

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА ЛАНТАНОИДОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© А. В. Новоселова, В. В. Смоленский, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, A.Novoselova@ihthe.uran.ru

Концепция разделения и трансмутации (P&T) основана на возможности эффективного разделения лантаноидов и актинидов. Расплавленные солевые системы, в частности хлориды щелочных металлов, являются перспективными для этих целей. Для успешной реализации разделения необходимы фундаментальные знания электрохимических и термодинамических свойств лантаноидов и актинидов в солевых расплавах.

С этой целью были исследованы электрохимические и термодинамические свойства трихлоридов неодима, самария, европия, тулия и иттербия в расплавленных хлоридах щелочных металлов разного катионного состава в интервале температур 573–1173 К стационарными и нестационарными методами.

Стандартные (E°) и условные стандартные потенциалы (E^*) являются фундаментальными количественными характеристиками, которые позволяют рассчитать базовые термодинамические параметры окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием электроактивных частиц солевого расплава и получить точное представление об относительной устойчивости валентных состояний.

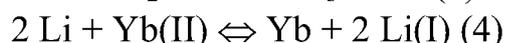
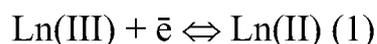
Для работы использовали хлориды натрия, калия и цезия квалификации х.ч. и хлорид лития (Sigma-Aldrich, >99,95 %), который применяли в дальнейшем без предварительной очистки. Реагенты NaCl, KCl и CsCl длительное время сушили под вакуумом при медленном подъеме температуры, затем плавил в атмосфере инертного газа и далее подвергали очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Для получения эвтектических смесей определенного состава исходные компоненты сплавляли в заданном соотношении.

Безводные трихлориды лантаноидов готовили хлорированием соответствующих кристаллогидратов при нагревании в парах тетрахлорида углерода, а также использовали безводный NdCl₃ фирмы Sigma-Aldrich без предварительной очистки.

Вольтамперометрические исследования проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке под атмосферой сухого аргона в широком диапазоне температур. В качестве рабочего электрода применяли молибденовую или вольфрамовую проволоку. Противозлектродом служил стержень из стеклоуглерода, а электродом сравнения – стандартный хлорный электрод. Опыты проводили в тигле из стеклоуглерода. Для анализа электрохимических процессов были использованы следующие методы: линейная, циклическая, квадратно-волновая, дифференциально-импульсная вольтамперометрия и потенциометрия

при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie) с программным обеспечением (версия 4.9).

Методом циклической вольтамперометрии было показано, что катодный процесс восстановления ионов трехзарядного лантаноида (Ln = Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) до металла протекает в две последовательные стадии (реакции 1 и 2), причем для ионов двухзарядного неодима фиксируется протекание реакции диспропорционирования (3) при температуре выше 798 К, а восстановление ионов двухзарядного иттербия до металла протекает по химической реакции (4):



Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Tm(III) и Yb(III) в расплавленных хлоридах щелочных металлов по уравнению Рэндлса – Шевчика для случая обратимого процесса и показано, что эмпирическая зависимость коэффициентов диффузии от обратной температуры описывается уравнением Аррениуса.

Определены значения условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^*$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) на индифферентных индикаторных электродах в расплавленных хлоридах щелочных металлов разного катионного состава потенциометрическим и вольтамперометрическим методом в широком интервале температур, которые описываются прямыми линиями.

На рис. 1 и в табл. 1 обобщены результаты исследований электрохимических и термодинамических свойств лантаноидов в расплаве CsCl при 973 К.

Таблица 1

Основные термодинамические характеристики реакции $\text{LnCl}_{2(\text{ж.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г.})} \rightleftharpoons \text{LnCl}_{3(\text{ж.})}$ (Ln = Nd, Eu, Sm, Tm, Yb) в расплаве CsCl при 973 К

| Термодинамические данные | Eu | Yb | Sm | Tm | Nd |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| E^* , В | - 1,054 | - 1,846 | - 2,167 | - 2,822 | - 3,183 |
| ΔG^* , кДж/моль | - 101,7 | - 178,2 | - 209,1 | - 272,3 | - 307,2 |
| ΔH^* , кДж/моль | - 170,2 | - 258,7 | - 284,0 | - 388,8 | - |
| ΔS^* , Дж/К моль | 64,1 | 82,8 | 77,0 | 119,7 | - |
| K^* | $2,89 \cdot 10^5$ | $3,80 \cdot 10^9$ | $1,69 \cdot 10^{11}$ | $4,40 \cdot 10^{14}$ | $3,24 \cdot 10^{16}$ |
| P_{Cl_2} , Па | $1,19 \cdot 10^{-11}$ | $6,92 \cdot 10^{-20}$ | $3,49 \cdot 10^{-23}$ | $7,05 \cdot 10^{-30}$ | $1,07 \cdot 10^{-33}$ |

Анализ результатов исследований, представленных в табл. 1, показывает, что устойчивость двухвалентных лантаноидов уменьшается в ряду $\text{EuCl}_2 > \text{YbCl}_2 > \text{SmCl}_2 > \text{TmCl}_2 > \text{NdCl}_2$, а трехвалентных лантаноидов – в ряду $\text{NdCl}_3 > \text{TmCl}_3 > \text{SmCl}_3 > \text{YbCl}_3 > \text{EuCl}_3$.

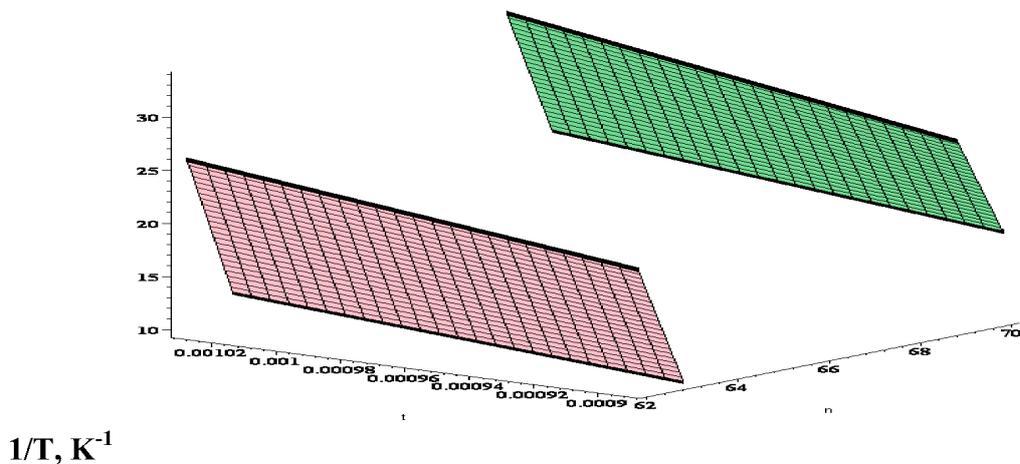


Рис. 1. Зависимость константы равновесия реакций $\text{Ln(III)} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ln(II)}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Tm, Yb}$) от обратной температуры и порядкового номера лантаноида в расплаве CsCl, построенная в формате 3D

Уравнения (5) и (6) позволяют рассчитать константы равновесия реакций $\text{Ln(III)} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ln(II)}$ в солевых расплавах. Как видно на рис. 1, полученные зависимости подтверждают гипотезу о периодичности изменения термодинамических свойств цериевой и иттриевой подгрупп лантаноидов.

$$\ln K^* = \frac{(887574 - 13762n)}{T} - 62,12 + 0,85n \quad (\text{Sm, Eu}) \quad (5)$$

$$\ln K^* = \frac{(1301552 - 18185n)}{T} - 487,74 + 6,86n \quad (\text{Tm, Yb}) \quad (6)$$

Таким образом, на основании результатов исследований окислительно-восстановительных реакций трихлоридов неодима, самария, европия, тулия и иттербия выявлены закономерные изменения электрохимических и термодинамических свойств растворов их соединений в солевых расплавах с изменением температуры и состава электролитов, которые могут быть использованы при разработке перспективной технологии пироэлектрохимической переработки отработавшего ядерного топлива как составной части замкнутого топливного цикла.