. Electroextraction of samarium from Sm_2O_3 in chloride melts // Electrochim. Acta. 2014. **129**. P. 401–409.
11. Ji D.B., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical preparation of Al-Sm intermetallic compound whisker in LiCl-KCl eutectic melts // Electrochim. Acta. 2015. **165**. P. 211–220.
12. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // J. Electrochem. Soc. 1966. **113**. P. 60–66.
13. Kim B.K., Park B.G. Characterization of Ce-Bi the intermetallic compounds formation by electrolytic reduction in molten LiCl-KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2019. **295**. P. 270–277.
14. Wang L., Liu Y.L., Liu K., and others. Electrochemical extraction of cerium by forming Ce-Zn alloys in LiCl-KCl eutectic on W and liquid Zn electrodes // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. E179–E184.

15. Кушхов Х.Б., Карданов Р.А. Синтез функциональных материалов на основе гольмия и металлов триады железа из хлоридных расплавов // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. 5. № 31. С. 244–247.
16. Iida T., Nohira T., Ito Y. Electrochemical formation of Sm–Co alloys by co-deposition of Sm and Co in a molten LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ system // *Electrochim. Acta.* 2003. **48**. P. 2517–2521.
17. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., Y. Liang Y., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Co metal magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Co(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ melt // *Electrochim. Acta.* 2017. **249**. P. 278–289.
18. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Cu dendritic metal catalysts by co-reduction of Sm(III) and Cu(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–CuCl₂ melt // *J. Alloys and Compounds.* 2019. **772**. P. 978–987.
19. Liu Y.H., Zhou W., Tang H.B., Liu Z.R., and others. Diffusion coefficient of Ho³⁺ at liquid zinc electrode and co-reduction behaviors of Ho³⁺ and Zn²⁺ on W electrode in the LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta.* 2016. **211**. P. 313–321.
20. Tang H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Fabrication of Mg–Pr and Mg–Li–Pr alloys by electrochemical co-reduction from their molten chlorides // *Electrochim. Acta.* 2013. **107**. P. 209–215.
21. Li M., Wang J., Han W., Yang X., and others. Electrochemical formation and thermodynamic evaluation of Pr–Zn intermetallic compounds in LiCl–KCl eutectic melts // *Electrochim. Acta.* 2017. **228**. P. 299–307.
22. Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Ye G.A., and others. Electrochemical extraction of samarium from LiCl–KCl melt by forming Sm–Zn alloys // *Electrochim. Acta.* 2014. **120**. P. 369–378.
23. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // *J. Electrochem. Soc.* 1966. **113**. P. 60–66.
24. Yan Li.X., Zhang Y.D., and others. ZnCl₂ and liquid zinc assisted electrochemical extraction of thulium from LiCl–KCl melt // *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161**. D248–D255.
25. Makyta M., Matiasovsky K., and Taranenko V.I. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts. I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte // *Electrochim. Acta.* 1989. **34**. P. 861–866.
26. Taranenko V.I., Zarutski I.V., Shapoval V.I., Makyta M., Matiasovsky K. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts. II. Chloride-fluoride electrolytes // *Electrochim. Acta.* 1992. **37**. P. 263–268.
27. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Квашин В.А., Карданов А.Л. Электрохимический синтез твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и металлов триады железа // *Расплавы.* 2010. **4**. С. 35–46.
28. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Малышев В.В., и др. Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах. // *Теоретические основы химической технологии.* 1997. **31**. С. 286–295.
29. Кузнецов С.А., Девяткин С.В., Глаголевская А.Л., и др. Высокотемпературный синтез диборида гафния в солевых расплавах // *Расплавы.* 1992. № 2. С. 67–70.
30. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-A group metals // *J. Applied Electrochemistry.* 2002. **32**. P. 573–579.
31. Кушхов Х.Б., Шогенова Д.Л. Исследование совместного электровосстановления ионов иттрия и бора на серебряном и стеклоуглеродном электродах в расплавах KCl–NaCl, KCl–NaCl–CsCl // *Расплавы.* 2007. № 4. С. 47–54.
32. Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б. Электрохимический синтез боридов иттрия и двойных боридов иттрия с металлами триады железа // *Перспективные материалы.* 2010. **9**. С. 301–304.
33. Kushkhov Kh.B., Uzdanova A.S., Qahtan A.M.F., and others. Electrosynthesis of dysprosium borides in NaCl–KCl melt at 973 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 18–22.
34. Kushkhov Kh.B., Uzdanova A. S., Saleh M.M.A., Uzdanova L.A. Electrosynthesis of Gadolinium Borides in CsCl–KCl–NaCl Melt at 823 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 23–28.
35. Taxil P., Chamelot P., Massot L., Hamel C. Electrodeposition of alloys or compounds in molten salts and application // *J. Mining and Metallurgy.* 2003. **39**. № 1–2. P. 177–200.
36. Yasuda K., Kondo K., Kobayashi S., Nohira T. Selective formation of rare-earth–nickel alloys via electrochemical reactions in NaCl–KCl molten salt // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. D140–D145.
37. Cordoba G., Caravaca C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl + KCl // *J. Electroanalytical Chem.* 2004. **572**. P. 145–151.
38. Massot L., Chamelot P., Taxil P., Cathodic behavior of samarium(III) in LiF–CaF₂ media on molybdenum and nickel electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 551–5517.
39. Castrillejo Y., Fernandez P., Medina J. and others. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes // *Electrochim. Acta.* 2011. **56**. P. 8638–8644.
40. Straka M., Korenko M., Lisý F., Szatmáry L. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture // *J. Rare Earth.* 2011. **29**. P. 798–803.

41. Castrillejo Y., de la Fuente C., Vega M., and others. Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium(III) in two molten chlorides with different acidity properties: The eutectic LiCl–KCl and the equimolar CaCl₂–NaCl melt // *Electrochim. Acta*. 2013. **97**. P. 120–131.
42. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Жаникаева З.А., Мукожаева Р.А. Электрохимический синтез магнитных материалов на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Материалы конференции*. 2020. С. 399–402.

ON THE MECHANISM OF INTERMETALLIC FORMATION DURING CATHODIC CO-REDUCTION OF IONS IN MOLTEN SALTS

V. E. Krotov¹, Yu. P. Zaikov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Two mechanisms of electrolytic synthesis of intermetallic (IMs) during the simultaneous reduction (co-reduction) of their ions at the cathode in salt melts are known. And both are wrong. One of them is in contradiction with the experimental data. He violates also the thermodynamics law. Another does not represent a co-reduction process, since the ions of both metals must be simultaneously reduced at the cathode and not just one some of them. The present work does not contain new experimental data, she is purely theoretical. The mechanism of the co-reduction process is proposed and thermodynamically substantiated. It is shown for the first time that the first IM crystals appear not on the surface of an electropositive metal. They appear on the surface of a binary homogeneous solid solution consisting of IM components and which is formed at the initial moment of electrolysis. It has been shown and reconfirmed thermodynamically that electronegative metal ions are reduced with depolarization. For the first time, the electrochemical equations for the crystallization of a phase of constant composition during long-term electrolysis, as well electrochemical equations as for crystallization of other intermetallic phases on the surface of the previous ones are presented. The presence of several IM phases in the cathode deposits obtained during long-term electrolysis under galvanostatic conditions is explained for the first time. The IMs electrocrystallization mechanism is examined for the cases of galvanostatic and potentiostatic electrolysis modes, as well as for cyclic and square wave voltammetry. It is also applicable to the co-reduction process of crystallization of metal compounds with non-metals.

Keywords: intermetallic compounds, formation mechanism, electrolysis, co-reduction of ions, molten salt, electrochemical reactions

REFERENCES

1. Shapoval V.I., Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov H.B. Sovremennyye problemy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza soyedineniy perekhodnykh metallov [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of transition metal compounds] // *Uspekhi khimii*. 1995. **64**. P. 133–141. [In Russian].
2. Malyshev V.V., Kushkhov H.B. Uspekhi vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh na rubezhe vekov [Advances in high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts at the turn of the century] // *Zhurnal obshchey khimii*. 1995. **64**. P. 133–141. [In Russian].
3. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P. Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides: Application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes // *Electrochim. Acta*. 2009. **54**. P. 5300–5306.
4. Wang L., Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Tang S.L., Yuan L.Y., Su L.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical extraction of cerium from CeO₂ assisted by AlCl₃ in molten LiCl–KCl // *Electrochim. Acta*. 2014. **147**. P. 385–391.
5. Su L.L., Liu K., Liu Y.L., Wan L., Yuan L.Y., Wan L., Li Z.J. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // *Electrochim. Acta*. 2014. **147**. P. 87–95.
6. Liu Y.L., Yuan L.Y., Ye G.A., and others. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2014. **147**. P. 104–113.
7. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Study of neodymium extraction in molten fluorides by electrochemical co-reduction with aluminium // *J. Nuclear Materials*. 2008. **382**. P. 39–45.

8. O vozmozhnosti polucheniya alyuminiyevy-skandiyevoy ligatury v alyuminiyevom elektrolizere [On the possibility of obtaining aluminum-scandium ligature in an aluminum electrolyzer] // Tsvetnyye metall. 1998. 7. P. 43–46. [In Russian].
9. Castrillejo Y., Vega A., and others. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties // Electrochim. Acta. 2014. **118**. P. 58–66.
10. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Hed H., and others. Electroextraction of samarium from Sm_2O_3 in chloride melts // Electrochim. Acta. 2014. **129**. P. 401–409.
11. Ji D.B., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical preparation of Al–Sm intermetallic compound whisker in LiCl–KCl eutectic melts // Electrochim. Acta. 2015. **165**. P. 211–220.
12. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // J. Electrochem. Soc. 1966. **113**. P. 60–66.
13. Kim B.K., Park B.G. Characterization of Ce–Bi the intermetallic compounds formation by electrolytic reduction in molten LiCl–KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2019. **295**. P. 270–277.
14. Wang L., Liu Y.L., Liu K., and others. Electrochemical extraction of cerium by forming Ce–Zn alloys in LiCl–KCl eutectic on W and liquid Zn electrodes // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. E179–E184.
15. Kushkhov Kh.B., Kardanov R.A. Sintez funktsional'nykh materialov na osnove gol'miya i metallov triady zheleza iz khloridnykh rasplavov [Synthesis of functional materials based on holmium and iron triad metals from chloride melts] // Tr. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedeniye. 2015. 5. № 31. P. 244–247. [In Russian].
16. Iida T., Nohira T., Ito Y. Electrochemical formation of Sm–Co alloys by co-deposition of Sm and Co in a molten LiCl–KCl– SmCl_3 – CoCl_2 system // Electrochim. Acta. 2003. **48**. P. 2517–2521.
17. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., Y. Liang Y., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Co metal magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Co(II) in LiCl–KCl– SmCl_3 – CoCl_2 melt // Electrochim. Acta. 2017. **249**. P. 278–289.
18. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Cu dendritic metal catalysts by co-reduction of Sm(III) and Cu(II) in LiCl–KCl– SmCl_3 – CuCl_2 melt // J. Alloys and Compounds. 2019. **772**. P. 978–987.
19. Liu Y.H., Zhou W., Tang H.B., Liu Z.R., and others. 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 // Electrochim. Acta. 2016. **211**. P. 313–321.
20. Tang H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Fabrication of Mg–Pr and Mg–Li–Pr alloys by electrochemical co-reduction from their molten chlorides // Electrochim. Acta. 2013. **107**. P. 209–215.
21. Li M., Wang J., Han W., Yang X., and others. Electrochemical formation and thermodynamic evaluation of Pr–Zn intermetallic compounds in LiCl–KCl eutectic melts // Electrochim. Acta. 2017. **228**. P. 299–307.
22. Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Ye G.A., and others. Electrochemical extraction of samarium from LiCl–KCl melt by forming Sm–Zn alloys // Electrochim. Acta. 2014. **120**. P. 369–378.
23. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // J. Electrochem. Soc. 1966. **113**. P. 60–66.
24. Yan Li.X., Zhang Y.D., and others. ZnCl_2 and liquid zinc assisted electrochemical extraction of thulium from LiCl–KCl melt // J. Electrochem. Soc. 2014. **161**. D248–D255.
25. Makyta M., Matiasovsky K., and Taranenko V.I. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts. I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte // Electrochim. Acta. 1989. **34**. P. 861–866.
26. Taranenko V.I., Zarutski I.V., Shapoval V.I., Makyta M., Matiasovsky K. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts. II. Chloride-fluoride electrolytes // Electrochim. Acta. 1992. **37**. P. 263–268.
27. Kushkhov Kh.B., Adamokova M.N., Kvashin V.A., Kardanov A.L. Elektrokhimicheskiy sintez tverdosplavnykh kompozitsiy na osnove karbida vol'frama i metallov triady zheleza [Electrochemical synthesis of hard alloy compositions based on tungsten carbide and iron triad metals] // Rasplavy. 2010. 4. P. 35–46. [In Russian].
28. Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B., Malyshev V.V. Teoreticheskiye osnovy tekhnologii vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations of technologies for high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts] // Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii. 1997. **31**. P. 286–295. [In Russian].
29. Kuznetsov S.A., Devyatkin S.V., Glagolevskaya A.L. Vysokotemperaturnyy sintez diborida gafniya v solevykh rasplavakh [High-temperature synthesis of hafnium diboride in salt melts] // Rasplavy. 1992. № 2. P. 67–70. [In Russian].
30. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI–A group metals // J. Applied Electrochemistry. 2002. **32**. P. 573–579.
31. Kushkhov Kh.B., Shogenova D.L. Issledovaniye sovместnogo elektrovosstanovleniya ionov itriiya i bora na serebryanom i stekloglerodnom elektrodakh v rasplavakh KCl–NaCl, KCl–NaCl–CsCl

- [Study of joint electroreduction of yttrium and boron ions on silver and glassy carbon electrodes in KCl–NaCl, KCl–NaCl–CsCl melts] // *Raspilavay.* 2007. № 4. P. 47–54. [In Russian].
32. Shogenova D.L., Kushkhov Kh.B. Elektrokhimicheskiy sintez boridov ittriya i dvoynnykh boridov ittriya s metallami triady zheleza [Electrochemical synthesis of yttrium borides and double yttrium borides with iron triad metals] // *Perspektivnyye materialy.* 2010. **9**. P. 301–304. [In Russian].
 33. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Qahtan A.M.F., and others. Electrosynthesis of dysprosium borides in NaCl–KCl melt at 973 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 18–22.
 34. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A. S., Saleh M.M.A., Uzdenova L.A. Electrosynthesis of Gadolinium Borides in CsCl–KCl–NaCl Melt at 823 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 23–28.
 35. Taxil P., Chamelot P., Massot L., Hamel C. Electrodeposition of alloys or compounds in molten salts and application // *J. Mining and Metallurgy.* 2003. **39**. № 1–2. P. 177–200.
 36. Yasuda K., Kondo K., Kobayashi S., Nohira T. Selective formation of rare-earth–nickel alloys via electrochemical reactions in NaCl–KCl molten salt // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. D140–D145.
 37. Cordoba G., Caravaca C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl + KCl // *J. Electroanalytical Chem.* 2004. **572**. P. 145–151.
 38. Massot L., Chamelot P., Taxil P. Cathodic behavior of samarium(III) in LiF–CaF₂ media on molybdenum and nickel electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 551–5517.
 39. Castrillejo Y., Fernandez P., Medina J. and others. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes // *Electrochim. Acta.* 2011. **56**. P. 8638–8644.
 40. Straka M., Korenko M., Lisý F., Szatmáry L. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture // *J. Rare Earth.* 2011. **29**. P. 798–803.
 41. Castrillejo Y., de la Fuente C., Vega M., and others. Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium(III) in two molten chlorides with different acidity properties: The eutectic LiCl–KCl and the equimolar CaCl₂–NaCl melt // *Electrochim. Acta.* 2013. **97**. P. 120–131.
 42. Kushkhov Kh.B., Tlenkópachev M.R., Zhanikaeva Z.A., Mukozhaeva R.A. Elektrokhimicheskiy sintez magnitnykh materialov na osnove redkozemel'nykh metallov v ionnykh rasplavakh [Electrochemical synthesis of magnetic materials based on rare earth metals in ionic melts] // *Fizicheskaya khimiya i elektrokhiimiya rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov: Materialy konferentsii.* 2020. P. 399–402. [In Russian].