

ПОВЕДЕНИЕ ТЕЛЛУРА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

© В. А. Лебедев, А. В. Бабин, А. Ю. Николаев, А. В. Лукинских *

Ф. Ф. Мухмадеев, В. А. Шунин, А. Б. Лебедь **, 2013

* ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, v.a.lebedev@ustu.ru

** ОАО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

Исследование электрохимического поведения в солевых расплавах теллура осложнено наличием у него многочисленных галогенидных и оксигалогенидных соединений, обладающих низкими температурами кипения и высокой упругостью паров. Например, давление паров TeCl_4 над жидким теллуrom при 800 К составляет 7,98 атм., при 1000 К достигает 67,4 атм. Поэтому первые работы по электрохимии теллура выполнены в легкоплавких хлоралюминатных расплавах. Методом циклической вольтамперометрии показано, что при 423 К разряд ионов Te^{4+} происходит в две стадии: $\text{Te}^{4+} + 2e = \text{Te}^{2+} + 2e = \text{Te}$ при потенциалах относительно алюминиевого электрода сравнения в районе 1,4 и 0,8 В соответственно. После электролиза выделившийся металл быстро растворялся [1].

В своих исследованиях в качестве солевого растворителя мы выбрали эвтектику CsCl-KCl-NaCl (0,455-0,245-0,300) с температурой плавления 753 К. За счет комплексообразования активность TeCl_4 в этом расплаве существенно понижена ($\gamma_{773\text{K}} = 2,1 \cdot 10^{-9}$, $\gamma_{873\text{K}} = 9,5 \cdot 10^{-8}$) [2]. Это позволяет свести к минимуму испарение TeCl_4 из расплава и стабилизировать состояние четырех зарядных ионов в электролите.

Измерения равновесных потенциалов теллура проводили в интервале температур 750–850 К в атмосфере очищенного аргона относительно серебряного либо свинцового электрода сравнения. Результаты пересчитывали на хлорный электрод. Концентрацию ионов теллура в электролите создавали анодным растворением металлического теллура.

Установлено, что валентное состояние образующихся ионов зависит от материала контейнера, температуры и концентрации теллура в расплаве. В стеклографитовом тигле растворение теллура идет по одноэлектронной схеме. Образующиеся ионы устойчиво сохраняются в расплаве до мольнодолевой концентрации теллура 0,001. Выше 0,002 практически все ионы в контактирующем с металлом расплаве находятся в четырехвалентном состоянии.

Наблюдаемое явление мы объясняем стадийным разрядом и быстрым отводом подвижных ионов Te^+ в объем электролита.

Стабильное существование их в расплаве связано с тем, что для реализации реакции диспропорционирования необходимо накопить необходимую концентрацию ионов Te^+ .

В керамическом тигле растворение теллура при низких плотностях тока происходит по двухэлектродной схеме, которая остается основной до

мольнодолевой концентраций теллура 0,02. Диспропорционирование ионов Te^+ по реакции $2\text{Te}^+ = \text{Te} + \text{Te}^{2+}$, по-видимому, облегчает цементирование образующегося теллура на керамической поверхности.

При более высоких плотностях тока растворение теллура осуществляется по 4-электродной схеме.

По результатам измерений рассчитаны температурные зависимости констант нестойкости комплексных соединений, а также стандартных и условных стандартных потенциалов систем Te^{4+}/Te , Te^{2+}/Te , Te^+/Te , $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{2+}$, $\text{Te}^{2+}/\text{Te}^+$ в различных используемых на практике хлоридных электролитах.

Введение в электролит ионов фтора приводит к усилению комплексообразования в системе. По зависимости потенциала от концентрации избыточных, не связанных в комплексные группировки, ионов фтора определены их состав (TeF_6^{2-}) и константа устойчивости ($3,5 \cdot 10^{13}$ при 788 К). Относительно небольшое его значение связано с тем, что образование TeF_6^{2-} происходит через разрушение прочных комплексов TeCl_6^{2-} .

Результаты изучения анодной поляризации теллура подтверждают выводы, сделанные при равновесных измерениях.

В стеклографитовом тигле растворение теллура происходит по одноэлектронной схеме во всем изученном интервале плотностей тока.

В керамическом тигле при 795 К растворение теллура идет по двухэлектронной схеме до плотности тока $0,06 \text{ А/см}^2$. При более высокой плотности тока и концентрации поляризация анода нарастает в связи с растворением теллура по 4-электронной схеме с образованием громоздких малоподвижных комплексных ионов.

По этой же причине небольшие значения имеют предельные диффузионные токи разряда ионов теллура на жидком теллуриновом катоде. При этом наблюдаемые величины коэффициентов массопереноса ($\frac{D}{\delta}$, см/с) близки к наблюдаемым при осаждении тория (IV) на жидких катодах из хлоридных расплавов.

Список литературы

1. Ebe H., Ueda M., Ohtsuka T. Electrodeposition of Sb, Bi, Te, and their alloys in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ molten salt // *Electrochimica Acta* 2007. № 53. P. 100–105.
2. Лебедев В. А. Взаимосвязь стандартных и условных стандартных потенциалов металлов в расплавленных галогенидах : доклады Академии наук. 1993, Т. 330, № 5. С. 586–589.