

УДК 541.135

А.В. Новоселова^{1,2}, В.В. Смоленский^{1,2}, А.А. Рыжов²

(¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ (III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Расплавленные соли являются перспективной средой в технологии получения высокочистых металлов, в частности редкоземельных, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств. В природе редкоземельные металлы (РЗМ) разделены на две группы: цериевая, включающая более легкие лантаноиды – от лантана до гадолиния, и иттриевая, состоящая из иттрия и остальных элементов группы. Расплавленные хлориды щелочных металлов и их смеси являются хорошими реакционными средами для селективного растворения или осаждения РЗМ. Они представляют собой ионные жидкости с дальнедействующим кулоновским взаимодействием частиц. Растворение многозарядных катионов в расплавленных хлоридных средах сопровождается образованием комплексных ионов различной конфигурации. Для разработки и совершенствования технологических операций электролитического получения и/или рафинирования лантаноидов необходимо иметь всесторонние сведения об электрохимических и термодинамических характеристиках солевых расплавов, содержащих редкоземельные элементы.

Электрохимическое поведение ионов Dy(III) до металла исследовали в расплавленных солевых смесях $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ и CsCl в интервале температур 723-1073 К в атмосфере инертного газа методами циклической, квадратно-волновой вольтамперометрии и потенциометрии при нулевом токе. Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

Циклические вольтамперограммы расплавленной смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ (1) и $\text{CsCl}-\text{DyCl}_3$ (2), полученные на молибденовом инертном электроде при 958 К, приведены на рис. 1. Они характеризуются одним катодным пиком восстановления и соответствующим ему анодным пиком окисления. Это указывает на то, что реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла

протекает в одну стадию с возможным участием трех электронов. Увеличение скорости сканирования приводило к смещению потенциала катодного пика тока в сторону более электроотрицательных значений. В то же время катодные пики токов были прямо пропорциональны корню квадратному от скорости развертки потенциала.

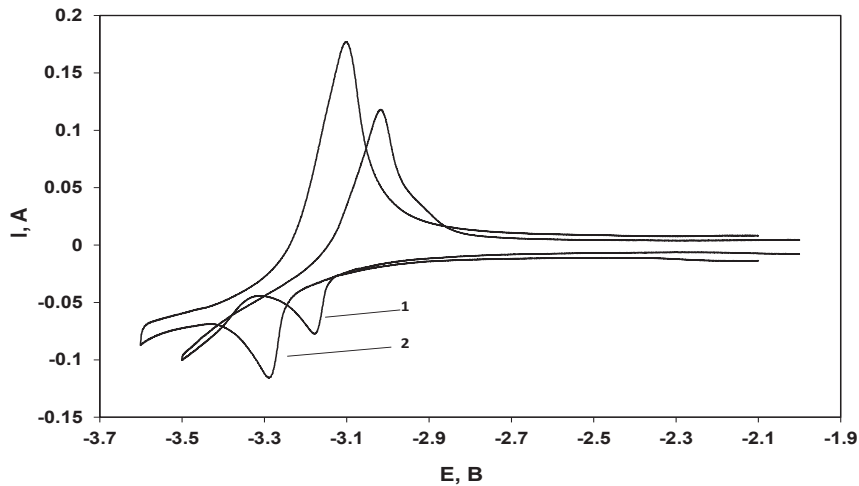


Рис 1. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-DyCl_3 (1) и CsCl-DyCl_3 (2), полученные на Mo электроде, при 958 К. $C(\text{DyCl}_3) = 2,13$ мас. % (3LiCl-2KCl), $C(\text{DyCl}_3) = 2,84$ мас. % (CsCl).

Для определения числа электронов электродной реакции был использован метод квадратно-волновой вольтамперометрии. Асимметричная катодная кривая гауссовой формы была получена в растворе NaCl-CsCl-DyCl_3 при 896 К, рис. 2. Число электронов электродной реакции рассчитывали по уравнению (1), измеряя ширину полувысоты пика восстановления в области изменения частоты 6–22 Гц. Рассчитанное число электронов (n) для реакции восстановления ионов Dy(III) до металла было равно $n = 2,95 \pm 0,05$, т.е. близко к трем. Аналогичные результаты были получены нами в других солях-растворителях.

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF}, \quad (1)$$

Согласно теории циклической вольтамперометрии процесс катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в хлоридных расплавах разного катионного состава протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда.



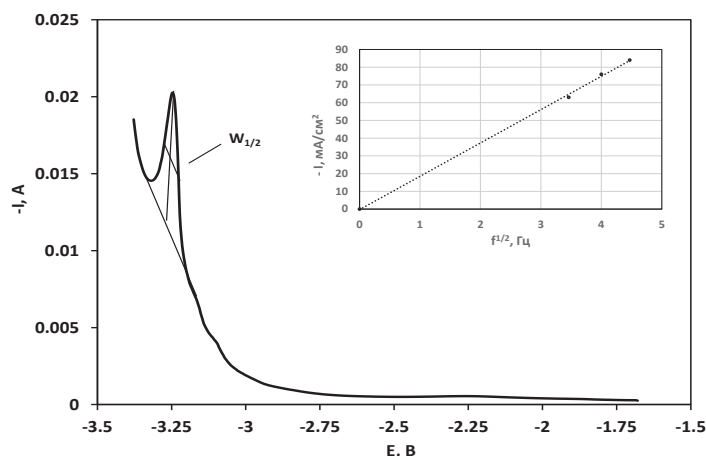


Рис 2. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава NaCl-CsCl-DyCl₃ при 895 К. С(DyCl₃) = 2,63 мас.%. Высота импульса – 25 мВ; шаг потенциала – 1 мВ; частота – 14 Гц. На вставке: Соотношение между пиком тока и корнем квадратным из частоты.

Коэффициенты диффузии комплексных ионов [DyCl₆]³⁻ в солевых расплавах определяли методом циклической вольтамперометрии по уравнению (3), справедливого для случая необратимой системы при использованных скоростях сканирования.

$$I_p = 0,496nFSC_0 \left(\frac{\alpha n F D v}{RT} \right) \quad (3)$$

Зависимости коэффициентов диффузии от температуры подчиняются закону Аррениуса и описываются следующими уравнениями:

$$\lg D = -2,35 - \frac{1790}{T} \pm 0,02 \quad (3\text{LiCl}-2\text{KCl}) \quad (4)$$

$$\lg D = -2,81 - \frac{1920}{T} \pm 0,02 \quad (\text{NaCl}-2\text{CsCl}) \quad (5)$$

$$\lg D = -3,15 - \frac{2010}{T} \pm 0,02 \quad (\text{CsCl}) \quad (6)$$

Коэффициенты диффузии ионов диспрозия (III) уменьшаются с возрастанием эффективного радиуса катионов щелочных металлов в ряду от Li⁺ к Cs⁺. Это происходит из-за увеличения прочности связи Dy-Cl в комплексном ионе [DyCl₆]³⁻ и уменьшения перескокового вклада в общий механизм диффузии. Повышение температуры приводило к закономерному возрастанию коэффициентов диффузии во всех солях-растворителях.

Измерения условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе, используя уравнение Нернста (7):

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}} = E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* + \frac{RT}{nF} \ln X_{\text{DyCl}_3} \quad (7)$$

Экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейными уравнениями с применением программного обеспечения Origin Pro версии 7.5:

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3,401 \pm 0,009) + (6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}T \pm 0,007 \text{ В} \quad (8)$$

(3LiCl-2KCl)

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3,827 \pm 0,005) + (6,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ В} \quad (9)$$

(NaCl-2CsCl)

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3,921 \pm 0,007) + (6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}T \pm 0,005 \text{ В} \quad (10)$$

(CsCl)

В таблице 1 обобщены электрохимические и термодинамические данные в расплавленных хлоридах щелочных металлов при разных температурах.

Таблица 1 – Условные стандартные потенциалы пары Dy(III)/Dy и основные термодинамические характеристики образования хлорида диспрозия в исследованных расплавах при разных температурах

Расплав	T, К	$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^*$, В	$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^*$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{DyCl}_3}^*$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*$, Дж/моль
3LiCl- 2KCl	723	-2,953	-854,8	-984,5	179
	773	-2,952	-845,8		
	823	-2,878	-833,3		
NaCl- 2CsCl	823	-3,164	-915,9	-1028,8	191
	873	-3,131	-906,4		
	923	-3,098	-896,8		
	973	-3,065	-887,3		
CsCl	973	-3,259	-943,6	-1073,2	197
	1023	-3,225	-933,7		
	1073	-3,191	-923,9		

Полученные результаты, представленные в таблице 1, указывают на то, что относительная устойчивость комплексных ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ увеличивается в ряду от LiCl к CsCl.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.