

О.В. Чернова, доц., канд. хим. наук;
 Д.А. Кондратьев, доц., канд. хим. наук;
 С.В. Жуковин, доц., канд. техн. наук
 (ВятГУ, г. Киров)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДА ГОЛЬМИЯ В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ NaCl-KCl

Практическое использование редкоземельных металлов (РЗМ) в настоящее время становится все более широким. Это объясняется их уникальными свойствами и способностью при введении даже в небольших количествах в другие металлы и сплавы придавать последним необходимые в современной технике и технологии свойства – жаропрочность, жаростойкость, коррозионную стойкость, высокую каталитическую активность. Для использования РЗМ в электрохимических технологиях необходимо всесторонне изучить процессы катодного восстановления ионов РЗМ в расплавленных солевых электролитах. В то же время эти вопросы для редкоземельных металлов в высокотемпературных условиях недостаточно изучены.

В настоящей работе для определения кинетических параметров катодного восстановления гольмия в эквимольном расплаве NaCl-KCl использовались методы хронопотенциометрии (ХП) и хроновольтамперометрии (ХВА). Схема установки, ячейка, подготовка солей описаны в работе [1]. В работе определены коэффициенты переноса, ток обмена в температурном интервале 1073-1173 К, концентрацию хлорида гольмия изменяли от 1 до 10 % масс.

В хронопотенциометрическом методе ток обмена, αz определяли по уравнению (1). В хроновольтамперометрическом методе αz рассчитывали по уравнениям (2).

$$\Delta E = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (1)$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha z F} \left(0,78 - \ln k_s + \ln \sqrt{D_{ox} \frac{\alpha z F V}{RT}} \right) \quad (2)$$

Значения токов обмена (i_0) представлены в таблице 2.

Известно [2], что гольмий в расплавленных галогенидах щелочных металлов образует комплекс HoCl_6^{3-} .

Таблица 1 – Значения i_0 , А/см² (метод ХП)

Т, К	Концентрация HoCl_3 , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11
1098	0,07	0,10	0,11	0,14	0,16
1123	0,09	0,14	0,16	0,17	0,19
1148	0,14	0,17	0,19	0,21	0,23
1173	0,15	0,20	0,21	0,22	0,25

Увеличение тока обмена с ростом температуры и концентрации хлорида гольмия можно объяснить тем, что с увеличением температуры и концентрации LnCl_6^{3-} становится более прочным.

Значения αz представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения αz

Т, К	Концентрация HoCl_3 , % масс.									
	1		3		5		7		10	
	ХП	ХВА	ХП	ХВА	ХП	ХВА	ХП	ХВА	ХП	ХВА
1073	0,590,58		0,55	0,54	0,500,48		0,53	0,54	0,51	0,54
1098	0,650,63		0,610,61		0,600,61		0,56	0,54	0,56	0,57
1123	0,670,64		0,62	0,61	0,600,61		0,57	0,55	0,56	0,57
1148	0,680,65		0,640,62		0,630,62		0,60	0,60	0,58	0,59
1173	0,710,68		0,65	0,63	0,640,63		0,61	0,63	0,60	0,60

Значения αz , полученные ХП и ХВА методами хорошо согласуются между собой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хранилов Ю.П., Самоделкина О.В., Жуковин С.В. Определенные коэффициенты диффузии на основе редкоземельных металлов в эквимольном расплаве NaCl-KCl хроновольтамперометрическим и хронопотенциометрическим методами. Деп. в ВИНТИ № 475-В2004, 24.03.04. – 52с.

2. Смирнов М.В., Чеботин В.Н. Активность ионов в расплавленных солях. // Труды института электрохимии УФАН СССР, 1970. Вып. 16. С. 3-16.