

**КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ LiF-CaF₂
С ДОБАВКАМИ AlF₃ И ScF₃**

Благодаря высокому напряжению разложения компонентов расплав LiF-CaF₂ является одним из перспективных электролитов для синтеза сплавов и селективного электроосаждения электроотрицательных элементов из числа редкоземельных металлов, лантанидов и актинидов [1-3]. При этом источниками вышеперечисленных элементов могут являться как соли, так и оксиды [3]. В настоящей работе получены новые экспериментальные данные относительно закономерностей катодного процесса в расплаве LiF-CaF₂ с добавками AlF₃ и ScF₃, которые могут быть полезны при определении параметров электрорафинирования алюминия и получения сплавов Al-Sc.

Методика измерений. Расплавы для проведения измерений готовили путем сплавления предварительно очищенных от примесей индивидуальных фторидов LiF, CaF₂, AlF₃ и ScF₃. Непосредственно перед измерениями в стеклоуглеродном тигле плавил смесь LiF-CaF₂, после чего в нее добавляли необходимое количество добавки AlF₃ или ScF₃. Электрохимические измерения проводили в атмосфере аргона при 800°C методом квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). В качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама, противоэлектродом служил графит. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно алюминиевого электрода [4]. Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (± 2 °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 приведены вольтамперные зависимости, иллюстрирующие параметры индивидуального электровосстановления ионов скандия и алюминия из расплавов LiF-CaF₂-ScF₃ и LiF-CaF₂-AlF₃. Восстановление ионов скандия и алюминия наблюдается при потенциалах отрицательнее -0.4 и 0 В относительно потенциала алюминиевого электрода, соответственно. Отрицательнее -0.6 В начинается процесс разложения LiF. Для расплава LiF-CaF₂-AlF₃ на полученных зависимостях также отмечается фоновый ток при потенциале положительнее 0 В, который обусловлен электровосстановлением ионов алюминия с

деполяризацией ввиду образования интерметаллидных соединений Al-W.

Повышение частоты реверса потенциала (скорости развертки потенциала) приводит к повышению суммарного токового сигнала, при этом потенциал пика не меняется. Такая ситуация характерна для электрохимически обратимых процессов, контролируемых доставкой электроактивных ионов к катоду.

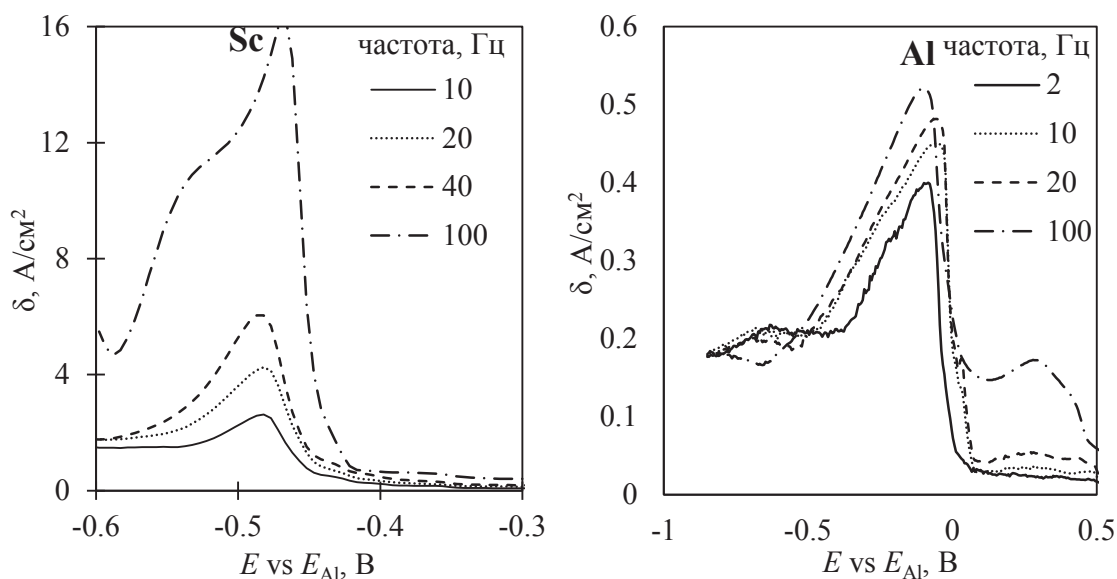


Рисунок 1 – Вольт-амперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на вольфраме в расплаве LiF-CaF₂ с добавками (мол.%) 1.90ScF₃ и 0.75AlF₃ при 800°C и разной частоте реверса потенциала

На рисунке 2 приведены вольтамперные зависимости, полученные на вольфрамовом электроде в расплаве LiF-CaF₂ с добавками по 0.73 мол.% AlF₃ и ScF₃ при температуре 800°C. На них можно зафиксировать четкий пик электровосстановления/окисления ионов алюминия Al при потенциале около -0.05 В, волну совместного электровосстановления/окисления ионов алюминия и скандия Al+Sc при потенциале - 0.45 В, пик электровосстановления/окисления ионов скандия Sc при потенциале - 0.55 В, а также волны, связанные с выделением лития Li, либо его сплава с алюминием и скандием в области потенциалов отрицательнее -0.7 В. Повышение частоты реверса потенциала приводит к росту суммарного токового сигнала, при этом потенциалов вышеуказанных пиков и волн не меняются.

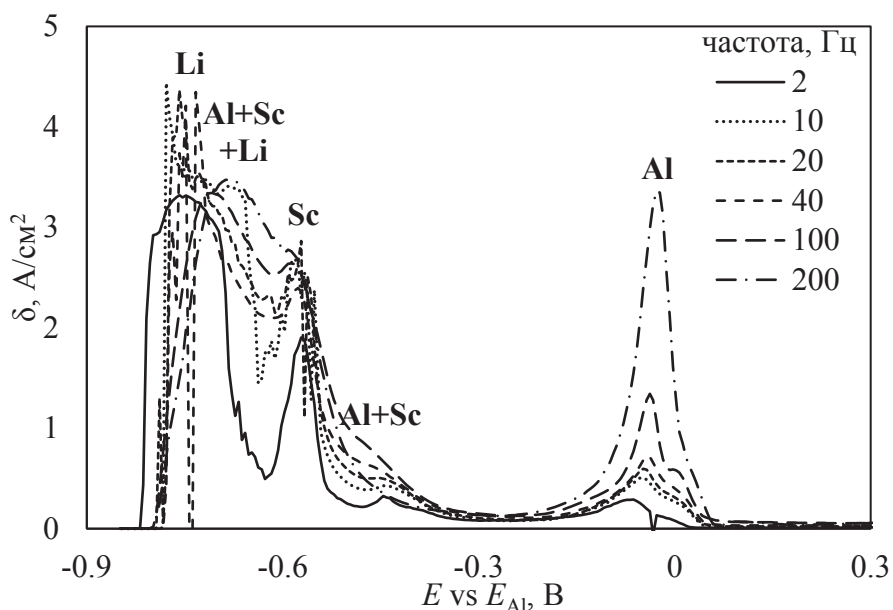


Рисунок 2 – Вольт-амперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на вольфраме в расплаве LiF-CaF₂ с 0.75 мол.% AlF₃ и 0.75 мол.% ScF₃ при 800°C и разной частоте реверса потенциала

Дальнейшая работа будет направлена на подтверждение сделанных предположений относительно катодных процессов в расплаве LiF-CaF₂-AlF₃-ScF₃ и уточнение возможности селективного электровосстановления алюминия в присутствии ионов электроотрицательного элемента.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kawaguchi, K. Electrochemical formation of Nd-Fe alloys in molten LiF-CaF₂-NdF₃ / K. Kawaguchi, T. Nohira // J. Electrochemical Society. – 2021. – V. 168. – P. 082503.
- 2 Claquesin, J. Electrochemical behavior of plutonium fluoride species in LiF-CaF₂ eutectic melt / J. Claquesin, O. Lemoine, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, G. Bourges // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 301. – P. 80-86.
- 3 Chen, Z. Electrochemical deposition of neodymium in LiF-CaF₂ from Nd₂O₃ assisted by AlF₃ / Z. Chen, Ch. She, H. Zheng, W. Huang, T. Zhu, F. Jiang, Y. Gong, Q. Li // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 261. – P. 289-295.
- 4 Суздальцев, А.В. Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700 - 960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 12. – С. 1264.