

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Dy(III) В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ 3LiCl-2KCl

А.В. Новоселова^{1,2*}, В.В. Смоленский^{1,2}, А.Л. Бове^{1,2}, Т.А. Сорокина²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

*e-mail: alena_novoselova@list.ru

Электрохимические процессы получения металлов (электролиз, электрорафинирование и гальванопластика) в солевых расплавах имеют ряд преимуществ по сравнению с водными средами. К ним можно отнести более низкое потребление энергии, высокую скорость осаждения и хорошее качество осадка. Кроме того, только четверть металлов из Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева может быть получена из водных растворов в виде металлов или их сплавов. Электроосаждение из расплавленных солей является специфическим способом получения тугоплавких металлов, актинидов и редкоземельных элементов. Имеющиеся знания в области высокотемпературной электрохимии позволяют подобрать солевые растворители с оптимальным набором физико-химических свойств, необходимых для решения конкретных задач.

Кроме того, солевые расплавы привлекают все большее внимание из-за возможности их использования при переработке высокооблученного ядерного топлива с малым временем выдержки. Это связано с увеличением эффективности разделения основных компонентов топлива от продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами. Для решения данной задачи очень важно знать электрохимические и термодинамические свойства актинидов и лантаноидов.

Цель настоящих исследований состояла в изучении механизма реакции катодного восстановления ионов диспрозия (III) в расплавленной эвтектике 3LiCl-2KCl.

Для работы использовали хлориды лития (Sigma-Aldrich >99,95%) и калия (квалификации ХЧ). Хлорид лития применяли без предварительной очистки. Хлорид калия длительное время сушили под вакуумом при медленном подъеме температуры, затем плавил в атмосфере инертного газа и далее подвергали очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Расчетные навески безводного хлорида диспрозия (Sigma-Aldrich >99,99%) вводили в расплав во время опыта.

Эксперименты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью потенциостата – гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 в интервале температур 723–823 К относительно хлорного электрода сравнения.

Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV.

Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-DyCl_3 , полученные на молибденовом инертном электроде при 733 К, представлены на рисунке 1. В исследуемом “электрохимическом окне” фиксируются один катодный и один анодный пики тока относительно хлорного электрода сравнения.

Установлено, что катодный потенциал пика тока смещается в область более электроотрицательных величин с увеличением скорости сканирования, а при этом ток пика – прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов.

Согласно теории линейной вольтамперометрии электродный процесс восстановления ионов Dy(III) до металла протекает в одну стадию, является необратимым и контролируется скоростью переноса заряда:

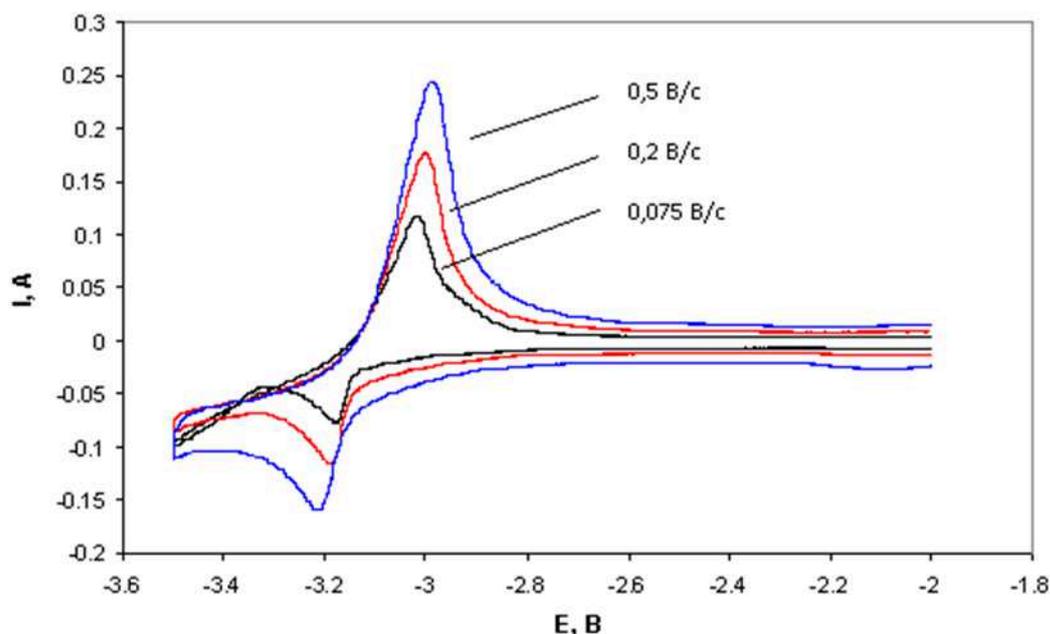


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в расплаве 3LiCl-2KCl-DyCl_3 при разных скоростях сканирования. $T = 733 \text{ K}$. $S(\text{Mo}) = 0,27 \text{ cm}^2$. $C(\text{DyCl}_3) = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$.

Расчет коэффициентов диффузии ионов DyCl_6^{3-} осуществляли по уравнению (2), справедливому для случая необратимого процесса:

$$I_p = 0,496nFSC_0 \left(\frac{\alpha n F D v}{RT} \right)^{1/2} \quad (2)$$

где I_p – ток пика, А; n – число электронов электродной реакции; F – постоянная Фарадея, 96485,33 Кл/моль·К; S – площадь рабочего электрода, cm^2 ; C_0 – концентрация ионов диспрозия, моль/ cm^3 ; α – число переноса; D – коэффициент диффузии, $\text{cm}^2/\text{с}$; v – скорость сканирования, В/с; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Коэффициент диффузии ионов DyCl_2^{3-} в эвтектическом расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при температуре 733 К равен $1,54 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Изменение условных стандартных электродных потенциалов (E^*) пары Dy(III)/Dy в зависимости от температуры определяли, используя метод хронопотенциометрии при нулевом токе. Полученная хронопотенциограмма расплава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ представлена на рисунке 2. Температурная зависимость E^* аппроксимируется следующим выражением:

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -3,480 + 7,9 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003, \text{ В} \quad (3)$$

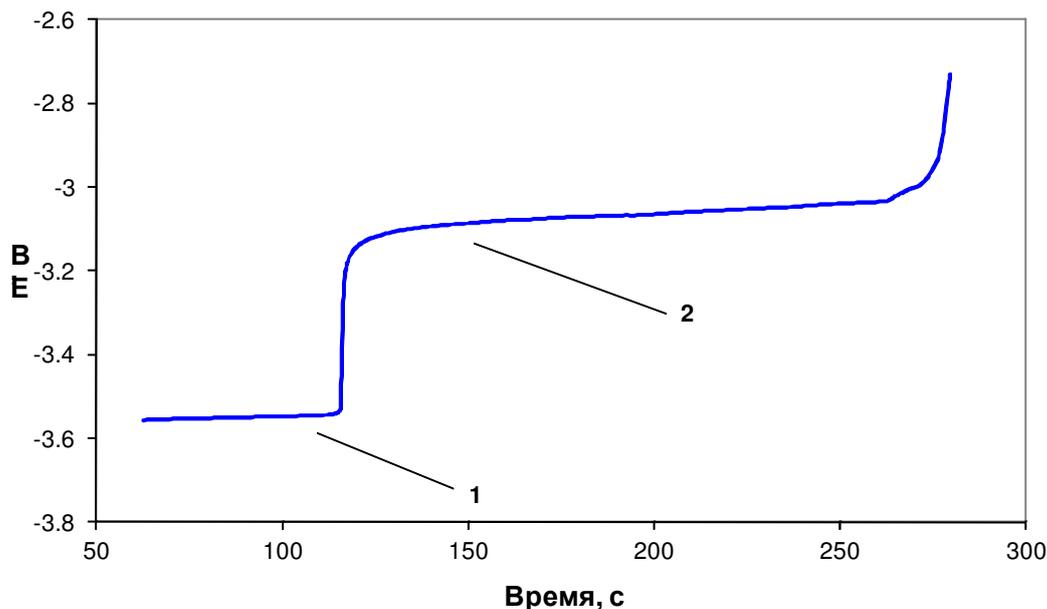


Рисунок 2. Зависимость потенциал – время, полученная после кратковременной поляризации молибденового катода в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ при температуре 733 К. $S(\text{Mo}) = 0,43 \text{ см}^2$. $C(\text{DyCl}_3) = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$. Потенциал поляризации – -3,9 В. Время поляризации – 60 с. 1 – Потенциал пары Li^+/Li ; 2 – Потенциал пары Dy^{3+}/Dy .

Изменение условной стандартной энергии Гиббса реакции образования DyCl_3 из элементов в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ рассчитывали по уравнению (4):

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = nFE^*, \text{ В} \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = \Delta H^* - T\Delta S^*, \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = -1007,5 + 228,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \pm 2,7, \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

Коэффициент активности трихлорида диспрозия в расплавленной эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ определяли по выражению (7):

$$\lg \gamma_{\text{DyCl}_3} = \frac{\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* - \Delta G_{\text{DyCl}_3}^0}{2,303RT} \quad (7)$$

$$\lg \gamma_{\text{DyCl}_3} = -0,87 - 1861/T \pm 0,02 \quad (8)$$