



Выводы. При помощи нового устройства апробирована методика определения текущего содержания, а также скорости растворения глинозема в криолит-глиноземном расплаве в лабораторном электролизере. Показано, что в расплаве NaF-AlF_3 -(5 мас.%) CaF_2 с мольным отношением $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 2.1$ мол/мол при 995 °С и содержании глинозема (Al_2O_3) от 0.69 до 4.51 мас.% скорость растворения глинозема достигает 0.62 моль/с.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № ЭБ 05.604.21.0239, IN RFMEFI60419X0239).

Список литературы

1. *Frazer E.J., Thonstad J.* Met. & Mat. Trans. B 41 (2010) 543-548.
2. *Welch B.J., Kuschel G.I.* JOM 2007(5) (2007) 50-54.
3. *Gupta A., Basu B.* Trans. Indian Inst. Metals 72 (2019) 2135-2150
4. *Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Padamata S.K., Yushkova O.V.* Ceramics Int. 46 (2020) 11539-11548.
5. *Rudenko A.V., Tkacheva O.Y., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaikov Y.P.* Rus. J. Electrochem. 54 (2018) 683-689.

УДК 541.135

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

А.В. Новоселова*, В.В. Смоленский, А.Л. Бове

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: alena_novoselova@list.ru*

В последние годы открыта новая область использования расплавленных солей – их возможное применение для процессов пирохимической очистки основных компонентов ядерного топлива (U, Pu) от продуктов деления. Она связана с прогрессом в оценке новых концепций трансмутации продуктов деления в инновационных топливных циклах. Для оценки возможности пирохимического разделения компонентов топлива разработан ряд процессов извлечения минорных актинидов из отработавшего ядерного топлива и высокоактивных жидких отходов. Церий представляет большой интерес для исследователей в связи с тем, что по ряду химических и электрохимических свойств он близок к плутонию и, кроме того, является одним из основных продуктов деления [1, 2].



В литературе имеется ограниченная информация об электрохимическом поведении соединений церия в расплавленных солях, причем нет единого мнения о механизме его катодного восстановления [3, 4].

Целью работы является изучение механизма электрохимического восстановления ионов церия(III) в расплаве 3LiCl–2KCl эвтектического состава и расчет термодинамических характеристик данного процесса.

Циклические вольтамперограммы расплава 3LiCl–2KCl–CeCl₃ при 773 К, снятые на молибденовом инертном электроде при разных скоростях сканирования, приведены на рисунке (кривые 1–4). На вольтамперограмме фиксируется один катодный пик тока при потенциале –3.18 В и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале –3.11 В относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика тока восстановления ионов Ce³⁺ до металлического Се смещается в отрицательную сторону с увеличением скорости сканирования. В тоже время катодный пик тока прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов. Согласно теории циклической вольтамперометрии [5, 6] процесс восстановления ионов церия(III) до металла протекает в одну стадию, которая необратима и контролируется скоростью переноса заряда:



Величину коэффициента переноса (α) для электрохимической реакции (1) рассчитывали по уравнению (2):

$$E_p - E_{p/2} = 1.857(RT/anF) \quad (2)$$

Результаты расчетов представлены в таблице. Видно, что увеличение скорости сканирования приводит к закономерному уменьшению коэффициента переноса, т.е. увеличению необратимости катодного процесса.

Таблица. Величины α и αn , рассчитанные по уравнению (2), для реакции катодного восстановления ионов Се(III) при 773 К.

v , В/с	E_p , В	$E_{p/2}$, В	α	αn
0.075	–3.177	–3.134	0.96	2.87
0.1	–3.184	–3.140	0.94	2.81
0.2	–3.190	–3.143	0.88	2.63
0.3	–3.196	–3.145	0.81	2.42
0.5	–3.207	–3.152	0.75	2.25

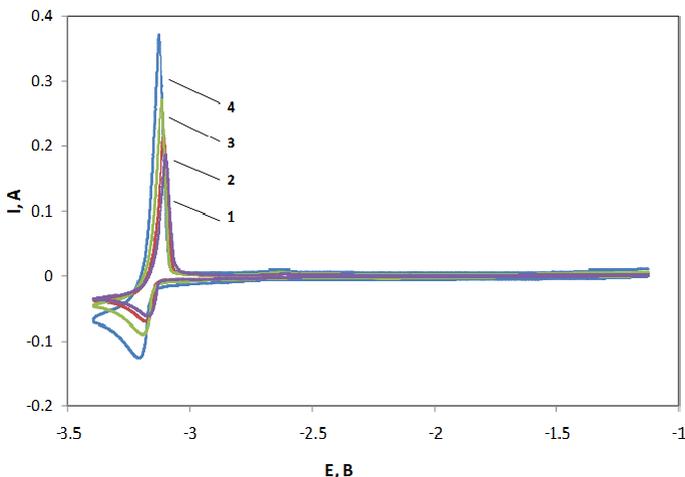


Рисунок. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-CeCl_3 (2.88 мас.%), полученные при температуре 773 К на Мо электроде ($S = 0.36 \text{ см}^2$) при разных скоростях сканирования, В/с: 1 – 0.075; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5.

Определение условного стандартного потенциала пары Ce^{3+}/Ce при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе. Для расчета условного стандартного потенциала использовали уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}}^* = E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{CeCl}_3} \quad (3)$$

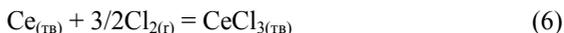
Экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейным уравнением (4), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E_{\text{Ce(III)/Ce}}^* = -(3.455 \pm 0.010) + (6.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.009, \dots \text{В} \quad (4)$$

Изменение условной стандартной энергии Гиббса ΔG^* (CeCl_3) определяли по выражению (5):

$$\Delta G_{\text{CeCl}_3}^* = nFE_{\text{Ce(III)/Ce}}^* \quad (5)$$

Поскольку известна зависимость условного стандартного потенциала ($E^* \text{ Ce(III)/Ce}$) от температуры, представляется возможным определить энтальпию ($\Delta H^* \text{ CeCl}_3$) и энтропию ($\Delta S^* \text{ CeCl}_3$) исследуемой реакции (6) с использованием выражения (7):





$$\Delta G_{\text{CeCl}_3}^* = \Delta H_{\text{CeCl}_3}^* - T\Delta S_{\text{CeCl}_3}^* \quad (7)$$

$$\Delta G_{\text{CeCl}_3}^* = -1000.2 + 0.166 \cdot T \pm 1.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (8)$$

Таким образом, проведенные исследования показали, что реакция катодного восстановления ионов церия(III) до металла является необратимой, протекает в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда.

Список литературы

1. *Osipenko A., Mayershin A., Smolenski V., Novoselova A., Kormilitsyn M.* Chapter in book: «Recent Trend in Electrochemical Science and Technology». London: InTech, 2012. P. 11-30.
2. *Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R.* The chemistry of the actinide elements. London, N. Y.: Chapman and Hall, 1986.
3. *Castrillejo Y., Bermejo M.R., Pardo R., Martinez A.M.* // J. Electroanal. Chem. 2002. V. 522. P. 124-140.
4. *Kim S.-H., Paek S., Kim T.-J., Park D.Y., Ahn Do-Hee* // Electrochim. Acta. 2012. V. 85. P. 332-335.
5. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N. Y.: John Wiley & Sons, 1980.

УДК 544.6.018.462:539.183.2:543.25

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ НАТРИЙ-ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{30-\delta}$

М.И. Пантюхина^{1,2*}, П.Ю. Шевелин¹, О.И. Гырдасова³, О.А. Неволлина²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: marpantuyuhina@yandex.ru

Создание полностью твердофазных литиевых источников тока с твердым электролитом (ТЭЛ) до сих пор остается актуальной проблемой. Эта задача в настоящее время становится важной в связи с потребностью в таких устройствах в области спецтехники, электротранспорта, систем хранения энергии и т.д. Помимо высокой практической емкости в мате-