Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Физико-технологический институт Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

firof

# ТРОПИН Олег Алексеевич

# Образование соединений РЗЭ(II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Волкович Владимир Анатольевич

Екатеринбург – 2024

# Содержание

Введение
1 Поведение соединений редкоземельных элементов в низших степенях окисления в солевых
расплавах – литературный обзор 12
2 Материалы и методы исследования
2.1 Подготовка исходных солей
2.2 Приготовление солевых смесей, содержащих трихлориды РЗЭ25
2.3 Приготовление солевых смесей, содержащих дихлориды РЗЭ
2.4 Методика регистрации электронных спектров поглощения солевых расплавов, содержащих хлориды РЗЭ (Yb, Sm и Eu)
2.5 Методика изучения восстановления ионов РЗЭ(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов
2.6 Методика регистрации циклических вольтамперограмм
2.7 Методика проведения поляризационных измерений
2.8 Методика выполнения спектроэлектрохимических измерений
2.9 Регистрация спектров диффузного отражения солевых плавов
2.10 Методика определения концентрации и средней степени окисления редкоземельных элементов в замороженных солевых плавах
3 Катодные процессы в расплавах, содержащих ионы самария, европия и иттербия
3.1 Поляризация вольфрамового катода в расплавах, содержащих хлориды РЗЭ (Yb, Sm, Eu)
3.1.1 Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, содержащих хлорид иттербия
3.1.2 Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, содержащих хлорид самария
3.1.3 Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, содержащих хлорид европия
3.2 Исследование восстановления ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов методом циклической вольтамперометрии
3.2.1 Расплавы, содержащие хлорид иттербия 61
3.2.2 Расплавы, содержащие хлорид самария
3.2.3 Расплавы, содержащие хлорид европия
3.2.4 Коэффициенты диффузии ионов Yb(III), Sm(III), Eu(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов
Выводы по главе 391
4 Восстановление ионов РЗЭ(III) в хлоридных расплавах
4.1 Восстановление ионов Yb(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов
4.2 Восстановление ионов Sm(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов102
4.3 Восстановление ионов Eu(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов108

4.4 Изменение свободной энергии Гиббса образования LnCl <sub>3</sub> (Ln = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов
Выводы по главе 4116
5 Спектроскопическое исследование хлоридных расплавов, содержащих ионы РЗЭ(III) 120
5.1 Электронные спектры поглощения ионов иттербия (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов
5.2 Электронные спектры поглощения ионов самария (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов
5.3 Электронные спектры поглощения ионов европия (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов
5.4 Спектроскопическое и спектроэлектрохимическое исследование процессов образования ионов РЗЭ (II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов
5.4.1 Спектроэлектрохимическое исследование образования ионов Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов
5.4.2 Спектроэлектрохимическое исследование образования ионов Sm(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов
5.4.3 Термическое разложение хлорида европия (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов
5.5 Спектры диффузного отражения РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в замороженных расплавах хлоридов щелочных металлов
Выводы по главе 5166
Заключение
Список сокращений и условных обозначений
Список литературы 176

#### Введение

### Актуальность работы

Интерес к процессам с участием редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений в солевых расплавленных электролитах обусловлен разработкой пирохимических методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), а также технологий электролитического получения РЗЭ. Рынок РЗЭ развивается интенсивными темпами, мировое потребление лантанидов составляет более 200 тыс. тонн в год, что почти на 30 % выше показателей 2014 г. (151 тыс. тонн) [1]. Редкоземельные элементы широко применяют в электронике, металлургии, химии и нефтехимии, медицине, атомной промышленности и космонавтике. Основными методами получения РЗЭ являются металлотермия и электролиз расплавленных сред. Электрохимическое получение лантанидов имеет ряд преимуществ, поскольку обладает необходимой селективностью, обеспечивающей эффективное их восстановление, и не вносит посторонних примесей в готовый продукт.

В настоящее время 10,3 % энергии, производимой в мире, вырабатывается на атомных электростанциях [2]. Увеличение вклада атомной энергетики позволит снизить зависимость экономики от ископаемого топлива (нефть, уголь, природный газ) и сократить глобальные выбросы углекислого газа, которые составляют более 34 млрд. тонн/в год [3] ежегодно и увеличиваются в среднем на 0,6% в год [4]. Для снижения антропогенного воздействия на климат, обусловленного парниковым эффектом, было подписано международное соглашение (Киотский протокол), которое предусматривает ограничение выбросов  $CO_2$  в атмосферу. Повышение эффективности использования потенциала атомной энергетики возможно при переходе на замкнутый ядерный топливный цикл, предусматривающий переработку ОЯТ и разделение делящихся материалов и продуктов деления, в том числе из группы редкоземельных элементов.

Уран и плутоний, содержащиеся в ОЯТ, могут быть использованы для рефабрикации ядерного топлива (уранового или смешанного уран-плутониевого). Кроме того, в ОЯТ присутствуют минорные актиниды (нептуний, америций, кюрий) и продукты деления (благородные металлы, редкоземельные и другие элементы). Содержание РЗЭ в ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах составляет более 24 кг/т, а в ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах может доходить до 47 кг/т. Некоторые лантаниды обладают высокими значениями сечения захвата тепловых нейтронов и являются нейтронными ядами. Таким образом, переработка ОЯТ подразумевает отделение ценных компонентов (актинидов, благородных металлов) от прочих «вредных» компонентов, которые являются нейтронными ядами, либо не имеют практического применения, и, в свою очередь, подлежат захоронению в форме твердых отходов. Переработка ОЯТ является целесообразной и позволяет более рационально использовать ресурсы урана.

Методы переработки ОЯТ обычно подразделяют на водные и неводные. К водным методам относят хорошо зарекомендовавший себя PUREX-процесс, который обеспечивает глубокое извлечения урана и плутония, высокие коэффициенты очистки от продуктов деления, что позволяет повторно использовать U и Pu для изготовления нового топлива для реакторов. Но экстракционные методы имеют свои недостатки, связанные с достаточно сложной реализацией схем переработки в техническом и экономическом плане (высокая стоимость экстрагента и оборудования), а также проблемами, связанными с обеспечением ядерной безопасности и образованием большого количества жидких радиоактивных отходов. Немаловажным недостатком является невозможность переработки маловыдержанного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

Пироэлектрохимические методы переработки ОЯТ обладают рядом преимуществ по сравнению с водными методами: солевые растворители, в которых происходит переработка топлива, обладают высокой радиационной стойкостью, метод позволяет перерабатывать отработавшее ядерное топливо с коротким временем выдержки. Пироэлектрохимические методы обеспечивают бо́льшую радиационную безопасность, уменьшая объем и время хранения радиоактивных отходов и открывают возможность создания действительно короткого замкнутого ядерного топливного цикла.

Поскольку химические и электрохимические свойства актинидов и лантанидов близки, то одним из ключевых моментов для разработки способов глубокого разделения и селективного выделения данных элементов является получение достоверной информации об их электрохимическом поведении и ионно-координационном состоянии солевых средах. Также, принимая BO внимание концепцию В разделения И трансмутации, целью которой является выделение долгоживущих продуктов деления из ОЯТ с последующей трансмутацией их в специально предназначенных реакторах,

изучение электрохимического поведения лантанидов является актуальным в настоящее время и позволит получить необходимые данные для реализации эффективного разделения компонентов ОЯТ пироэлектрохимическим методом.

Комплексное изучение поведения соединений РЗЭ в степени окисления +2 в электролитах электрохимическими и спектрскопичсекими хлоридных методами определяет актуальность темы диссертации. Исследование процессов восстановления ионов P3Э(III) и образования P3Э(II) (P3Э = Eu, Sm, Yb) позволит получить справочные данные (электрохимические и термодинамические характеристики соответствующих коэффициенты соединений, электронные спектры поглощения, экстинкции комплексных ионов), востребованные при разработке процессов электролитического выделения РЗЭ из расплавленных солевых электролитов и, в случае самария и европия, технологий пироэлектрохимической переработки ОЯТ. Поэтому разработка неводных переработки TRO И повторного использования методов ядерного топлива, обеспечивающих в том числе устойчивое развитие ядерной энергетики и потребности общества в энергии, являются актуальной задачей.

#### Степень разработанности темы исследования

Электрохимические и термодинамические свойства элементов и их соединений являются фундаментальными количественными характеристиками, которые позволяют разрабатывать и оптимизировать технологии, связанные с выделением и разделением металлов в различных солевых средах. В научно-технической литературе присутствует информация, достаточно обширная посвященная электрохимическим И термодинамическим свойствам лантанидов в расплавах хлоридов щелочных металлов, но, к сожалению, данная информация является рассеянной, иногда противоречивой и взаимно несогласованной. Поэтому существует необходимость тщательно изучать данные свойства РЗЭ в различных хлоридных солевых системах. В основном исследования посвящены соединениям лантанидов в степени окисления +3, поскольку они являются наиболее устойчивыми формами в расплавах хлоридов щелочных металлов, соединениям РЗЭ низшей степени окисления (+2) в научной литературе уделяется намного меньше внимания. Спектроскопические исследования, посвященные соединениям РЗЭ в степени окисления +3 в хлоридных расплавах различного состава, достаточно широко представлены в литературе, но информация об электронных спектрах поглощения (ЭСП) растворов дихлоридов лантанидов в хлоридных

растворителях ограничена и отрывочна. В связи с этим изучение ЭСП дихлоридов РЗЭ является перспективным, поскольку позволяет изучить поведение лантанидов не только в приэлектродном слое (в случае электрохимических методов), но и в объеме солевого расплава.

#### Объект и предмет исследования

Объект исследования – расплавы на основе хлоридов щелочных металлов, содержащих ионы иттербия, самария и европия.

Предметом исследования – закономерности восстановления ионов РЗЭ и образования ионов иттербия, самария и европия в степени окисления +2.

Цель работы – определение электрохимических, термодинамических и спектроскопических характеристик соединений редкоземельных элементов (Yb, Sm, Eu) в степени окисления +2 в расплавах хлоридов щелочных металлов и установление закономерностей электрохимического и химического восстановления ионов РЗЭ(III) в расплавах, имеющих технологическое значение.

#### Для достижения цели работы было необходимо решить следующие задачи:

- определить стадии процесса восстановления ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) на вольфрамовом катоде в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl и эквимольной смеси NaCl-KCl;

- определить электрохимические и термодинамические характеристики комплексных соединений иттербия, самария и европия в степенях окисления +3 и +2 в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl и эквимольной смеси NaCl-KCl с помощью методов потенциометрии и циклической вольтамперометрии;

- провести регистрацию электронных спектров поглощения растворов дихлоридов лантанидов (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов различного катионного состава (NaCl–KCl, 6NaCl–5KCl-9CsCl, 3LiCl–2KCl и 7LiCl–2KCl–3CsCl), выполнить расчёт коэффициентов экстинкции ионов РЗЭ(II);

- установить влияние температуры и природы соли растворителя на электрохимические, термодинамические и спектроскопические свойства соединений иттербия, самария и европия в хлоридных расплавах;

- методами спектроэлектрохимии исследовать процесс восстановления трихлоридов лантанидов (Yb, Sm, Eu) в расплавах 6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl, выполнить расчёт коэффициентов экстинкции ионов РЗЭ(II), определить влияние

температуры, природы соли-растворителя, концентрации хромофора на спектроскопические свойства ионов указанных РЗЭ в степени окисления +2.

## Методология и методы научного исследования

В ходе выполнения работы были исследованы электрохимические, термодинамические, оптические свойства растворов дихлоридов и трихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов различного катионного состава. Применение совокупности независимых экспериментальных методов (стационарных и нестационарных электрохимических методов, высокотемпературной спектроскопии и спектроэлектрохимии) в сочетании с использованием современного оборудования и комплекса различных методов анализа позволило получить достоверные результаты.

Ионно-координационное состояние РЗЭ (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов исследовали методом электронной спектроскопии поглощения с оригинальной установки, собранной на базе быстродействующих помощью оптоволоконных спектрометров Ocean Optics SD2000, Avantes AvaSpec-2048FT-2-SPU. Для получения расплавов, содержащих ионы РЗЭ(II), предварительно получали солевые смеси, содержащие дихлориды соответствующих элементов. При интерпретации спектров использовали современные представления о комплексообразовании в солевых расплавах. Для изучения электрохимических и термодинамических свойств хлоридов лантанидов использовали стационарные и нестационарные электрохимические методы (потенциометрию, циклическую вольтамперометрию, поляризацию, катодное восстановление). Для их реализации был применён потенциостат/гальваностат AUTOLAB PGSTAT 12/30/302. Для получения дополнительной информации о процессах образования ионов P3Э(II) В солевых расплавах использовали электрохимическое и химическое (водородом) восстановление ионов РЗЭ(III) с одновременным (in situ) проведением спектроскопических измерений. Bce спектроскопические исследования и синтез солевых смесей, содержащих дихлориды лантанидов, проводили в инертном перчаточном боксе Glovebox Systemtechnik, обеспечивающим содержание в атмосфере кислорода менее 0,0002 % и влаги менее 0,00001 %. Анализ на содержание лантанидов в расплаве производили с помощью спектрофотометрического анализа. Дополнительно, с помощью оксидиметрии (ванадатометрии) определяли среднюю степень окисления лантанидов в замороженных плавах.

#### Положения, выносимые на защиту:

- закономерности электрохимического поведения комплексных ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) и их термодинамические и транспортные свойства в расплавах хлоридов щелочных металлов (6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl);

- спектроскопические характеристики комплексных ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в степени окисления +2 в расплавах хлоридов щелочных металлов (NaCl-KCl, 6NaCl-5KCl-9CsCl, 3LiCl-2KCl и 7LiCl-2KCl-3CsCl);

- результаты спектроэлектрохимических исследований процессов образования растворов дихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) из трихлоридов в расплавах хлоридов щелочных металлов (6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl);

- оптические свойства замороженных плавов хлоридов щелочных металлов (6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl), содержащих трихлориды и дихлориды РЗЭ (Yb, Sm, Eu).

#### Научная новизна работы

1. Впервые получены систематические данные об электронных спектрах поглощения растворов дихлоридов иттербия, самария и европия в хлоридных расплавах различного состава в широком диапазоне температур: эвтектических смесях 6NaCl– 5KCl–9CsCl при 823–1023 K, 3LiCl–2KCl при 723–1023 K, 7LiCl–2KCl–3CsCl при 623– 1023 K и эквимольной смеси NaCl–KCl (при 1023 K). Для всех систем рассчитаны коэффициенты экстинкции комплексных хлоридных ионов РЗЭ(II) в интервале 300– 1100 нм, определенно влияние катионного состава соли-растворителя, температуры расплава и концентрации хромофора в расплаве на положение максимумов и форму зарегистрированных электронных спектров поглощения.

2. Получены температурные зависимости условных формальных окислительновосстановительных потенциалов иттербия, самария, европия (стационарными и нестационарными электрохимическими методами) в расплавах NaCl–KCl (при 973–1123 K), 6NaCl–5KCl–9CsCl (при 823–1123 K), определены основные термодинамические и транспортные характеристики комплексных соединений РЗЭ(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов (изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и константы равновесия реакций образования хлоридов, коэффициенты диффузии комплексных ионов), определено влияние природы соли растворителя на данные величины.

3. Установлены закономерности образования ионов самария, иттербия и европия

в степени окисления +2 в расплавах на основе NaCl-KCl при 1023-1123 К и 6NaCl-5KCl-9CsCl при 823-1123 К.

4. Впервые получены электронные спектры поглощения замороженных хлоридных плавов содержащих трихлориды и дихлориды лантанидов (Yb, Sm, Eu).

#### Теоретическая и практическая значимость работы

Данные об электронных спектрах поглощения ионов двухвалентных лантанидов (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов, величинах коэффициентов экстинкции, условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов лантанидов, коэффициентов диффузии ионов лантанидов в солевых расплавах, значениях изменения свободной энергии Гиббса образования хлоридных соединений исследованных элементов имеют самостоятельное значение в качестве справочных величин.

Полученные значения термодинамических, электрохимических и транспортных свойств ионов исследованных редкоземельных элементов могут быть использованы для оптимизации эксплуатационных параметров в процессах электролитического получения лантанидов в расплавленных солевых средах, а также при разработке и оптимизации технологий пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива. Методика получения растворов дихлоридов РЗЭ (II) с помощью восстановления одноименным металлом растворов РЗЭ(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов может быть использована для исследований комплексных соединений РЗЭ (II) в расплавах.

#### Достоверность полученных результатов

Все экспериментальные исследования в работе проводили на современном оборудовании. Анализы выполняли по хорошо зарекомендовавшим себя методикам. Электронные спектры поглощения (положение спектральных полос для ионов РЗЭ(II)) согласуются имеюшимися в литературе теоретическими с расчётами лля соответствующих *f*-*d* переходов. Также электронные спектры поглощения, полученные в ходе данных исследований, согласуются с имеющимся в литературе отрывочными сведениями для других растворителей и монокристаллов. Электрохимические и термодинамические свойства хлоридов лантанидов согласуются с приведенными в литературе для аналогичных систем. Для всех экспериментально полученных результатов показана хорошая воспроизводимость. Результаты химического (оксидиметрического) анализа согласуются с данными электрохимических измерений.

## Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждены на IV и VI, VII международных молодежных научных конференциях «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург 2017, 2019, 2020); совместной конференции США и Мексики электрохимических обществ (Канкун, Мексика 2018); VI международная конференция по химии и химической технологии (Ереван, Армения 2019).

## Публикации

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных работах, в том числе в 7 научных статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные библиографические базы Scopus и Web of Science, и тезисах 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Личный вклад автора** заключается в выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, получении экспериментальных данных. Постановка цели и задач исследования, анализ и интерпретация полученных данных были выполнены совместно с научным руководителем к.х.н., доцентом В.А. Волковичем. Подготовка к публикации докладов и статей была осуществлена при участии соавторов, указанных в работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 105 источников. Материалы работы изложены на 186 страницах, включая 75 рисунков и 29 таблиц.

# 1 Поведение соединений редкоземельных элементов в низших степенях окисления в солевых расплавах – литературный обзор

Редкоземельные элементы, к которым относят иттрий, лантан и лантаниды, нашли широкое применение в современной промышленности. В черной металлургии РЗЭ используют в качестве раскислителей, дегазаторов и десульфуризаторов сталей благодаря своему высокому сродству к неметаллам. Также РЗЭ используют в качестве легирующей добавки для выплавки высокопрочных чугунов, сталей и сплавов цветных металлов. Соединения РЗЭ применяются в химии и нефтехимии, входят в состав многокомпонентных катализаторов различного назначения; большое распространение получили катализаторы для крекинга нефти. Оксиды РЗЭ широко используются в катализаторах, применяемых для автомобильной техники – для уменьшения выбросов окислов углерода и азота, которые содержаться в автомобильных выхлопных газах. В оптической отрасли лантаниды используют для окрашивания стекол и придания им способности поглощать или пропускать излучение в различных областях спектра [5].

Применяются РЗЭ и в керамической промышленности, для изготовления эмалей, глазурей, производства огнеупоров. В атомной технике некоторые лантаниды являются материалом производства регулирующих для элементов, экранирующих И конструкционных материалов [6]. Некоторые интерметаллиды, содержащие РЗЭ, (SmCo<sub>5</sub>, NdFeB) обладают высокими магнитными свойствами и значительно превосходят распространённые магнитные материалы на основе ферритов; данные магнитные свойства при относительно небольших размерах магнитов внесли вклад в уменьшение размеров современной электроники. Лантаниды также используются в качестве материалов или как активирующие вещества в различных классах лазеров; в электровакуумной технике РЗЭ используют в составе не распыляющихся поглотителей газов (геттеров) [7]. Известно множество люминофоров содержащих РЗЭ, которые применяются для производства ламп и различных экранов для современной техники. Большое число материалов с лантанидами получило широкое применение в современной электронике (конденсаторы, электрооптическая керамика, устройства запоминания, датчики температуры и др.) [5]. В медицине было создано множество лекарственных средств содержащие РЗЭ для борьбы с такими опасными заболеваниями как: туберкулез, онкологические заболевания, экзема, проказа, ревматизм. Получили

применение РЗЭ в производстве полировочных средств, сельском хозяйстве для производства удобрений и инсектофунгицидов, аналитической химии (церометрии), аэрокосмической отрасли [8].

Иттербий используется в лазерах, оптоволоконной технике, в кремниевых фотоэлементах. Применяется в датчиках напряжения деформации грунта при землетрясениях, в качестве покрытия теплового барьера для никеля, железа и различных сплавов. Самарий, в основном, используется для производства постоянных магнитов. Также применяется в военных системах управления и контроля электродвигателя. Европий обладает уникальными люминесцентными свойствами, широко используется для создания люминесцентных ламп, компьютерных экранов и светодиодов. Применяется в качестве добавки к стеклу и пластмассам в производстве лазеров, используется в системах наведения и средствах связи [8].

Редкоземельные элементы достаточно распространены в природе, их общий кларк составляет порядка 0,15–0,16 % и к категории редких РЗЭ причисляются, вероятнее всего, из-за малого потребления в промышленности до последнего времени и почти не встречающегося применения РЗЭ в виде индивидуальных металлов. В природе насчитывается более 200 минералов содержащих РЗЭ, но лантаниды редко образуют собственные месторождения и в основном, являются сопутствующими компонентами в составе комплексных руд [5, 8, 9].

Основными методами получения редкоземельных элементов являются металлотермия и электролиз расплавленных солевых сред, содержащих ионы РЗЭ. Для лантана, церия, празеодима и неодима рациональным методом является электролиз, вследствие относительно небольшой температуры плавления данных металлов (до 1100 °C), а также высоких температур плавления и кипения их галогенидов. Самарий, европий, иттербий и тулий предпочтительнее получать методом лантанотермического или карботермического восстановления оксидов, поскольку данные металлы склонны к образованию устойчивых соединений со степенью окисления +2. Тяжелые РЗЭ и гадолиний получают различными металлотермическими методами, так как данные металлы плавятся при высоких температурах (1400 °C), а температуры плавления и кипения галогенидов этих металлов существенно ниже. Из-за большой реакционной активности РЗЭ необходимо тщательно подбирать конструкционные материалы для аппаратов, в которых происходит процесс их восстановления [10]. Безусловно,

электрический ток является наилучшим восстановителем, который обеспечивает необходимую селективность и в процессе восстановления не вносится дополнительных ионов или примесей. Вследствие химического сродства, обусловленного близкими величинами ионных радиусов лантанидов, электрохимическое рафинирование РЗЭ является сложной задачей, для обеспечения которой необходимо скрупулёзно подбирать эксплуатационные режимы электролиза. Следовательно, необходимо тонко регулировать ионный состав электролита, содержание электроактивных компонентов, катодную и анодную поляризацию.

Близкие свойства лантанидов обусловлены их электронным строением, данную группу элементов объединяет явление лантаноидного сжатия. При химическом взаимодействии происходит переход одного *f*-электрона (либо двух) на *d*-подуровень и в результате данного перехода образуется электронная конфигурация  $5d^16s^2$ , которая, в основном и определяет близость свойств лантанидов. Также данная электронная конфигурация обуславливает характерную степень окисления РЗЭ равную +3. Для европия, иттербия, самария энергия отрыва третьего электрона имеет наибольшее значение среди лантанидов, в данном случае электрон удаляется с полностью или наполовину заполненного *f*-подуровня. Таким образом, для самария, европия, иттербия будет реализовываться степень окисления +2. Теоретически не исключена возможность существования РЗЭ в степени окисления +1, но получить их в индивидуальном виде пока не удалось [5].

Получение трихлоридов лантанидов представляет интерес для технологии РЗЭ, поскольку данные галогениды могут являться сырьем для получения компактных металлов. Получение хлоридов РЗЭ весьма трудоемкий процесс, обусловленный гигроскопичностью данных соединений, склонностью их к окислению и образованию оксихлоридов при нагревании продукта. В промышленности распространены два основных способа получения трихлоридов лантаноидов:

– сухой способ. Хлорирование происходит различными хлорирующими агентами (четыреххлористый углерод, монохлорид серы, хлористый карбонил (фосген), газообразный хлор, хлорид аммония и др.) непосредственно оксидов, оксалатов, карбидов РЗЭ;

– обезвоживание кристаллогидратов лантанидов. Происходит сушка кристаллогидратов в атмосфере сухого хлористого водорода, с последующей вакуумной

сушкой при плавном поднятии температуры. Либо используется совместный нагрев кристаллогидратов РЗЭ с хлоридом аммония и последующим его разложением при нагреве [8].

В литературе описаны успешные способы получения дихлоридов лантанидов[11]. При восстановлении трихлорида европия с помощью газообразного водорода при плавном нагреве и выдержке при 700 °C получался серовато-белый порошок дихлорида европия. Восстановление трихлоридов самария и иттербия порошками одноименных металлов под вакуумом при плавном нагреве до 900 °C приводит к образованию черного порошка дихлорида самария или черно-зеленого порошка дихлорида иттербия.

Интерес к редкоземельным элементам обусловлен и работами в области замыкания ядерного топливного цикла. Ряд редкоземельных элементов (лантан и лантаниды от церия до неодима) являются первичными продуктами деления, образующимися в результате деления ядер урана в ядерном реакторе. За счёт радиоактивного распада в ходе реакторной кампании и при выдержке отработавшего ядерного топлива в топливе, поступающем на переработку, присутствуют и более тяжёлые лантаниды, до диспрозия включительно. Кроме того, гадолиний и эрбий в настоящее время добавляют в ядерное топливо при его фабрикации в качестве выгорающих поглотителей. Особенный интерес представляют изотопы с большим сечением захвата тепловых нейтронов: гадолиний (Gd<sup>155</sup>, Gd<sup>157</sup>), европий (Eu<sup>151</sup>, Eu<sup>153</sup>), самарий (Sm<sup>147</sup>, Sm<sup>149</sup>, Sm<sup>155</sup>) [6]. Данные изотопы являются нейтронными ядами и могут значительно повлиять на продолжительность ядерной кампании и глубину выгорания ядерного топлива.

Одним из перспективных методов переработки отработавшего ядерного топлива, особенно реакторов на быстрых нейтронах, является пироэлектрохимическая переработка в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. Данная технология позволяет отделять минорные актиниды от прочих продуктов деления. По сравнению с водными методами переработки ОЯТ пироэлектрохимические методы в будущем позволят реализовать действительно короткий замкнутый ядерный цикл, технология является более компактной и более радиационнобезопасной. Для создания оптимальных технологических процессов необходима детальная информация о поведении, ионнокоординационном состоянии и свойствах всех элементов, присутствующих в ОЯТ, и особенно РЗЭ, поскольку актиниды и лантаниды обладают схожими свойствами.

15

Высокотемпературные пирохимические И пироэлектрохимические методы находят широкое применение в различных технологиях, связанных с получением или переработкой редкоземельных элементов. В частности, солевые расплавленные среды электролитического могут быть использованы В практике производства И рафинирования редкоземельных элементов, при переработке отработавшего ядерного топлива. Для разработки и оптимизации пирохимических и пироэлектрохимических технологий с участием лантанидов необходимо знать ионно-координационное состояние и термодинамические свойства данных элементов в расплавах, важно понять природу окислительно-восстановительных процессов, протекающих в объеме солевых электролитах и на электродах. По этой причине существует острая необходимость комплексного изучения электрохимических свойств редкоземельных элементов и их соединений в расплавленных галогенидах щелочных металлов. Для снижения рабочих температур на практике предпочтение отдаётся смесям хлоридов щелочных металлов эвтектических или низкоплавких составов. Наибольшее распространение получили эвтектические смеси 3LiCl-2KCl, NaCl-2CsCl, 6NaCl-5KCl-9CsCl и эквимольная смесь NaCl-KCl.

Основной устойчивой степенью окисления редкоземельных элементов В расплавах на основе хлоридов щелочных металлов является +3. Однако известно, что для некоторых РЗЭ в расплавах могут также существовать и ионы со степенью окисления +2, несвойственной для водных растворов [12–14]. На основании термодинамических расчётов [15–18] установлено, что наряду с хорошо известными дихлоридами SmCl<sub>2</sub>, EuCl<sub>2</sub> и YbCl<sub>2</sub>, могут быть получены устойчивые соединения PmCl<sub>2</sub> и TmCl<sub>2</sub>. Среди менее устойчивых дихлодидов, кроме известных NdCl<sub>2</sub> и DyCl<sub>2</sub>, могут быть получены в твердом состоянии  $HoCl_2$  и  $ErCl_2$ , устойчивые только при повышенных температурах, причем HoCl<sub>2</sub> может быть устойчивым и при комнатной температуре, также, как и NdCl<sub>2</sub>. Образование соединений LaCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>2</sub>, PrCl<sub>2</sub>, GdCl<sub>2</sub>, TbCl<sub>2</sub> в твердом состоянии невозможно. Эти соединения или, точнее, ионы La(II), Ce(II), Pr(II), Gd(II) и Tb(II), скорее всего, также отсутствуют и в расплавах. По степени устойчивости ионов в степени окисления +2 лантаниды можно расположить в следующий ряд [16]: Eu>Yb>Sm>Tm>Pm>Dy>Nd>Ho>Er>Pr>Tb> Ce>Gd>La. Этот же ряд характеризует термодинамическую устойчивость дихлоридов РЗЭ по отношению к реакции диспропорционирования

$$3 \operatorname{LnCl}_{2(\mathrm{TB.})} = 2 \operatorname{LnCl}_{3(\mathrm{TB.})} + \operatorname{Ln}_{(\mathrm{TB.})}, \qquad (1.1)$$

причем для первых семи членов ряда  $\Delta G^{o}_{ducnp}$ . при 298 К является отрицательной величиной, а начиная с HoCl<sub>2</sub>, становится положительной.

Исследованию поведения и свойств соединений РЗЭ в степени окисления +2 в хлоридных расплавах посвящён ряд работ [12, 15, 20, 21]. Электрохимические свойства NaCl-2CsCl иттербия исследованы в расплаве эвтектической смеси [15]. потенциометрическим методом определены окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) на основании которых рассчитаны термодинамические характеристики реакции образования дихлорида иттербия в расплаве. Аналогичным образом были выполнены измерения в расплавах на основе индивидуального хлорида цезия [20, 21]. Ранее окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) были 3LiCl-2KCl [12]. Условные формальные окислительнорасплаве измерены в восстановительные потенциалы самария ( $E^*_{Sm(III)/Sm(II)}$ ) были определены по результатам потенциометрических измерений [28, 31] в различных расплавленных хлоридах щелочных металлов (расплавах на основе индивидуальных хлоридов лития, калия и цезия и эквимольных смеси NaCl-KCl и эвтектической смеси 3LiCl-2KCl).

Помимо стационарных электрохимических методов, при исследовании поведения широко иттербия, европия ионов самария, использовались нестационарные. Электрохимические свойства иттербия, самария, европия исследован в индивидуальных расплавленных хлоридах лития, натрия, калия и цезия, а также в эвтектиках 3LiCl-2KCl, 7LiCl-2KCl-9CsCl, 6NaCl-5KCl-9CsCl, NaCl-2CsCl и в эквимольной смеси NaCl-KCl в интервале температур 573-1173 К [22-24] нестационарными методами (линейной, циклической, квадратно-волновой вольтамперометрией и хронопотенциометрией). На основании выполненных измерений была проведена оценка величин окислительновосстановительных потенциалов пар Yb(III)/Yb(II), Sm(III)/Sm(II), Eu(III)/Eu(II), рассчитаны коэффициенты диффузии хлоридных комплексных ионов Yb(III), Sm(III), Eu(III). Авторами указанных работ были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Yb(III), Yb(II), Sm(III), Sm(II), Eu(III) и Eu(II), приведены температурные зависимости условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Yb(III)/Yb(II),

Sm(III)/Sm(II), Eu(III)/Eu(II) и сделаны предположения о влиянии катионного состава соли-растворителя на величины  $E^*_{Yb(III)/Yb(II)} E^*_{Sm(III)/Sm(II)} E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  [22, 24].

Растворы иттербия, самария, европия в индивидуальных расплавах хлоридов щелочных металлов (LiCl, KCl, CsCl) и в эквимольной смеси NaCl–KCl были исследованы в температурном интервале 973–1173 К [25]. По результатам экспериментов авторы определили валентное состояние, структуру и состав комплексных ионов иттербия, самария и европия, рассчитали условные формальные потенциалы пар Yb(III)/Yb(II), Sm(III)/Sm(II), Eu(III)/Eu(II), рассчитали величину изменения свободной энергии Гиббса реакции окисления дихлорида иттербия газообразным хлором в интервале температур 973–1173 К.

В литературе также рассмотрено восстановление ионов иттербия на электродах различного состава в эвтектической смеси 3LiCl-2KCl при температуре 723 К [26, 27]. Электрохимическое поведение иттербия изучали на электродах из вольфрама, стеклоуглерода (СУ), меди и алюминия. На инертных электродах (W и СУ) катодное восстановление Yb(III) до Yb(II) протекало в квазиобратимом электрохимическом режиме. Восстановление ионов иттербия (II), Yb(II)/Yb(0), не наблюдали, поскольку потенциал выделения иттербия аналогичен или более отрицателен, чем потенциал восстановления лития, Li(I)/Li(0). В отличие от инертных электродов, перезаряд Yb(II)/Yb(0) наблюдали на активных алюминиевых электродах. Сдвиг окислительновосстановительного потенциала пары Yb(II)/Yb(0) обусловлен снижением активности иттербия металлической образования Yb-Al. В фазе из-за сплавов Электровосстановление ионов Yb(II) на медном катоде происходило при более положительных потенциалах, чем на электроде из вольфрама, из-за образования интерметаллических соединений Yb-Cu.

В случае самария, использование нестационарных электрохимических методов исследования показало, что восстановление ионов Sm(III) в расплаве на основе эвтектической смеси 3LiCl-2KCl протекает в две стадии, первой из которых является одноэлектронный процесс перезаряда  $Sm(III) \rightarrow Sm(II)$ [29]. Более детальное исследование электрохимических свойств самария в данном расплаве позволило определить значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Sm(III)/Sm(II) и коэффициентов диффузии ионов Sm(III) [30]. С помощью линейной и циклической вольтамперометрии были определены кинетические свойства пары Sm(III)/Sm(II). Коэффициенты диффузии были рассчитаны по результатам экспериментов для смеси 3LiCl–2KCl при температуре 723 К [27] и 773 К [33], а также для смеси NaCl–2CsCl в температурном интервале 850–990 К [34].

В литературе имеется достаточно обширная информация по катодному восстановлению ионов самария на электродах различной природы в расплавленных солевых средах [35, 36]. Указанные исследования проводили в расплавах эвтектической смеси 3LiCl-2KCl в интервале 673-823 К. На инертных вольфрамовом и молибденовом электродах электровосстановление Sm(III) происходит в одну стадию Sm (III)/Sm(II). Вторая пара Sm(II)/Sm(0) в расплавах хлоридов щелочных металлов не наблюдалась изза предшествующего восстановления ионов Li(I) соли растворителя. Данный процесс не позволяет проводить выделение металлического самария из хлоридных расплавов на Sm(III) Восстановление ионов ЛО Sm(II) происходит инертных катодах. В квазиобратимом электрохимическом режиме. На активных алюминиевых и никелевых Sm(II)/Sm(0) в расплаве 3LiCl-2KCl электродах электрохимический перезаряд [36–38]. наблюдался Сдвиг потенциала окислительно-восстановительной пары Sm(II)/Sm(0) в положительную область обусловлен уменьшением активности Sm в металлической фазе вследствие образования сплавов Sm-Al и Sm-Ni [36-38].

По результатам вольтамперометрических исследований были определены значения окислительно-восстановительных потенциалов Eu(III)/Eu(II) в расплавах NaCl-KCl, KCl и CsCl [39-44]. По итогам исследований, выполненных методом циклической вольтамперометрии, были также рассчитаны коэффициенты диффузии комплексных ионов Eu(II) и Eu(III) в данных расплавах [41, 42, 44]. Также авторами работ [45-47] был рассмотрен процесс самопроизвольного разложения трихлорида европия в расплавах на основе LiCl и эвтектических смесей 3LiCl-2KCl и NaCl-2CsCl при 923 К. С помощью циклической вольтамперометрии было определенно влияние температуры на значение окислительно-восстановительного потенциала пары Eu(III)/Eu(II) в расплавах на основе NaCl-2CsCl, NaCl-KCl, 3LiCl-2KCl и CsCl в диапазоне от 923 до 1123 К.

Авторами [48] были получены величины плотности тока обмена, коэффициента переноса и энергия активации реакций перезаряда Ln(III)/Ln(0) и Ln(III)/Ln(II) в расплаве 3LiCl–2KCl при 773 К для Ln = Eu, Sm, Yb. Число электронов, принимающих участие в реакциях восстановления ионов самария, европия и иттербия было определено

равным 1, данные были получены с помощью квадратно-волновой вольтамперометрии. Процесс перезаряда Eu(III)/Eu(II) на стеклоуглероде был изучен с использованием нестационарных электрохимических методов в интервале температур 673–823 К. Результаты показали, что электровосстановление Eu(III) до Eu(II) является квазиобратимым. В работе [49] был выполнен расчет коэффициентов диффузии ионов европия в расплаве 3LiCl–2KCl, при использовании активного алюминиевого катода происходит образование интерметаллического соединения Al4Eu.

Помимо экспериментального определения величин окислительновосстановительных потенциалов процесса восстановления лантанидов, в литературе приводится теоретические расчеты изменения мольно-долевых концентраций Sm(II), Sm(III), Eu(II), Eu(III) в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала солевой среды в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов (LiCl, KCl, CsCl, NaCl–KCl) в температурном интервале 973–1153 К [32].

Спектроскопические свойства ионов трёхвалентных лантанидов в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов исследованы достаточно полно [50-54]. Значительно меньше внимания уделялось исследованию спектроскопических свойств расплавов, содержащих ионы РЗЭ(II). Авторы [55] зарегистрировали электронные спектры поглощения ионов Sm(II) и Yb(II) в эвтектической смеси 3LiCl-2KCl при 723 К. Регистрацию спектров проводили в процессе выдержки расплавов, содержащих трихлориды самария или иттербия при постоянной температуре, что сопровождалось, по мнению авторов, частичным разложением хлоридов РЗЭ(III) до дихлоридов. Следует отметить, что концентрации и соответственно, коэффициенты экстинкции ионов РЗЭ(II) авторы указанной работы не определяли. С использованием методов спектроэлектрохимии авторы [31] зарегистрировали электронные спектры поглощения растворов дихлорида самария в расплаве эвтектической смеси 3LiCl-2KCl при температуре 723 К, но коэффициенты молярного поглощения в работе также не приводятся. В работе [56] приводятся электронные спектры поглощения раствора дихлорида европия в расплаве 3LiCl-2KCl при температуре 923 К. Также в ходе спектрометрических исследований были получены электронные спектры поглощения Eu(II) в смеси NaCl-2CsCl при температуре 923 К [46].

Также спектры РЗЭ (Yb, Sm, Eu) достаточно хорошо изучены в различных кристаллах. Спектры ионов Yb<sup>2+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в кристаллах CaF<sub>2</sub> зарегистрированы авторами

[57], рассмотрено влияние у-излучения и отжига образцов в присутствии водорода на кривые спектров электронного поглощения в ультрафиолетовой области. Авторы [58] исследовали спектры возбуждения для  $4f^{n-1} \rightarrow 5d^1$  переходов для легких лантанидов (в частности, и для Sm и Eu) в кристаллах LiYF<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, YPO<sub>4</sub>. Измерения проводили в ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой области, в вышеуказанных кристаллах наблюдали плоскую структуру с бесфононными и вибронными линиями, авторами выполнен расчет уровней энергии и их интенсивности. Авторы [59] изучили спектрохимические свойства соединений Yb, Sm и Eu в тетрагидрофуране, данные соединения были охарактеризованы с помощью ультрафиолетовой, флуоресцентной и электронной парамагнитной резонансной спектроскопии. Автор [60] делает обзор материалов, выпущенных более чем за 20 лет посвящённых спектроскопическим исследованиям двухвалентных ионов лантанидов (Yb, Sm, Eu) в различных кристаллах галогенидов. В статье [61] описаны и проанализированы спектры оптического поглощения для ионов Yb<sup>2+</sup> в кристаллах галогенидов калия и натрия, в статье рассмотрен f-d переход для иона иттербия со степенью окисления +2. Подробные данные представлены [62] для иона Eu<sup>2+</sup> в монокристаллах NaCl, KCl, RbCl, KBr, RbBr, и КЈ при температурах 70 и 300 К. Рассчитаны значения силы осциллятора для всех наблюдаемых полос оптических спектров и для всех рассматриваемых температур.

Таким образом, обзор имеющихся в литературе сведений о поведении ионов РЗЭ(II) показывает, что в основном спектроскопические исследования посвящены регистрации электронных спектров поглощения ионов РЗЭ(III) и почти не затрагивают ионы РЗЭ(II). Также в литературных источниках не приводятся концентрации, при которых получены электронные спектры поглощения ионов РЗЭ (II) и не приводятся соответствующие коэффициенты молярного поглощения, в основном, спектроскопические исследования оптических свойств ионов РЗЭ (II) носят отрывочный и несистематизированный характер.

В литературе приведены данные исследований в расплавах, содержащих ионы РЗЭ, полученные, в основном, с помощью нестационарных электрохимических методов. Таким образом, они позволяют получить информацию о поведении исследуемых ионов непосредственно в приэлектродном пространстве; исследований выполненных с помощью стационарных электрохимических методов, которые позволяют узнать о поведении ионов РЗЭ в объеме солевых расплавов в литературе приводится значительно

меньше. Для ионов европия исследования с помощью стационарных электрохимических методов в литературе не приводятся. Также не было найдено данных о проведении экспериментов, целью которых было восстановления ионов РЗЭ(III)—РЗЭ(II) в объеме расплава солей и об устойчивости комплексных ионов РЗЭ(II) в хлоридных расплавленных электролитах.

#### 2 Материалы и методы исследования

Хлориды редкоземельных элементов обладают высокой гигроскопичностью, а дихлориды, проявляют сильные восстановительные свойства. Кроме этого, при работе с хлористыми соединениями РЗЭ необходимо учитывать их высокое сродство к кислороду. Присутствие в расплавленных электролитах примесей оксид-ионов или наличие кислорода в атмосфере может привести к образованию оксихлоридов и даже оксидов РЗЭ [63–67]. Поэтому при проведении экспериментальных исследований необходимо тщательно подбирать конструкционные материалы ячеек и электродов, обеспечить чистоту исходных расплавов, реактивов и газовой атмосферы, уделить пристальное внимание методике исследования и культуре эксперимента для получения достоверных данных об окислительно-восстановительных процессах с участием РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных металлов.

## 2.1 Подготовка исходных солей

В качестве солей-растворителей при проведении электрохимических измерений в настоящей работе использовали смеси хлоридов щелочных металлов эвтектического 6NaCl–5KCl–9CsCl ( $T_{nn} = 753$  K) и эквимольного NaCl–KCl ( $T_{nn} = 923$  K) составов. Кроме указанных солевых смесей для спектроскопических исследований использовали двойную 3LiCl–2KCl ( $T_{nn} = 625$  K) и тройную 7LiCl–2KCl–3CsCl ( $T_{nn} = 546$  K) эвтектические смеси. Исходными солями для приготовления соевых смесей являлись индивидуальные хлориды щелочных металлов: хлорид натрия ( $T_{nn} = 1075$  K, ГОСТ 4233-77), хлорид калия ( $T_{nn} = 1055$  K, ГОСТ 4234-77), хлорид цезия ( $T_{nn} = 919$  K, ТУ 6-09-4066-79) и хлорид лития ( $T_{nn} = 878$  K, CAS 7447-41-8) квалификации «х.ч.» или «ос.ч.».

Исходные хлориды щелочных металлов предварительно сушили под вакуумом в кварцевых ячейках при 573 К в течении 3–5 часов. После сушки соль расплавляли под вакуумом, для этого температуру поднимали до значений, превышающих на 50–100 К температуру плавления соответствующей индивидуальной соли. Далее ячейку с расплавленной солью заполняли аргоном (99,998 %, ТУ 6–21–12–94) и производили

барботаж расплава газообразным хлороводородом либо смесью хлороводорода и хлора в течение 3-5 часов. Данную процедуру производили с целью удаления возможно присутствовавших оксидных примесей посредством перевода их в хлориды. Для удаления растворённых в расплаве хлорирующих агентов расплав выдерживали под вакуумом на протяжении 1-2 ч. Затем расплавы разливали в предварительно прокаленные тигли из оксида алюминия. Поскольку хлорид лития является гигроскопичным, данную соль хранили в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Для приготовления эвтектических и эквимолярных смесей брали навески индивидуальных хлоридов щелочных металлов, подготовленных вышеописанным образом, в требуемом соотношении: NaCl-KCl (NaCl 0,44 мас. дол. и KCl 0,56 мас. дол.), 6NaCl-5KCl-9CsCl (NaCl 0,156 мас. дол., KCl 0,165 мас. дол. и CsCl 0,685 мас. дол.), 3LiCl-2KCl (LiCl 0,44 мас. дол. и КСІ 0,56 мас. дол.), 7LiCl-2KCl-3CsCl (LiCl 0,303 мас. дол., КСІ 0,153 мас. дол. и CsCl 0,544 мас. дол.). Навески солей помещали в кварцевую ячейку и сплавляли при нагреве выше температуры плавления на 50-100 К, затем через расплав в течение 1-2 часов пропускали газообразный хлороводород и затем выдерживали под вакуумом для удаления из расплава избытка растворённого хлорирующего агента. Затем расплав разливали в чистые корундовые тигли. Солевые смеси, содержащие хлорид лития, хранили в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Хлороводород для очистки солей получали действием концентрированной серной кислоты на кристаллический хлорид аммония; получившийся в ходе данной реакции HCl пропускали через промывную склянку с концентрированной серной кислотой для очистки от влаги. Газообразный хлор получали электролизом расплава хлорида свинца при температуре 837-842 К. Хлор также пропускали через концентрированную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для очистки от влаги и мелких частиц дихлорида свинца, которые могут возгоняться в процессе получения хлора. Для создания инертной атмосферы в ходе экспериментов применялся аргон высокой чистоты (99,998 %) по ТУ 6-21-12-94. Кварцевые ячейки, капилляры, тигли, аналитическую посуду предварительно промывали дистиллированной водой и помещали в сушильный шкаф при температуре 433-453 К. Корундовые тигли дополнительно прокаливали.

#### 2.2 Приготовление солевых смесей, содержащих трихлориды РЗЭ

Синтез хлоридов лантанидов производили непосредственно в солевом расплаве с использованием реакции между хлористым водородом и оксидами Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хлорирование производили при температуре 1023-1123 К в кварцевой ячейке. Данный способ РЗЭ, более получения солевых смесей, содержащих трихлориды являлся предпочтительным для данного исследования, чем получение индивидуальных безводных хлоридов лантанидов и их последующее сплавление с хлоридами щелочных металлов, поскольку чистые трихлориды РЗЭ отличаются значительной гигроскопичностью и их получение требует более сложного аппаратурного оснащения.

Исходным материалом для получения трихлоридов РЗЭ служили оксиды лантанидов  $Ln_2O_3$  (Ln = Yb, Sm, Eu) марок ИбО-Д, СМО-3, EBO-1, соответственно, с содержанием оксида РЗЭ не менее 99,995 мас. %. Процесс хлорирования проводили в круглодонной кварцевой ячейке. В ячейку загружали навески выбранной смеси (эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl хлоридов щелочных металлов или эквимольной смеси NaCl-KCl) и оксида РЗЭ (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Солевые смеси нагревали под вакуумом до температуры плавления, затем ячейку заполняли аргоном и в расплав погружали кварцевый капилляр, по которому подавали газообразный хлористый водород. Барботаж расплава хлороводородом проводили в среднем в течение 2-5 часов; продолжительность хлорирования зависела от количества реагентов. В основном для проведения последующих экспериментов получали солевые среды с содержанием исследуемых лантанидов порядка 10-12 мас. %. Процесс хлорирования контролировали визуально, и проводили до полного перевода оксида РЗЭ в хлорид и получения прозрачного расплава, не содержавшего видимых взвешенных твёрдых частиц. После того как расплав становился прозрачным через него продолжали пропускать HCl в течение 30-40 минут для удаления остаточной влаги. Выходящий из ячейки газ пропускали через гидрозатвор с концентрированной серной кислотой. После хлорирования расплав сливали в чистый, предварительно прокаленный корундовый тигель и замораживали.

От застывшего расплава отбирали пробу для определения содержания РЗЭ в полученном солевом плаве (раздел 2.10). Для европия дополнительно проводили анализ на определение средней степени окисления.

На рисунке 2.1 приведена принципиальная схема лабораторной установки хлорирования хлороводородом оксидов лантанидов в солевом расплаве. Использованная методика обеспечивает получение гомогенных солевых расплавов содержащих трихлориды лантанидов и не содержащих оксидных или оксихлоридных примесей.



1 – круглодонная кварцевая ячейка; 2 – кварцевый капилляр для барботажа HCl;
3 – резиновая пробка из вакуумной резины для обеспечения герметичности системы;
4 – блок для термостатирования; 5 – нагревательные элементы; 6 – делительная воронка с концентрированной серной кислотой; 7 – колба Бунзена, в которую помещен хлорид аммония; 8 – барботер с концентрированной серной кислотой для улавливания влаги;
9 – система кранов для создания вакуума, подачи аргона, сброса газов из ячейки;
10 – кран для подачи хлороводорода в систему

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для хлорирования оксидов редкоземельных элементов в солевых расплавах

## 2.3 Приготовление солевых смесей, содержащих дихлориды РЗЭ

Синтез дихлоридов РЗЭ производили в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl. Дихлориды иттербия и самария получали с помощью восстановления соответствующих трихлоридов одноименным металлом непосредственно в солевом растворителе. Дихлорид европия получали электрохимическим методом в электролите на основе NaCl-KCl. В качестве исходных солей для восстановления использовали плавы NaCl–KCl, содержавшие трихлориды РЗЭ (см. раздел 2.2). Содержание РЗЭ в исходных солях определяли спектрофотометрическим методом (см. раздел 2.10).

Синтез осуществляли следующим образом. К навеске измельчённого солевого плава NaCl–KCl–LnCl<sub>3</sub> (Ln = Yb, Sm) с известной концентрацией РЗЭ добавляли стехиометрическое количество порошка металла одноименного лантанида, смесь тщательно перемешивали и помещали в танталовый тигель. Тигель накрывали танталовой крышкой. Порошок металлических лантанидов получали из слитков металлов в инертном боксе. Все манипуляции с металлическими РЗЭ и солевыми смесями, содержащими хлориды РЗЭ, проводили в инертном перчаточном боксе (Glovebox Systemtechnik GmbH) во избежание их окисления и также, принимая во внимание гигроскопичность хлоридов лантанидов. Содержание кислорода и влаги в атмосфере бокса не превышало 0,0002 и 0,00001 %, соответственно.

Перчаточный бокс был оборудован двумя вертикальными шахтными печами. В печь, предварительно разогретую до температуры 1123–1173 К, помещали танталовый тигель с реакционной смесью. Тигель выдерживали в печи при заданной температуре 40–45 минут, после чего тигель извлекали из печи и расплав сливали в алундовый тигель. Застывший солевой плав тщательно измельчали до однородного порошка, затем отбирали пробу, которую анализировали на содержание лантанидов и среднюю степень окисления (раздел 2.10).

В результате получали солевые смеси NaCl–KCl–YbCl<sub>2</sub> либо NaCl–KCl–SmCl<sub>2</sub> с содержанием Yb или Sm 4–6 мас. % (по металлу) и со средней степенью окисления P3Э близкой к 2. В жидком состоянии, при данных концентрациях, указанные расплавы имели темно красный цвет. Замороженный плав, содержащий дихлорид иттербия, обладает оливково-зеленым цветом; в случае самария солевой плав имел тёмно-зеленый цвет с черным отливом. В замороженных солевых плавах присутствовали прослойки более темных включений. Наличие подобных включений может свидетельствовать об относительно малой растворимости дихлоридов иттербия и самария в расплавах хлоридов щелочных металлов по сравнению с трихлоридами. Полученные в ходе синтеза солевые плавы, содержавшие хлориды РЗЭ(II), перед последующим использованием разбавляли до содержания лантанидов около 1 мас. %. Для этого навеску приготовленного плава сплавляли с необходимым количеством эквимольной

смеси NaCl–KCl в танталовом тигле, в инертном боксе при температуре 1123–1173 К. После разбавления получали однородные замороженные плавы без видимых прослоек и каких-либо включений. Полученные солевые плавы измельчали и из них отбирали пробы для последующего определения концентрации и средней степени окисления РЗЭ. Средняя степень окисления РЗЭ в приготовленных таким способом солевых смесях, была близка к двум, и составляла n = 2,00 в случае иттербия и n = 2,00 в случае самария.

Солевые смеси, содержащие дихлорид европия, получали электрохимическим способом. Для этого навеску солевого плава, содержащего трихлорид европия в эквимольной смеси NaCl-KCl, полученную вышеописанным методом, с предварительно установленной концентрацией европия, загружали в кварцевый тигель, который помещали в кварцевую ячейку. Концентрация европия в реакционной смеси составляла около 2 мас. % (в расчёте на металл). Рабочим электродом (катодом) служила вольфрамовая проволока, закрученная в спираль диаметром 1 мм, противоэлектродом являлся стержень из стеклоуглерода диаметром 4 мм, помещенный в кварцевый чехол с асбестовой диафрагмой и навеской солевой смеси NaCl-KCl внутри. Такая конструкция противоэлектрода позволяла разделить рабочее пространство катода и анода, поскольку хлор, выделяющийся на противоэлектроде, может сдвинуть равновесие системы Eu(III)/Eu(II) в сторону образования трихлорида европия. Электродом сравнения служил хлоридсеребрянный электрод. Конструкция электрода включала в себя кварцевый чехол с асбестовой диафрагмой, в чехол помещали соль NaCl-2CsCl-AgCl (1 мол. %) и серебряную проволоку диаметром 1 мм. Схематическое изображение ячейки для синтеза дихлорида европия в солевом расплаве приведено на рисунке 2.2.

Синтез дихлорида европия в расплаве NaCl–KCl проводили при температуре 1023 К. Ячейку и чехол противоэлектрода вначале вакуумировали, а после расплавления солей заполняли аргоном. Перед проведением электрохимического восстановления через расплав в течение 10–15 мин пропускали хлороводород. Затем ячейки снова вакуумировали и заполняли аргоном. Электролиз вели в потенциостатическом режиме. Для определения значения рабочего потенциала непосредственно перед электролизом проводили съёмку и анализ циклических вольтамперограмм (ЦВА) расплава. Для регистрации ЦВА использовали потенциостат/гальваностат AUTOLAB PGSTAT 12/30/302. В процессе электролиза проводили перемешивание расплава с помощью подачи медленного тока аргона через барботажный капилляр.

28



1 – кварцевая ячейка; 2 – кварцевый тигель (50 см<sup>3</sup>) с расплавом NaCl–KCl–EuCl<sub>3</sub>;
 3 – газоотвод кварцевого чехла противоэлектрода; 4 – газоотвод кварцевой ячейки, предназначенный для вакуумирования и подачи аргона; 5 – пробка из вакуумной резины; 6 – рабочий электрод из вольфрамовой проволоки; 7 – противоэлектрод из стеклоуглерода в кварцевом чехле с асбестовой диафрагмой; 8 – хлоридсеребрянный электрод сравнения; 9 – кварцевый капилляр, предназначенный для барботажа через расплав газов и пробоотбора
 Рисунок 2.2 – Принципиальная схема электрохимической ячейки для получения дихлорида европия в расплаве NaCl–KCl. На схеме изображены электроды до погружения в соль-растворитель

Расплав, содержащий дихлорид европия, в жидком состоянии имел ярко желтый цвет; замороженный плав был однородным и не имел каких-либо заметных включений или неоднородностей при использованной концентрации европия (2,132 мас. %.). По окончании электролиза из расплава отобрали пробу в кварцевый капилляр; затем её анализировали на содержание европия и среднюю степень окисления. По результатам анализа средняя степень окисления европия в соли составила n = 2,0159. Солевые плавы, содержавшие дихлориды иттербия, самария и европия, хранили в инертном перчаточном боксе (Glovebox Systemtechnik, содержание кислорода в атмосфере менее 0,0002 % и влаги менее 0,0001 %).

29

# 2.4 Методика регистрации электронных спектров поглощения солевых расплавов, содержащих хлориды РЗЭ (Yb, Sm и Eu)

Электронная спектроскопия поглощения позволяет получать информацию о поведении РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных металлов за счет исследования взаимодействия вещества с электромагнитным излучением при различных длинах волн. С использованием спектроскопии можно получить информацию о состоянии и поведении системы в объеме расплава, а не на электродах или приэлектродном пространстве как в классических электрохимических методах исследования. Анализ электронных спектров поглощения (ЭСП) может позволить сделать выводы о строении комплексных ионов, образующихся в расплаве, определить их концентрацию; метод также получил широкое распространение в аналитической химии.

Поскольку регистрацию электронных спектров поглощения в настоящей работе выполняли в температурном интервале 623–1023 К и дихлориды лантанидов достаточно химически активны, к материалу спектроскопической ячейки предъявляли жесткие требования. Материал спектроскопической ячейки должен обладать: температурой плавления значительно выше температуры, при которой проходит эксперимент; материал не должен химически взаимодействовать с исследуемым расплавом при данных концентрациях исследуемого вещества; быть прозрачным к электромагнитному излучению в исследуемом интервале длин волн; обладать строгим не изменяющимся во время эксперимента размером оптической части, то есть иметь достаточно низкий коэффициент термического расширения. Исходя из вышеперечисленных критериев был выбран плавленый кварц с рабочей температурой до 1273 К и с прозрачностью для электромагнитного излучения в исследуемых диапазонах длин волн.

Обычно стандартные спектрофотометры работают по схеме: источник света – монохроматор – образец – детектор. Данная схема позволяет работать до температуры 573 К, поскольку при реализации такой последовательности компонентов схемы воспринимает полихроматический детектор постоянный вредный сигнал. обусловленный тепловым излучением печи и, что не менее важно, нагревается сам, увеличивая тем самым уровень помех и ухудшая разрешение полос. Вышеописанную проблему можно решить, изменив схему подключения И поменяв местами монохроматор и образец; таким образом получаем следующую схему получения:

источник света – образец – монохроматор – детектор. Реализация данной схемы позволит регистрировать электронные спектры поглощения до температуры 1273 К, благодаря экранированию вредного излучения монохроматором.

Установка для регистрации ЭСП, использованная в настоящей работе, состояла из оптоволоконного спектрометра Avantes и водоохлождаемой спектроскопической печи. Принципиальная схема экспериментальной спектроскопической установки представлена на рисунке 2.3.

Двухканальный спектрометр AvaSpec ULS2048L-2-USB2 (Avantes) с дейтериевой ртутной и галогенной лампами, установленными в сбалансированном источнике света AvaLight-DH-S-Bal (Avantes), позволяет регистрировать спектры поглощения в диапазоне длин волн 190-1100 нм с перекрытием каналов в области 580–850 нм с шагом, не превышающим 0,4 нм и погрешностью определения волны не более ±0,35 нм. Работа спектрофотометра обеспечивается программным пакетом Avasoft который была установлен на ПК, подключенный к прибору.



1 – источник излучения; 2, 6 – оптоволоконные кабели; 3, 5 – коллимационные линзы; 4 – спектроскопическая печь; 7 – спектрометр; 8 – ПК

Рисунок 2.3 – Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации электронных спектров поглощения расплавленных солей

Спектроскопические исследования проводили в нескольких расплавленных солевых смесях в различных интервалах температур: 7LiCl–2KCl–9CsCl при 623–1023 К, 3LiCl–2KCl при 723–1023 К, 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823–1023 К и NaCl–KCl при 1023 К. Все спектроскопические исследования проводили в инертном перчаточном боксе в атмосфере аргона (не более 0,0002 % кислорода и влаги 0,00001 %). Инертный бокс оборудован оптической нагревательной печью. В экспериментах использовали

кварцевые ячейки с толщиной оптической части 1 см. Навеску соли-растворителя массой около 5 г помещали в спектроскопическую ячейку; затем ячейку с навеской соли опускали в предварительно разогретую оптическую печь. Температуру расплава контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, установленной в печи в контакте с боковой стенкой оптической части экспериментальной ячейки. После расплавления соли-растворителя и установления постоянного значения температуры проводили регистрацию фонового сигнала. Далее в оптическую ячейку сбрасывали навески предварительно приготовленных плавов NaCl-KCl-LnCl<sub>2</sub> (Ln = Yb, Sm, Eu); масса одной порции составлял 0,01-0,08 г. Массу навески определяли с помощью аналитических весов Startorius LA 230S с точностью до 0,1 мг. После добавления порции соли, содержащей дихлорид РЗЭ, расплав выдерживали около 5 мин для растворения введённого вещества. Затем солевую смесь перемешивали молибденовой мешалкой в течение 1 мин. После этого расплав выдерживали ещё около 5 мин и проводили регистрацию электронного спектра поглощения. За время эксперимента указанную процедуру повторяли от 4 до 8 раз. Таким образом проводили регистрацию ЭСП при различных концентрациях ионов Ln(II) в расплаве.

Пересчет концентрации РЗЭ в расплаве из массовой концентрации (мас. %) в молярную (моль/л) производили с помощью зависимостей плотности исследуемых расплавов от температуры. Для расплавов NaCl–KCl и 3LiCl–2KCl данные были взяты из литературы [74], для расплавов 6NaCl–5KCl–9CsCl и 7LiCl–2KCl–9CsCl зависимости плотности от температуры были рассчитаны по методу аддитивности, принимая во внимания плотность индивидуальных солей [74] и их массовую долю в рассматриваемой смеси. Использованные в настоящей работе уравнения для расчета плотности расплавов приведены ниже:

$$\rho_{\text{NaCl-KCl}} = 1,976 - 0,0006 \cdot t, \, \Gamma/\text{cm}^3, \tag{2.1}$$

$$ρ_{6NaCl-5KCl-9CsCl} = 3,001 - 0,0009 \cdot t, \ r/cm^3,$$
(2.2)

$$\rho_{3\text{LiCl}-2\text{KCl}} = 1,622 - 0,0003 \cdot t, \, \Gamma/\text{cm}^3,$$
 (2.3)

$$\rho_{7\text{LiCl}-2\text{KCl}-9\text{CsCl}} = 2,464 - 0,0007 \cdot t, \, \Gamma/\text{cm}^3,$$
(2.4)

где t – температура расплава, °С.

# 2.5 Методика изучения восстановления ионов РЗЭ(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Для восстановления ионов РЗЭ(III) в хлоридных расплавах использовали потенциостатический электролиз или обработку расплава газообразным водородом.

Электрохимическое восстановление хлоридов иттербия и самария в солевых средах производили в электрохимической кварцевой ячейке принципиальная схема, которой представлена на рисунке 2.4.



- 1 кварцевая ячейка; 2 кварцевый тигель с расплавом; 3 газоотвод кварцевого чехла противоэлектрода; 4 газоотвод кварцевой ячейки; 5 пробка из вакуумной резины;
  6 рабочий электрод (вольфрам); 7 –противоэлектрод (стеклоуглерод) в кварцевом чехле с асбестовой диафрагмой; 8 хлоридсеребряный электрод сравнения;
  9 –кварцевый капилляр для барботажа газов и пробоотбора; 10 и 11 –кварцевые капилляры для пробоотбора
  - Рисунок 2.4 Принципиальная схема электрохимической ячейки для восстановления трихлоридов иттербия и самария в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl. Электроды изображены до погружения в солевой расплав

Эксперименты проводили в эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl в интервале 823–1123 К и эквимольной смеси NaCl-KCl при 973–1123 К. Исходное содержание РЗЭ (иттербия и самария) в солевых средах составляло около 8 и 2 мас. % (в расчёте на

металл), т. е для каждой солевой смеси и каждой температуры проводили эксперименты для каждого металла при обеих указанных концентрациях.

В качестве рабочего электрода выбрали вольфрамовую проволоку, закрученную в спираль (диаметром 1 мм) для увеличения рабочей площади; противоэлектродом являлся стержень из стеклоуглерода диаметром 4 мм, помещенный в кварцевый чехол с асбестовой диафрагмой. В качестве электролита в противоэлектроде использовали чистую соль-растворитель (NaCl–KCl либо 6NaCl–5KCl–9CsCl). Такая конструкция противоэлектрода обеспечивала разделение католита и анолита, чтобы предотвратить возможное влияние выделяющегося на противоэлектроде хлора на равновесие окислительно-восстановительной пары Yb(III)/Yb(II) или Sm(III)/Sm(II). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Конструкция электрода включала в себя кварцевый чехол с асбестовой диафрагмой; в чехол помещали соль (NaCl–2CsCl)–AgCl (1 мол. %) в которую погружали серебряную проволоку.

Для сопоставления полученных в настоящей работе результатов с литературными данными электродные потенциалы, зарегистрированные относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, были пересчитаны на хлорный электрод по известной зависимости условного формального потенциала серебра в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия [73]:

$$E_{Ag(I)/Ag}^{*} = (-1,223 + 3,26 \cdot 10^{-5}T), B$$
 (2.5)

Эксперименты по восстановлению ионов Yb(III) и Sm(III) выполняли следующим образом. Навеску рабочего электролита массой 20–25 г, содержащего трихлорид выбранного лантанида, помещали в кварцевый тигель, который затем располагали внутри кварцевой электрохимической ячейки. Электрохимическую ячейку закрывали пробкой с размещёнными в ней электродами. Далее ячейку вакуумировали и помещали в печь, предварительно разогретую до необходимой температуры. Температуру внутри печи определяли с помощью хромель-алюмелевой термопары. После расплавления солевой смеси ячейку заполняли аргоном, в расплав опускали кварцевый капилляр и пропускали через солевой расплав газообразный хлороводород (в течение 5–10 мин) для удаления остаточных кислородсодержащих примесей. Затем капилляр поднимали из расплава и ячейку вакуумировали для удаления хлористого водорода, после чего ячейку

вновь заполняли аргоном. После этого в расплавленную соль опускали электроды и проводили регистрацию циклической вольтамперограммы. По результатам анализа полученной вольтамепрограммы выбирали значение рабочего потенциала для последующего катодного восстановления ионов РЗЭ(III). Для регистрации циклической вольтамперограммы (ЦВА) и потенциалов использовали потенциостат/гальваностат AUTOLAB PGSTAT 12/30/302.

Затем в расплавленную соль опускали кварцевый капилляр и через расплав пропускали водород. Одновременно регистрировали окислительно-восстановительный потенциал на вольфрамовом электроде. Водород получали с помощью аппарата Киппа действием разбавленной соляной кислоты на металлический гранулированный цинк (ч.д.а.). Обработку расплава водородом проводили до установления стационарного значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), за которое принимали значение, остающееся постоянным в пределах ±1 мВ и не имеющее тенденции к монотонному смещению. Установление стационарного значения ОВП обычно происходило за 20 мин. После этого отбирали из расплава первую пробу (объёмом около 0,5–0,7 см<sup>3</sup>) в кварцевый пробоотборный капилляр. Далее проводили электрохимическое восстановление ионов РЗЭ(III) методом потенциостатического электролиза. Количество пропущенного электричества регистрировали с помощью потенциостата. Расплав в процессе электролиза перемешивали водородом для уменьшения диффузионных затруднений. Продолжительность электролиза в различных экспериментах составляла от 1200 до 12000 с. После окончания электролиза отбирали вторую пробу электролита во второй пробоотборный капилляр. После отбора пробы проводили регистрацию потенциала рабочего электрода методом потенциометрии нулевого тока. После достижения стационарного значения ОВП отбирали третью пробу электролита в пробоотборный капилляр. Во всех пробах электролитов, отобранных в ходе эксперимента, аналитически определяли содержание РЗЭ и величину средней степени окисления РЗЭ.

При исследовании европийсодержащих солевых систем методика проведения экспериментов несколько отличалась. Поскольку хлорид европия (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов восстанавливается водородом до дихлорида почти нацело, то электрохимическое восстановление ионов европия в солевых расплавах проводили при перемешивании расплава аргоном. Принципиальная схема экспериментальной ячейки для исследования поведения европия представлена на рисунке 2.5.



1 – кварцевая ячейка; 2 – кварцевый тигель (50 см<sup>3</sup>) с расплавом; 3 – газоотвод кварцевого чехла противоэлектрода; 4 – газоотвод кварцевой ячейки; 5 – резиновая пробка; 6 – рабочий электрод из вольфрамовой проволоки; 7 –противоэлектрод из стеклоуглерода в кварцевом чехле с асбестовой диафрагмой; 8 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 9 – барботажный/пробоотборный кварцевый капилляр; 10 – пробоотборный кварцевый капилляр
 Рисунок 2.5 – Принципиальная схема ячейки для восстановления трихлорида европия в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl. Электроды изображены

до погружения в солевой расплав

Методика проведения данных экспериментов в целом была аналогична приведённой выше для исследования иттербий- и самарийсодержащих электролитов. Отличие заключалось в том, что для перемешивания расплава использовали высокочистый аргон, а количество отбираемых проб электролита, отбираемых в процессе эксперимента, было меньше. В данном случае отбирали две пробы, одну сразу после проведения электролиза, вторую после достижения стационарного окислительновосстановительного потенциала пары Eu(III)/Eu(II) в исследуемой солевой среде.
Влияние водорода на восстановление трихлорида европия в расплавах хлоридов щелочных металлов было изучено в отдельной серии экспериментов; принципиальная схема ячейки представлена на рисунке 2.6.



1 – кварцевая ячейка; 2 – газоотвод для вакуумирования и подачи аргона;
 3 –пробка из вакуумной резины; 4 – рабочий электрод из вольфрамовой проволоки;
 5 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 6 – барботажный/пробоотборный кварцевый капилляр
 Рисунок 2.6 – Принципиальная схема ячейки для восстановления трихлорида

Рисунок 2.6 – Принципиальная схема ячеики для восстановления трихлорида европия водородом в расплавах NaCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl

В качестве рабочего электрода использовали вольфрамовую проволоку диаметром 1 мм, закрученную в спираль, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Кварцевый капилляр использовали для барботажа через расплав водорода и последующего пробоотбора.

В ячейку помещали около 12 г солевой смеси NaCl-KCl либо 6NaCl-5KCl-9CsCl содержащей трихлорид европия. Начальная концентрация европия в солевой смеси составляла 2 или 8 мас. % (по металлу). Затем кварцевую ячейку вакуумировали и

помещали в предварительно разогретую трубчатую печь. После расплавления солей ячейку заполняли аргоном и через расплав в течение 5–10 мин пропускали хлороводород для удаления возможных остаточных кислородсодержащих примесей. Далее ячейку снова вакуумировали, заполняли аргоном и затем в расплав опускали электроды. После проведения данных процедур пропускали водород через сольрастворитель, с помощью потенциометрии нулевого тока снимали потенциал. Если электродный потенциал оставался неизменным некоторое время записывали его значение в программном пакете GPES и отбирали пробу в капилляр. Пробу анализировали на содержание РЗЭ в расплаве и среднюю степень окисления.

### 2.6 Методика регистрации циклических вольтамперограмм

Одним из методов исследования электрохимического поведения РЗЭ в хлоридных расплавах, использованных в данной работе, была циклическая вольтамперометрия. Измерения выполняли при помощи потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT 12/30/302. Конструкция экспериментальной ячейки представлена на рисунке 2.7. В работе были использованы торцевые рабочие электроды из стеклоуглерода и вольфрама различного диаметра. В качестве электрода сравнения был использован хлоридсеребряный электрод, конструкция которого была описана выше (раздел 2.5). Противоэлектродом служил стержень из стеклоуглерода.

Исследуемый расплав, содержащий ионы РЗЭ, находился в кварцевой ячейке. Электроды были закреплены в резиновой пробке, закрывающей ячейку. После сборки ячейки её вакуумировали, помещали в разогретую до рабочей температуры печь и выдерживали под вакуумом до расплавления солей. Затем ячейку заполняли аргоном и приступали к выполнению измерений.

Вольтамперометрические измерения проводили при скоростях поляризации рабочего электрода от 0,1 до 0,01 В/с, с шагом 0,01 В/с. По окончании проведения измерений из ячейки в кварцевый капилляр отбирали пробу электролита для последующего химического анализа.



1 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 2 – рабочий электрод; 3 –противоэлектрод;
 4 – пробка из вакуумной резины; 5 – штуцер для вакуумирования и заполнения ячейки аргоном; 6 – кварцевые чехлы электродов; 7 – кварцевая ячейка Рисунок 2.7 – Принципиальная схема экспериментальной ячейки для вольтамперометрических измерений. Электроды изображены до погружения в солевой расплав

### 2.7 Методика проведения поляризационных измерений

Метод катодной поляризация позволяет получить дополнительную информацию о восстановлении ионов лантанидов в расплавах хлоридов щелочных металлов. В настоящей работе измерения проводили в двух солевых смесях: NaCl–KCl при 1023 K и 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823 K. Концентрация РЗЭ(III) в расплаве составляла от 1,4–1,6 мас.% по металлу. Принципиальная схема ячейки для проведения поляризационных измерений представлена на рисунке 2.8.

Рабочим электродом служил вольфрамовый стержень диаметром 2 мм, роль противоэлектрода выполнял стержень из стеклоуглерода диаметром 4 мм в кварцевом чехле, содержащем чистую соль-растворитель, с диафрагмой из прокаленного асбеста. Такую конструкцию использовали для разделения электродного пространства

противоэлектрода от объёма рабочего электролита. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, описанный ранее (раздел 2.5). Навеску солей (около 25 г) помещали в алундовый тигель, который размещали в кварцевой ячейке. Ячейку закрывали пробкой с размещёнными в ней электродами, вакуумировали и помещали в печь. Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары. После расплавления соли ячейку заполняли аргоном и проводили хронопотенциометрические измерения с использованием потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT 12/30/302.



1 – кварцевая ячейка; 2 – алундовый тигель с расплавом; 3 – пробка из вакуумной резины; 4 – газоотвод ячейки для вакуумирования и подачи аргона; 5 –противоэлектрод в кварцевом чехле с асбестовой диафрагмой и газоотводом; 6 – рабочий электрод;
 7 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 8 – хромель-алюмельная термопара в чехле из оксида алюминия; 9 – фторопластовый экран; 10, 11 – никелевые экраны;
 12 – никелевая подставка для тигля; 13 – алундовые трубки-ограничители;
 14 – молибденовые направляющие

Рисунок 2.8 – Принципиальная схема экспериментальной ячейки для изучения поляризации вольфрамового катода в хлоридных расплавах

Методика исследований поляризационных процессов гальваностатическим коммутаторным способом состояла в циклическом чередовании периодов включения и выключения тока с последовательным изменением его силы по логарифмическому закону. Необходимое условие получения воспроизводимых результатов заключается в установлении в каждом цикле поляризации стационарного состояния, а именно такого состояния, при котором изменение потенциала индикаторного электрода во времени сравнимо с точностью регистрации значения потенциала. На основании теоретических выводов приведенных в [70], а также анализа зарегистрированных кривых включения была выбрана 30 секундная длительность поляризации инертного вольфрамового электрода.

Другой важной задачей для получения корректных результатов является необходимость восстановления исходного состава электролита в приэлектродном слое после цикла поляризации. При значительных плотностях предшествующего поляризующего тока требуемое для этого время бестоковой паузы может быть весьма велико. В результате анализа кривых выключения продолжительность бестоковой паузы была выбрана равной 60 с.

### 2.8 Методика выполнения спектроэлектрохимических измерений

Спектроэлектрохимия объединяет в себе спектроскопические и электрохимические измерения и позволяет получить информацию об изменении ионнокоординационного состояния исследуемого элемента и концентрации различных валентных форм непосредственно в процессе проведения электрохимической реакции (в нашем случае перезаряда Ln(III)/Ln(II)). Также метод позволяет регистрировать электронные спектры поглощения расплава в зависимости от величины окислительновосстановительного потенциала и одновременно измерять равновесный потенциал индикаторного электрода.

Спектроэлектрохимические исследования проводили в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823–1123 К и эквимольной смеси NaCl– KCl при 1023–1123 К с содержанием РЗЭ в исследуемых расплавах порядка 1 мас. %.

Принципиальная схема ячейки для спектроэлектрохимических исследований представлена на рисунке 2.9.



 1 – кварцевая ячейка; 2 – оптическая часть ячейки с солевым расплавом (оптический путь 1 см); 3 –пробка из вакуумной резины; 4 – газоотвод кварцевой ячейки для вакуумирования, подачи аргона и сброса газов; 5 – рабочий электрод из вольфрамовой проволоки; 6 – противоэлектрод (стеклоуглерод) в кварцевом чехле с асбестовой диафрагмой; 7 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 8 – барботажный/пробоотборный кварцевый капилляр
 Рисунок 2.9 – Принципиальная схема ячейки для спектроэлектрохимических измерений. Электроды изображены до погружения в солевой расплав

Рабочим электродом являлась вольфрамовая проволока диаметром 1 мм, закрученная в спираль. Противоэлектродом служил стержень из стеклоуглерода, помещенный в кварцевый чехол с асбестовой диафрагмой и навеской чистой солирастворителя (NaCl–KCl либо 6NaCl–5KCl–9CsCl). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Конструкции электродов были рассмотрены в разделе 2.5.

Навеску соли-растворителя, содержащего трихлориды самария или иттербия, массой около 25 г с концентрацией лантанидов около 1 мас. % (по металлу) загружали в

кварцевую ячейку с толщиной оптической части равной 1 см. Затем ячейку закрывали пробкой с размещёнными в ней электродами, вакуумировали и помещали в спектроскопическую печь, предварительно разогретую до рабочей температуры. Ячейку позиционировали таким образом, чтобы электроды, опущенные в расплав, не препятствовали свободному прохождению светового потока. Температуру в печи контролировали при помощи хромель-алюмелевой термопары.

Непосредственно перед началом эксперимента через расплав на протяжении 5–10 мин пропускали газообразный хлороводород для удаления возможных остаточных кислородсодержащих примесей; затем ячейку вакуумировали для удаления остатков хлорирующего агента. После этого ячейку заполняли аргоном и опускали электроды в расплав. После проведения указанных процедур регистрировали спектр фонового расплава; в данном случае фоном являлся раствор трихлоридов иттербия или самария в исследуемых расплавах. При данных концентрациях (1 мас. % исследуемых РЗЭ) расплав визуально был прозрачным и бесцветным. Затем проводили измерение величины стационарного окислительно-восстановительного потенциала и начинали процесс катодного восстановления.

Для электролиза задавали рабочие потенциалы значение которых были на 0,1–0,2 В меньше значения стационарного ОВП. После электролиза регистрировали электронные спектры поглощения (конструкция оптической установки описана в разделе 2.4). Далее описанную процедуру повторяли, пошагово уменьшая значение потенциала электролиза на 0,1-0,2 В. После регистрации последнего спектра проводили регистрацию окислительно-восстановительного потенциала (методом потенциометрии нулевого тока). После установления стационарного значения ОВП из расплава отбирали пробу в кварцевый капилляр для последующего химического анализа (на содержание и среднюю степень окисления РЗЭ).

Трихлорид европия в расплавах хлоридов щелочных металлов при повышенных температурах с заметной скоростью разлагается с образованием дихлорида. В связи с этим вышеприведённая методика не могла быть использована для исследования европийсодержащих расплавов. Для изучения перехода трихлорида европия в дихлорид в расплавах использовали ячейку, принципиальная схема которой приведена рисунке 2.10. Рабочий вольфрамовый электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения были аналогичны описанным выше.



 1 – кварцевая ячейка; 2 – оптическая часть ячейки; 3 – газоотвод ячейки для вакуумирования, подачи аргона и удаления газов; 4 – пробка из вакуумной резины;
 5 – рабочий электрод; 6 – хлоридсеребряный электрод сравнения;
 8 – барботажный/пробоотборный кварцевый капилляр для барботажа через расплав хлороводорода и пробоотбора

Рисунок 2.10 – Принципиальная схема ячейки для изучения процесса термического разложения хлорида европия (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Навеску соли-растворителя (около 10 г) помещали в оптическую ячейку, которую закрывали пробкой, вакуумировали и помещали в разогретую оптическую трубчатую печь. После расплавления соли ячейку заполняли аргоном. Перед началом измерений через расплав в течение 5–10 мин пропускали газообразный хлороводород для удаления кислородсодержащих примесей. Затем ячейку возможных остаточных снова вакуумировали для удаления хлорирующего агента и повторно заполняли аргоном. После проведения указанных подготовительных процедур проводили регистрацию фонового спектра. В данном случае фоном являлась чистая соль-растворитель NaCl-KCl либо 6NaCl-5KCl-9CsCl. В ходе эксперимента в ячейку с расплавом порционно добавляли навески заранее приготовленного солевого плава, содержащего трихлорид европия. После добавления каждой порции через расплав пропускали газообразный хлороводород, ячейку вакуумировали и заполняли аргоном. После добавления порции

солевого плава с трихлоридом европия и 5–10 минутной выдержки проводили регистрацию электронных спектров поглощения. В ходе эксперимента данную процедуру повторяли 7–8 раз. После регистрации последнего ЭСП в расплав опускали электроды и проводили измерение потенциала вольфрамового электрода (методом хронопотенциометрии при нулевом токе). После установления стационарного значения окислительно-восстановительного потенциала в кварцевый капилляр отбирали пробу электролита для последующего химического анализа (на содержание и среднюю степень окисления европия).

### 2.9 Регистрация спектров диффузного отражения солевых плавов

С помощью спектроскопии диффузного отражения можно получить информацию об электронных спектрах поглощения, замороженные хлоридных плавов, содержащих ионы РЗЭ. Спектры диффузного отражения регистрировали на установке, собранной на базе двухканального волоконно-оптического спектрометра AvaSpec ULS2048L-2-USB2 (Avantes) с дейтериевой ртутной и галогенной лампами, установленными в сбалансированном источнике света AvaLight-DH-S-Bal (Avantes), и отражательным волоконно-оптическим пробником.

В качестве фона для регистрации спектров использовали чистые солевые смеси NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl. Навеску солей растирали в агатовой ступке, помещали на фторопластовую подложку, на которую сверху устанавливали блок регистрации спектра с рабочей частью пробника. Затем проводили регистрацию спектров диффузного отражения.

## 2.10 Методика определения концентрации и средней степени окисления редкоземельных элементов в замороженных солевых плавах

Аналитическое определение содержания лантанидов (Yb, Sm, Eu) в замороженных плавах проводили методом спектрофотометрии на фотоколориметре КФК-2-УХЛ4.2, совмещённом с цифровым вольтметром В7-40 для повышения точности регистрации сигнала.

Для определения концентрации РЗЭ в качестве индикатора использовали арсеназо I [71]. РЗЭ в растворах с pH = 7 образуют с арсеназо I растворимые комплексные соединения, окрашенные в красный цвет. Максимум светопоглощения комплексного соединения РЗЭ находится при 540–590 нм. Коэффициент экстинкции практически не зависит от природы лантанида и оптическая плотность постоянна в интервале pH 7–9. Закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается в пределах концентраций 0,03–0,8 мг. РЗЭ/100 мл. раствора. Чувствительность реакции составляет 0,1 мкг РЗЭ/мл.

Определение концентрации РЗЭ проводили по следующей схеме. Навеску замороженного плава растворяли в мерной колбе в 1 %-ном растворе соляной кислоты. Объём колбы и массу навески выбирали в соответствии с ожидаемой концентрацией РЗЭ в плаве. В большинстве случаев использовали навеску 0,1–0,2 г при содержании РЗЭ 1–10 мас. %. Далее в мерную колбу объемом 50 мл приливали 3 мл раствора арсеназо I (0,05 %), 10 мл боратного буферного раствора (рН=7,5), аликвоту анализируемого раствора (объем аликвоты выбирали в зависимости от возможного содержания лантанида) и разбавляли водой до метки. Для каждой пробы при анализе проводили две параллель В качестве результата измерения брали среднее значение между результатами параллельных измерений. Содержание РЗЭ определяли по калибровочному графику. Калибровочный график строили, используя стандартный раствор хлорида неодима, приготовленный растворением оксида (99,999 мас. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в соляной кислоте.

Для получения сведений о средней степени окисления РЗЭ использовали метод оксидиметрии [72]. Его можно использовать в тех случаях, когда окислительновосстановительный потенциал исследуемой системы достаточно далек от потенциалов выделения водорода и хлора в растворах. Электрохимические свойства самария, иттербия и европия в хлоридных системах позволяют применять указанный метод для определения средней степени окисления ионов указанных металлов при совместном присутствии их ионов в степени окисления +3 и +2.

Анализ проводили следующим образом. Навеску солевого плава (от 0,3 до 0,6 г) с известным содержанием РЗЭ растворяли в 10 мл раствора ванадата аммония (0,01 моль/л) в серной кислоте (5 моль/л). К полученному раствору добавляли 2–3 капли раствора фенилантраниловой кислоты и титровали раствором соли Мора (0,01 моль/л) в

серной кислоте (5 моль/л) до перехода фиолетовой окраски в ярко-зеленую. Среднюю степень окисления РЗЭ рассчитывали по формуле:

$$n_{Ln} = 3 - \frac{(C_V \cdot V_V - C_{CM} \cdot V_{CM}) \cdot M_{Ln}}{1000 \cdot \omega_{Ln} \cdot m_{H}},$$
(2.6)

где  $M_{Ln}$  – молярная масса РЗЭ;  $C_{cM}$  и  $C_V$  – концентрации растворов соли Мора и ванадата аммония, моль/л;  $V_{cM}$  и  $V_V$  – объемы растворов соли Мора и ванадата аммония, мл;  $m_H$  – масса навески электролита, г;  $\omega_{Ln}$  – содержание РЗЭ в электролите, отн. ед.

В методе оксидиметрии в качестве окислителя используется ванадат-ион, поскольку он в кислых растворах не должен окислять хлорид-ион. В противном случае результаты анализа могут оказаться заниженными. Однако нельзя исключать, что в присутствии значительного количества хлорид-ионов результаты анализа могут быть искажёнными. В частности, это возможно при анализе образцов солевых плавов с низким содержанием восстановленной формы РЗЭ, когда для анализа используется значительная навеска хлористых солей. Для проверки такой возможности был выполнен анализ «холостых» проб, изготовленных из навесок солей-растворителей. Навеску эквимольной смеси NaCl-KCl растворяли в 0,01 М растворе ванадата аммония (в % М серной кислоте) и оттитровыввали 0,01 М раствором соли Мора. При массе навески хлоридной соли около 4 г на титрование раствора расходовалось примерно на 2,5 мл меньше раствора соли Мора; при массе навески 3 г разница составляла 1,9 мл. Таким образом, с уменьшением массы навески ожидаемо уменьшалось влияние, вносимое солью растворителем, на величину средней степени окисления, определяемую с помощью оксидиметрического анализа. С учётом полученных результатов при проведении оксидиметрического анализа желательно использовать навески хлоридных солей массой около 0,1-0,2 г, что обеспечивает вклад соли растворителя, не содержащей определяемые элементы, в показатель объема титранта менее 0,1 мл. Для солевых плавов с низким содержанием РЗЭ можно использовать навески массой 0,5 г, но в данном случае необходимо учитывать, что вклад соли растворителя будет вносить погрешность в объем титранта порядка 0,2–0,3 мл.

## 3 Катодные процессы в расплавах, содержащих ионы самария, европия и иттербия

# 3.1 Поляризация вольфрамового катода в расплавах, содержащих хлориды РЗЭ (Yb, Sm, Eu)

С помощью метода катодной поляризации на вольфрамовом рабочем электроде были исследованы процессы восстановления ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в расплавленных хлоридных средах. Для исследования процессов, протекающих при восстановлении ионов P3Э(III) В расплавах хлоридов щелочных металлов, использовали гальваностатический метод с измерением потенциала В момент отключения поляризующего тока. Подобные потенциометрические исследования позволяют применять относительно простое в использовании аппаратное оснащение и обладают хорошо развитыми и широко представленными в литературе теоретическими основами [74, 75].

Метод электродной поляризации позволяет получить достоверные данные о характере электродных процессов, выявить лимитирующую стадию скорости их течения, определить различные термодинамические и кинетические параметры, такие как потенциалы выделения металлов и коэффициенты диффузии ионов. Одним важным преимуществом данного метода исследований является то, что именно гальваностатический режим обычно применяется в промышленном электрохимическом производстве для электроосаждения металлов. Основные результаты, полученные в ходе выполнения данного раздела исследования, были опубликованы в работах [95, 97].

На рисунках 3.1–3.3 представлены кривые включения зарегистрированные в процессе поляризации вольфрамового рабочего электрода в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, содержащих хлориды иттербия, самария и европия. На рисунках 3.4–3.6 представлены кривые выключения, зарегистрированные после поляризации вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl содержащих хлориды иттербия, самария и европия.



6NaCl-5KCl-9CsCl:830 K, 1,51 мас.% Yb,  $S_{paб.эл.} = 0,94$  см<sup>2</sup>. NaCl–KCl, 1013 K, 1,35 мас.% Yb,  $S_{paб.эл.} = 0,92$  см<sup>2</sup>

Рисунок 3.1 – Кривые включения, зарегистрированные в процессе поляризации вольфрамового рабочего электрода в расплавах NaCl–KCl (а) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (б), содержащих хлорид иттербия



NaCl-KCl-SmCl<sub>3</sub>: 1039 K, 1,63 мас.% Sm,. S<sub>раб.эл</sub> = 0,94 см<sup>2</sup>, 6NaCl-5KCl-9CsCl-SmCl<sub>3</sub>, 830 K, 1,50 мас.% Sm, S<sub>раб.эл</sub> = 0,92 см<sup>2</sup>

Рисунок 3.2 – Кривые включения, зарегистрированные в процессе поляризации вольфрамового рабочего электрода в расплавах NaCl–KCl (а) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (б) содержащих хлорид самария. Плотность поляризующего тока указана на графике





Рисунок 3.3 – Кривые включения, зарегистрированные в процессе поляризации вольфрамового рабочего электрода в расплавах NaCl–KCl (а) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (б) содержащих хлорид европия. Плотность поляризующего тока указана на графике



Рисунок 3.4 – Кривые выключения, зарегистрированные после поляризации вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl (а) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (б) содержащих хлорид иттербия. Условия эксперимента соответствуют приведенным выше для кривых включения



Рисунок 3.5 – Кривые выключения, зарегистрированные после поляризации вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl (а) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (б) содержащих хлорид самария. Условия эксперимента соответствуют приведенным выше для кривых включения



Рисунок 3.6 – Кривые выключения, зарегистрированные после поляризации вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl (а) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (б) содержащих хлорид европия. Условия эксперимента соответствуют приведенным выше для кривых включения

На рисунке 3.7 представлены поляризационные кривые, полученные на вольфрамовом катоде в расплавах смесей хлоридов щелочных металлов: NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl.



NaCl-KCl: 1023 K, S<sub>раб.эл.</sub> = 0,67 см<sup>2</sup>. 6NaCl-5KCl-9CsCl, 818 K, S<sub>раб.эл.</sub> = 0,70 см<sup>2</sup>. Рисунок 3.7 – Поляризация вольфрамового катода в расплавах использованных солей растворителей

\*Здесь и далее в работе потенциалы, представленные на графиках, приведены относительно хлорного электрода сравнения

На кривых видны области стабилизации потенциала, соответствующие выделению щелочных металлов. Для расплава NaCl–KCl восстановление щелочного металла происходит при потенциалах –(3,3–3,6) В, для расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl при потенциалах –(2,9–3,3) В. Смещение потенциала в область более положительных значений при высоких плотностях тока (кривая для расплава NaCl–KCl на рисунке 3.7) вероятно обусловлено растворением в объеме расплава выделившихся на рабочем электроде щелочных металлов.

# 3.1.1 Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих хлорид иттербия

На рисунке 3.8 представлены поляризационные кривые, зарегистрированные в иттербийсодержащих расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl и эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl.



NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub>: 1013 K, 1,35 мас.% Yb,. S<sub>раб.эл.</sub> = 0,94 см<sup>2</sup> . 6NaCl-5KCl-9CsCl-YbCl<sub>3</sub>, 830 K, 1,51 мас.% Yb S<sub>раб.эл.</sub> = 0,92 см<sup>2</sup> Рисунок 3.8 – Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих хлорид иттербия

Из поляризационных кривых, приведенных на рисунке 3.8, видно, что при переходе от расплава на основе эквимольной смеси NaCl-KCl к электролиту на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl происходит смещение потенциалов катодных процессов в отрицательную область. Такое поведение согласуется с представлениями о влиянии величины среднего радиуса катиона соли-растворителя, который образует внешнюю координационную сферу комплексного хлоридного иона иттербия, на устойчивость комплексных ионов и величины окислительно-восстановительных и электродных потенциалов. С увеличением среднего ионного радиуса катиона солирастворителя величина окислительно-восстановительного потенциала смещается в более отрицательную область [76]. Для эквимольной смеси NaCl-KCl величина среднего радиуса катионов составляет 0,116 нм, а для эвтектической смеси 6NaCl-6KCl-9CsCl - 0,137 нм (здесь и далее значения ионных радиусов приведены по Гольдшмидту). Также на величину окислительно-восстановительного потенциала влияет температура; с увеличением температуры значения потенциалов в большинстве случаев смещаются в положительную область. В рассмотренном на рисунке 3.8 примере разница температур составляла 183 К в пользу расплава NaCl-KCl, что также оказало

влияние на смещение потенциалов при катодной поляризации на вольфрамовом электроде.

Ha поляризационных кривых (рисунок 3.8) фиксируются области две стабилизации потенциалов: первая в интервале –(1,2–1,6) В для расплава NaCl-KCl и – (1,4-1,8) В для расплава 6NaCl-5KCl-9CsCl и вторая в интервале -(2,9-3,4) В для эквимольной смеси хлоридов натрия и калия и -(3,3-3,7) В для эвтектической смеси хлоридов натрия, калия и цезия. Первая область стабилизации потенциалов может быть отнесена к восстановлению ионов Yb(III) до Yb(II) для обоих рассматриваемых Значения растворителей. окислительно-восстановительных потенциалов пары Yb(III)/Yb(II) в расплаве NaCl-KCl при 1013 К и в расплаве 6NaCl-5KCl-9CSCl при 830 К, полученные в данной работе методами потенциометрии нулевого тока и циклической вольтамперометрии (разделы 3.2.1 и 4.1 соответственно) подтверждают такое отнесение первой области стабилизации потенциалов на поляризационных кривых. Имеющиеся в литературе данные по окислительно-восстановительным потенциалам иттербия в хлоридных расплавах [77, 78] также согласуются с подобным отнесением.

область стабилизации потенциала при Вторая значениях отрицательнее -3 В, вероятно, соответствует восстановлению ионов щелочных металлов и иттербия, поскольку данная область соответствует потенциалам выделения щелочных металлов в исследуемых расплавах, рисунок 3.7. В литературе отсутствуют данные о значении восстановления ионов иттербия (II) на вольфрамовом катоде в потенциала исследованных средах. На поляризационных кривых видно, что после области перезаряда Yb(III) -> Yb(II) с дальнейшим ростом плотности поляризующего тока происходило плавное смещение потенциала в отрицательную область, после чего снова наблюдалась область стабилизации потенциалов в области от -2,9 до -3,4 В. Данный участок, вероятно, соответсвует восстановлению ионов металлов (щелочных и, возможно, иттербия). На поляризационной кривой, зарегистрированной в расплаве NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub>, также наблюдается резкое смещение потенциала в положительную область при повышении плотности тока выше –1,84 А/см<sup>2</sup>. Данное смещение, вероятно, обусловлено вторичным восстановлением иттербия выделяющимся щелочным металлом.

Таким образом, анализ формы катодных поляризационных кривых в исследуемых расплавах показывает, что в данном случае возможно протекание двух электродных

процессов: Yb(III)  $\rightarrow$  Yb(II) и Yb(II)  $\rightarrow$  Yb(0). Последний процесс накладывется на восстановление щелочного металла. Разряд ионов Yb(II) до металла в расплаве NaCl–KCl–CsCl–YbCl<sub>3</sub>, как ожидалось, протекает при более отрицательных значениях потенциалов, чем в расплаве NaCl–KCl–YbCl<sub>3</sub>.

Двустадийный механизм восстановления ионов иттербия (III) в хлоридных расплавах хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными. В работах [77, 78] рассмотрено восстановление ионов иттербия в расплавах на основе эвтектической смеси 3LiCl-2KCl 723 Κ. на электродах различного состава при температуре Электрохимическое восстановление иттербия изучали на электродах из вольфрама, алюминия. Ha инертных электродах (W CY) стеклоуглерода, меди И И электровосстановление Yb(III) в Yb(II) протекает в квазиобратимом электрохимическом режиме. Перезаряд Yb(II)/Yb(0) авторы [77] не наблюдали, поскольку он протекает при потенциалах в области перезаряда Li(I)/Li(0) или более отрицательных. На активных алюминиевых электродах восстановление Yb(II)/Yb(0) наблюдали до выделения щелочного металла в расплаве NaCl-2CsCl [78]. Сдвиг потенциала окислительновосстановительной пары обусловлен снижением активности Yb в металлической фазе Yb-Al образования сплавов на границе из-за раздела электрод-расплав. Электровосстановление ионов Yb(II) происходило при более положительных значениях потенциала на медном электроде, чем на электроде из вольфрама, из-за снижения активности иттербия в восстановленной фазе за счёт образования различных интерметаллических соединений Yb–Cu. В [78] работе было исследовано восстановление ионов иттербия в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl при температурах 723-1023 К на алюминиевом электроде. Процесс протекал в две стадии, восстановление Yb(III) до Yb(II) и Yb(II) до Yb(0) с образованием интерметаллических соединений Al<sub>3</sub>Yb и Al<sub>2</sub>Yb.

## 3.1.2 Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих хлорид самария

На рисунке 3.9 представлены примеры поляризационных кривых, зарегистрированных в расплавах NaCl-KCl-SmCl<sub>3</sub> и 6NaCl-5KCl-9CsCl-SmCl<sub>3</sub>.

Характер поляризационных кривых аналогичен зарегистрированным в иттербийсодержащих расплавах. Восстановление ионов самария на вольфрамовом катоде в расплаве NaCl–KCl–SmCl<sub>3</sub> происходит при более положительных значениях потенциалов, чем в расплаве 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub>, что обусловлено влиянием среднего радиуса катионов соли-растворителя и различными температурами, при которых были выполнены измерения.



NaCl-KCl-SmCl<sub>3</sub>: 1039 K, 1,63 мас.% Sm,. S<sub>раб.эл.</sub> = 0,94 см<sup>2</sup>. 6NaCl-5KCl-9CsCl-SmCl<sub>3</sub>, 830 K, 1,50 мас.% Sm, S<sub>раб.эл.</sub> = 0,92 см<sup>2</sup> Рисунок 3.9 – Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих хлорид самария

На поляризационных кривых можно выделить две области стабилизации потенциалов: первую в интервале –(1,4–1,9) В для расплава (NaCl–KCl)–SmCl<sub>3</sub> и –(1,4–2,2) В для расплава (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>3</sub> и вторую в интервале –(3,4–3,6) В для (NaCl–KCl)–SmCl<sub>3</sub> и –(3,1–3,6) В для (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>3</sub>. Первая область стабилизации потенциалов соответствует восстановлению ионов Sm(III) до Sm(II) для обоих рассматриваемых солей-растворителей. Значения условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Sm(III)/Sm(II) в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при 1039 К и на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CSCl при 830 К, полученные в данной работе с

помощью методов потенциометрии и циклической вольтамперометрии (разделы 3.2.2 и согласуются участками 4.2, соответственно), c наблюдаемыми стабилизации потенциалов на поляризационных кривых. Имеющиеся в литературе сведения о потенциалах пары Sm(III)/Sm(II) [80, 81] в хлоридных расплавах также подтверждают отнесение первого участка стабилизации потенциалов на поляризационных кривых к восстановлению ионов самария (III). Вторая область стабилизации потенциалов, вероятнее всего, соответствует восстановлению ионов щелочного металла (рисунок 3.7) и выделению металлического самария. Потенциалы восстановления самария на вольфрамовом электроде, полученные в данной работе, согласуются с приведенными в литературе [82] для расплавов 3LiCl-2KCl (-3,627 В при 723 К и -3,400 В при 973 К) и NaCl-KCl (-3,474 В при 973 К).

На полученных катодных поляризационных кривых наблюдается резкое смещение потенциалов в положительную область при повышении плотности тока в области выделения щелочного металла и самария (ниже -3,6 В для обоих расплавов). Данное смещение может быть обусловлено восстановлением ионов самария в расплаве выделившимся щелочным металлом. Таким образом, характер полученных поляризационных кривых в исследуемых расплавах указывает, что ионы самария восстанавливаются на вольфрамовом катоде в две стадии: Sm(III) $\rightarrow$ Sm(I) и Sm(II) $\rightarrow$ Sm(0).

В литературе имеется достаточно обширная информация, посвященная изучению катодного восстановления самария на электродах различной природы в расплавленных солевых средах. На инертных вольфрамовом и молибденовом электродах в расплавах на основе эвтектической смеси 3LiCl-2KCl при электровосстановлении иона Sm(III) наблюдается только один процесс, соответствующий стадии Sm(III)/Sm(II) [35, 36]. Последующее восстановление ионов Sm(II) до Sm(0) в пределах потенциалов электрохимического окна не наблюдалось из-за предшествующего восстановления Li(I) из растворителя, которое не позволяло зафиксировать электровосстановление ионов Sm(II) на инертной подложке. Восстановление Sm(III) до Sm(II) происходит в квазиобратимом электрохимическом режиме. Данные исследования проводили при температурах 673–873 K [35, 36]. На активных алюминиевых и никелевых электродах перезаряд Sm(II)/Sm(0) наблюдали в пределах электроактивного диапазона в эвтектической смеси 3LiCl-2KCl. Сдвиг потенциала окислительно-восстановительной

пары обусловлен уменьшением активности Sm в металлической фазе вследствие образования сплавов Sm–Al и Sm–Ni на границе раздела [36–38]. Полученные в настоящей работе данные об электрохимическом поведении ионов самария, таким образом, согласуются с литературными.

# 3.1.3 Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих хлорид европия

На рисунке 3.10 представлены примеры катодных поляризационных кривых, зарегистрированных в европийсодержащих расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl и эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl. Видно, что, как и в предыдущих случаях, потенциал индикаторного электрода в расплаве на основе эвтектической смеси NaCl–KCl–CsCl смещён в область отрицательных значений, по сравнению с расплавом NaCl–KCl. Это соответствует известной тенденции смещения потенциалов в область отрицательных значений с увеличением среднего радиуса катиона соли-растворителя и повышением температуры. Характерной особенностью полученных поляризационных кривых является наличие двух областей стабилизации потенциала – первой около –(0,9-1,0) В (для NaCl–KCl–EuCl<sub>3</sub>) и –(0,8-0,9) В (для 6NaCl–5KCl–9CsCl–EuCl<sub>3</sub>) и второй около –(3,4-3,7) В (для NaCl–KCl–EuCl<sub>3</sub>) и –(3,0-3,3) В (для 6NaCl–5KCl–9CsCl–EuCl<sub>3</sub>).

Первая область стабилизации потенциала может быть логично отнесена к восстановлению ионов Eu(III) до Eu(II). Условный формальный окислительновосстановительный потенциал пары Eu(III)/Eu(II) согласуется с полученными в данной работе (разделы 3.2.3 и 4.3) и с имеющимися литературными данными [41–43].

Вторая область стабилизации потенциала вероятнее всего соответствует выделению щелочного металла. Из поляризационных кривых следует, что выделение щелочных металлов и европия на поверхности вольфрамового катода происходит при потенциалах ниже -3,0 В (NaCl-KCl) и -3,3 В (6NaCl-5KCl-9CsCl). Также из анализа поляризационных кривых следует, что потенциал не стабилизировался на некотором постоянном значении, с ростом плотности поляризующего тока происходило плавное смещение потенциала в отрицательную область. Это обусловлено выделением при аналогичных значениях потенциала щелочных металлов, что соответствует потенциалам

выделения щелочных металлов в исследуемых расплавах, полученных в данной работе (рисунок 3.10).



NaCl-KCl-EuCl<sub>3</sub>: 1028 K, 1,43 мас. % Eu,S<sub>раб.эл.</sub> = 1,0 см<sup>2</sup>. 6NaCl-5KCl-9CsCl-EuCl<sub>3</sub>: 835 K, 1,50 мас. % Eu, S<sub>раб.эл.</sub> = 0,93 см<sup>2</sup>

Рисунок 3.10 – Поляризация вольфрамового катода в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих хлорид европия

В расплаве NaCl-KCl-CsCl, содержащем хлорид европия, на поляризационной кривой наблюдается небольшой участок стабилизации потенциалов в области значений -(2,3-2,4) В. Известно [82], что условный формальныйый потенциал европия в хлоридных расплавах при 723–973 К составляет –(3,3–3,5) В. При указанных потенциалах происходит восстановление ионов Eu(II) до Eu(0). Потенциал пары Eu(III)/Eu(0) имеет более положительные значения. Так, в расплаве NaCl-KCl при 973 К значение условного формального электродного потенциала E\*<sub>Eu(III)/Eu</sub> составляет -2,451 В [82]. Таким образом, указанный участок стабилизации потенциала на поляризационной кривой можно отнести к восстановлению ионов Eu(III) до Eu(0).

На поляризационной кривой, зарегистрированной в расплаве NaCl-KCl, наблюдается резкое смещение потенциалов в положительную область при повышении силы тока в области выделения щелочного металла и европия. Это может быть

обусловлено вторичным восстановлением ионов европия выделившимся и растворившимся в электролите щелочным металлом.

Таким образом, характер катодной поляризационной кривой в расплаве 6NaCl– 5KCl–9CsCl указывает на возможное протекание трёх электродных процессов: перезарядов Eu(III)  $\rightarrow$  Eu(II), Eu(III)  $\rightarrow$  Eu(0) и Eu(II)  $\rightarrow$  Eu(0). Для расплава NaCl–KCl восстановление европия на инертном вольфрамовом электроде протекает в две стадии: Eu(III)  $\rightarrow$  Eu(II) и Eu(II)  $\rightarrow$  Eu(0). Разряд ионов Eu(II) до металла в расплаве NaCl–KCl– CsCl ожидаемо протекает при более отрицательных значениях потенциалов, чем в расплаве NaCl–KCl.

## 3.2 Исследование восстановления ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов методом циклической вольтамперометрии

По своим окислительно-восстановительным свойствам ионы самария, европия и иттербия достаточно сильно отличаются. Примеры циклических вольтамперограмм, зарегестрированных в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl и эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащих хлориды исследованных P3Э, приведены на рисунке 3.11. Представленные результаты указывают, что из рассмотренных элементов в степени окисления +3 наибольшей устойчивостью в расплавах будут обладать ионы Sm(III), а наименьшей Eu(III). Ионы P3Э(III) более устойчивы в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl по сравнению с расплавом NaCl-KCl. Повышение устойчивости связано с величиной среднего радиуса катионов щелочных металлов соли-растворителя, которые образуют вторую координационную сферу вокруг комплексных ионов P3Э и оказывают на них поляризующее действие. Эксперименты, посвященные изучению перезаряда P3Э(III)/P3Э(II) (P3Э = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных были выполнены по методике, представленной в разделе 2.6.



Рисунок 3.11 – Примеры циклических вольтамперограмм, зарегистрированных в расплавах 6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl, содержащих ионы Eu, Yb, Sm. *T* = 823 K и 973 K, соответственно, скорость поляризации рабочего электрода (вольфрам) 0,2 B/c

#### 3.2.1 Расплавы, содержащие хлорид иттербия

Примеры циклических вольтамперных кривых, зарегистрированных в расплавах (6NaCl-5KCl-9CsCl)-YbCl<sub>3</sub> и (NaCl-KCl)-YbCl<sub>3</sub> при температурах 823 и 973 К, соответственно, представлены на рисунках 3.12 и 3.13. Эксперименты в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl-YbCl<sub>3</sub> проводили в интервале температур 823-1123 К, в расплаве NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> в интервале 973-1123 К. Во всех случаях характер вольтамперных кривых был аналогичен, представленным на рисунках 3.11 и 3.12. Форма катодного и анодного пиков на вольтамперограммах указывает на протекание обратимого процесса с участием растворимых в электролите окисленной и восстановленной форм иттербия для обоих наблюдаемый исследованных расплавов. Логично предположить, что электрохимический процесс соответствует обратимой электрохимической реакции восстановления ионов Yb(III) до Yb(II):

$$Yb(III) + \bar{e} \rightleftharpoons Yb(II) \tag{3.1}$$



Рисунок 3.12 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>3</sub>, 1,182 мас. % иттербия, 823 К. Скорость поляризации рабочего электрода варьировали в интервале 0,1–0,01 В/с



Рисунок 3.13 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплав (NaCl–KCl)–YbCl<sub>3</sub>, 1,059 мас. % иттербия, 973 К. Скорость поляризации рабочего электрода варьировали в интервале 0,1–0,01 В/с

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что значения потенциалов катодного и анодного пиков не зависят от скорости поляризации рабочего электрода при скоростях поляризации до 0,1 В/с (рисунки 3.14 и 3.15), а в еличина тока катодного и анодного пиков прямо пропорциональна квадратному корню скорости поляризации (рисунки 3.16 и 3.17). На основании данных диагностических критериев и согласно

теории циклической вольтамперометрии [83–85] можно заключить, что электродный процесс восстановления ионов иттербия (III) является обратимым и контролируется процессом массопереноса.



Рисунок 3.14 – Зависимость величин потенциалов катодного и анодного пиков перезаряда Yb(III)/Yb(II) от логарифма скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–YbCl<sub>3</sub>. T = 923 K. Содержание иттербия в расплаве 1,902 мас. %



Рисунок 3.15 – Зависимость величин потенциалов катодного и анодного пиков перезаряда Yb(III)/Yb(II) от логарифма скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси NaCl–KCl–YbCl<sub>3</sub>. Т = 973 К. Содержание иттербия в расплаве 1,059 мас. %



Рисунок 3.16 Зависимость величин тока катодного и анодного пиков перезаряда Yb(III)/Yb(II) от квадратного корня скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эквимольной смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–YbCl<sub>3</sub>. T = 923 K. Содержание иттербия в расплаве 1,902 мас. %



Рисунок 3.17 Зависимость величин тока катодного и анодного пиков перезаряда Yb(III)/Yb(II) от квадратного корня скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl–YbCl<sub>3</sub>. T = 973 K. Содержание иттербия в расплаве 1,059 мас. %

Число электронов (n), принимающих участие в электродной реакции, для данного процесса может быть рассчитано исходя из разности потенциалов пика и полупика:

$$E_P^C - E_{P/2}^C = -2,2 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F},\tag{3.2}$$

где  $E^{C}_{p}$  – потенциал пика катодного процесса, В;  $E^{C}_{p/2}$  – потенциал полупика катодного процесса, В; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль. Рассчитанное по данной зависимости число электронов, принимающих участие в процессе восстановления, близко к единице, результаты представлены в таблице 3.1. Полученные результаты

подтверждают, что наблюдаемый катодный процесс, соответствует одноэлектронному восстановлению хлоридных ионов Yb(III) до Yb(II), реакция (3.1).

Расилар	Температура К	n, Количество электронов,		
Тасплав	температура, к	принимающих участие в реакции		
	973	1,03±0,11		
NaCl–KCl	1023	1,02±0,10		
	1123	1,13±0,26		
	823	1,01±0,10		
ENACL SVCL OCACL	923	0,98±0,09		
olvaci-JKCI-9CSCI	1023	0,98±0,10		
	1123	$1,18\pm0,06$		

Таблица 3.1 – Число электронов, принимающее участие в процессе восстановления ионов иттербия Yb(III) в исследуемых расплавах

Ионы иттербия (III) в хлоридных расплавах образуют шестикоординированные комплексы YbCl<sub>6</sub><sup>3–</sup>. Коэффициенты диффузии комплексных ионов иттербия для рассматриваемого окислительно-восстановительного процесса можно рассчитать по уравнению Рендлса-Шевчика:

$$I_{\rm p} = 0,446 \cdot (n \cdot F)^{3/2} \cdot C_0 \cdot S \cdot \left(\frac{D \cdot \nu}{R \cdot T}\right)^{1/2}, \tag{3.3}$$

где I<sub>p</sub> – ток пика, A; S – площадь поверхности рабочего электрода, см<sup>2</sup>; C<sub>0</sub> – концентрация электроактивных частиц в объеме электролита, моль/см<sup>3</sup>; D – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с; v – скорость поляризации рабочего электрода, B/c; R, T, n, F – как указано ранее.

Эмпирические зависимости величин коэффициентов диффузии ионов YbCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> от температуры описываются уравнением Аррениуса в координатах lgD – 1/T, и для расплавов на основе 6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl, содержащих хлорид иттербия, имеют следующий вид:

$$lg D_{[YbCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,34 - \frac{2476}{T} \pm 0,022, \, \text{cm}^2/\text{c}$$
(3.4)

$$lg D_{[YbCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -3,83 - \frac{680}{T} \pm 0,005, \, \text{cm}^2/\text{c}$$
(3.5)

Расчёт погрешностей для всех эмпирических уравнений в данной работе был выполнен в соответствии с [86–88].

На рисунке 3.18 проведено сравнение полученных в данной работе значений коэффициентов диффузии ионов иттербия (III) в расплавах на основе 6NaCl–5KCl– 9CsCl и NaCl–KCl с имеющимися в литературе данными для расплавов на основе хлоридов щелочных металлов. Видно, что результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с имеющимися в литературе, однако наклон температурной зависимости для расплава NaCl–KCl более пологий. С увеличением среднего радиуса катиона соли-растворителя коэффициенты диффузии ионов иттербия закономерно и ожидаемо возрастают.



Рисунок 3.18 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов иттербия(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов 3LiCl–2KCl [24,79], NaCl–KCl(1) [24,77], NaCl–KCl(2) [23], 6NaCl–5KCl–9CsCl [78], NaCl–2CsCl [80], CsCl [24,23,89], : 6NaCl–5KCl–9CsCl (данная работа), NaCl–KCl (данная работа)

По температурной зависимости коэффициентов диффузии ионов иттербия была оценена величина энергии активации процесса диффузии. Рассчитанные значения и их сравнение с имеющимися в литературе данными для других солей-растворителей, представлены в таблице 3.2. Полученные в данной работе значения энергии активации процесса диффузии ионов Yb(III) в расплаве NaCl–KCl заметно выше, приведенных в литературе, а для расплава 6NaCl-5KCl-9CsCl несколько ниже приведенных в литературе.

Таблица 3.2 – Значения энергии активации процесса диффузии ионов иттербия (III) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов

Расплав	3LiCl– 2KCl	NaCl–KCl		6NaCl–5KCl– 9CsCl		NaCl– 2CsCl	CsCl		
–Еа, кДж/моль	38,3	45,4	46,4	73,3	51,3	44,8	56,2	54,4	55,6
Источник	[24] [79]	[24] [77]	[23]	Данная работа	[78]	Данная работа	[80]	[35][ 82]	[81]

Аналогичным образом по анодным ветвям циклических вольтамперограмм были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов иттербия (II) в исследованных расплавах Полученные температурные зависимости описываются следующими уравнениями:

$$lg D_{[YbCl_6]^{4-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,69 - \frac{2194}{T} \pm 0,009, \, \mathrm{cm}^{2/c}$$
(3.6)

$$lg D_{[YbCl_6]^{4-}(NaCl-KCl)} = 0,81 - \frac{6114}{T} \pm 0,200, \, \text{cm}^2/\text{c}$$
(3.7)

В таблице 3.3 представлены коэффициенты диффузии для растворов ионов Yb(III) и Yb(II) в исследуемых расплавах хлоридов щелочных металлов, полученные входе данных исследований.

Расплав	Температура, К	lgD <sub>Yb(III)</sub> , см <sup>2</sup> /с	lgD <sub>Yb(II)</sub> , cm <sup>2</sup> /c	
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-5,37	-5,34	
	923	-5,00	-5,07	
	1023	-4,71	-4,85	
	1123	-4,58	-4,62	
NaCl–KCl	973	-4,57	-5,70	
	1023	-4,50	-5,40	
	1123	-4,44	-4,49	

Таблица 3.3 – Коэффициенты диффузии растворов ионов Yb(III) и Yb(II) в расплавах NaCl-KCl 6NaCl-5KCl-9CsCl

Ионы иттербия (II) в хлоридных расплавах могут образовывать шести- или четырёх-координированные комплексы, YbCl<sub>6</sub><sup>4–</sup> или YbCl<sub>4</sub><sup>2–</sup>. Полученные в данной работе значения коэффициентов диффузии ионов Yb(II) несколько меньше, чем для

68

Yb(III) для обоих исследованных расплавов. В литературе не удалось найти информацию о коэффициентах диффузии ионов Yb(II) в исследуемых расплавах, чтобы провести сравнение результатов, получных в ходе выполнения настоящей работы, с данными других авторов.

Согласно теории вольтамперометрии для обратимого электрохимического процесса между потенциалами катодного ( $E_P^C$ ) и анодного ( $E_P^A$ ) пиков и потенциалом полуволны ( $E_{1/2}$ ) справедливы соотношения:

$$E_P^C = E_{1/2} - 1.11 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F'}$$
(3.8)

$$E_P^A = E_{1/2} + 1.11 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F'},$$
(3.9)

$$\frac{(E_P^C + E_P^A)}{2} = E_{1/2},$$
(3.10)

$$E_{1/2} = E_{Yb(III)/Yb(II)}^{0} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot ln \left(\frac{D_{Yb(II)}}{D_{Yb(III)}}\right)^{1/2} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot ln \left(\frac{\gamma_{Yb(III)}}{\gamma_{Yb(II)}}\right)$$
(3.11)

В области концентраций потенциалопределяющих ионов, не превышающих величину (3–5)·10<sup>-2</sup> мольной доли, можно полагать, что коэффициенты активности ионов в расплавленных солях остаются практически постоянными. В солевых расплавах обычно используют условный формальный потенциал (Е\*<sub>(Yb(III)/Yb(II)</sub>) [85]:

$$E^* = E^0_{Yb(III)/Yb(II)} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot ln\left(\frac{\gamma_{Yb(III)}}{\gamma_{Yb(II)}}\right)$$
(3.12)

Для оценки величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала в первом приближении обычно предполагают, что величины коэффициентов диффузии ионов трёх- и двухвалентного иттербия близки между собой [13, 77]. В данной работе для получения более точных значений окислительно-восстановительных потенциалов влияние второго слагаемого уравнения (3.11) было учтено, несмотря на его относительно малое влияние на величину условного формального окислительно-восставляло 0,6–8,8 мВ, а для расплава (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>3</sub> – 0,2–1,3 мВ. С увеличением температуры влияние данного слагаемого на величину  $E^*_{Yb(III)/Yb(II)}$  уменьшается. Во

всех случаях вклад второго слагаемого уравнения (3.11) не превышает погрешность для зависимости условного формального окислительно-восстановительного потенциала от температуры для исследуемых расплавов. Исходя из вышесказанного, оценку величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала  $E^*_{Yb(III)/Yb(II)}$  проводили по уравнениям:

$$E^*_{Yb(III)/Yb(II)} = E_P^C + 1,11 \cdot \frac{R \cdot T}{F} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\frac{D_{Yb(II)}}{D_{Yb(III)}}\right)^{1/2},$$
(3.13)

$$E^*_{Yb(III)/Yb(II)} = E_P^A - 1,11 \cdot \frac{R \cdot T}{F} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot ln \left(\frac{D_{Yb(II)}}{D_{Yb(III)}}\right)^{1/2},$$
(3.14)

$$E^*_{Yb(III)/Yb(II)} = \frac{(E_P^C + E_P^A)}{2} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot ln \left(\frac{D_{Yb(II)}}{D_{Yb(III)}}\right)^{1/2}$$
(3.15)

Полученные на основании обработки суммы экспериментальных данных температурные зависимости условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Yb(III)/Yb(II) в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl в интервале 823-1123 К и эквимольной смеси NaCl-KCl в интервале 973-1123 К описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$E^{*}_{Yb(III)/Yb(II)(NaCl-KCI)} = -1,940 + 3,10 \cdot T \cdot 10^{-4} \pm 0,016, B$$
(3.17)

В таблице 3.4 приведены условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы пары Yb(III)/Yb(II) в исследованных расплавах. Имеющиеся в литературе и полученные в ходе выполнения настоящей работы данные по величинам условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Yb(III)/Yb(II) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов представлены на рисунке 3.19. Видно, что полученные в настоящей работе величины очень хорошо согласуются с имеющимися в литературе для более узких температурных интервалов результатами измерения окислительно-восстановительных потенциалов иттербия в расплавах 6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl. Наблюдаемая тенденция уменьшения величины окислительновосстановительного потенциала с ростом среднего радиуса катиона соли-растворителя также соответствует ожидаемой.

Таблица	3.4 –	Услов	ные фор	мальные	окислительно	-восстановители	ьные по	отенциалы
ионов Ү	o(III)/Y	b(II) в p	асплавах	6NaCl-5	KCl–9CsCl и N	laCl–KCl		

Расплав	Температура, К	E* <sub>Yb(III)/Yb(II)</sub> , B
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-1,841
	923	-1,760
	1023	-1,680
	1123	-1,657
NaCl–KCl	973	-1,662
	1023	-1,605
	1123	-1,600

T, K



Рисунок 3.19 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов. 3LiCl–2KCl [78]; NaCl–KCl [77]; 6NaCl–5KCl–9CsCl [78]; NaCl–2CsCl (1) [19]; NaCl–2CsCl (2) [80]; 7 – CsCl [24, 90]; 6NaCl–5KCl–9CsCl (данная работа); NaCl-KCl (данная работа)

На основании полученных данных была проведена оценка основных термодинамических характеристик раствора трихлорида иттербия в расплавах 6NaCl– 5KCl–9CsCl и NaCl–KCl. Для реакции:

$$YbCl_{2 (расплав)} + \frac{1}{2} Cl_{2 (газ)} \rightleftharpoons YbCl_{3 (расплав)}$$
(3.18)

изменение условной формальной энергии Гиббса можно определить по выражению:

$$\Delta G^* = n \cdot F \cdot E^* \tag{3.19}$$

С учётом уравнения температурной зависимости:

$$\Delta G^*_{[YbCl_6]^{3-}} = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* \tag{3.20}$$

было получены эмпирические выражение для исследуемых расплавов:

$$\Delta G^*[YbCl_6]^{3-}$$
 (6NaCl-5KCl-9CsCl) = -227,58 +0,0612 T, кДж/моль (3.21)

$$\Delta G^{*}[YbCl_{6}]^{3-}$$
 (NaCl-KCl) = -187,18 +0,0299 · T, кДж/моль (3.22)

Из уравнений (3.21) и (3.22) были получены значения изменения энтальпии образования раствора трихлорида иттербия по реакции (3.18) в исследуемых расплавах:  $\Delta H_{[YbCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -228 K Дж/моль и \Delta H_{[YbCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -187 K Дж/моль$ 

Изменение условной формальной энергии Гиббса химической реакции связано с условной константой равновесия уравнением:

$$\Delta G^*_{[YbCl_6]^{3-}} = -R \cdot T \cdot \ln K^* \tag{3.23}$$

На основе экспериментальных данных были получены следующие температурные зависимость условной константы равновесия:

$$lg K^*_{[YbCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -3,20 + \frac{11891}{T}$$
(3.24)

$$lg K^*_{[YbCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -1,56 + \frac{9781}{T}$$
(3.25)

### 3.2.2 Расплавы, содержащие хлорид самария

Примеры циклических вольтамперограмм, зарегистрированных в расплавах (6NaCl-5KCl-9CsCl)–SmCl<sub>3</sub> при 823 К и (NaCl–KCl)–SmCl<sub>3</sub> при 973 К представлены на рисунках 3.20 и 3.21 соответственно. Аналогичные результаты были получены в интервале 823–1123 К для расплава на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl и в интервале 973–1123 К для расплава на основе эквимольной смеси NaCl–KCl. Форма катодного и анодного пиков на вольтамперограммах указывает на протекание обратимого процесса с участием растворимых в электролите окисленной и

восстановленной форм самария. Наблюдаемый электрохимический процесс соответствует обратимой электрохимической реакции восстановления ионов Sm(III) до Sm(II):

$$Sm(III) + \bar{e} \rightleftharpoons Sm(II)$$
 (3.26)



Рисунок 3.20 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub>. Содержание самария в расплаве составляло 1,341 мас. %. Т=823К. Скорость поляризации рабочего электрода варьировалась в интервале 0,1–0,01 В/с

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что значения потенциалов катодного и анодного пиков не зависят от скорости поляризации рабочего электрода, рисунок 3.22 и 3.23. Величина тока катодного и анодного пиков прямо пропорциональна 3.25. Согласно квадратному корню скорости поляризации, рисунок 3.24 И диагностическим критериям циклической вольтамперометрии [83-85] можно заключить, что электродный процесс восстановления ионов самария(III) является обратимым и контролируется процессом массопереноса.


Рисунок 3.21 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплав NaCl– KCl–SmCl<sub>3</sub>. Содержание самария в расплаве составляло 1,149 мас. %. Т=973К. Скорость поляризации рабочего электрода варьировалась в интервале 0,1–0,01 В/с



Рисунок 3.22 – Зависимость величин потенциалов катодного и анодного пиков перезаряда Sm(III)/Sm(II) от десятичного логарифма скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub>. T = 823K. Содержание самария в расплаве 1,341 мас. %

Число электронов, принимающих участие в процессе восстановления, рассчитывали по уравнению (3.2). Полученное значение близко к единице (таблица 3.5), следовательно, наблюдаемый электрохимический процесс соответствует одноэлектронному восстановлению хлоридных ионов Sm(III) до Sm(II), реакция (3.26).



Рисунок 3.23 – Зависимость величин потенциалов катодного и анодного пиков перезаряда Sm(III)/Sm(II) от десятичного логарифма скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub>. T = 973K. Содержание самария в расплаве 1,149 мас. %



Рисунок 3.24 – Зависимость величин тока катодного и анодного пиков перезаряда Sm(III)/Sm(II) от квадрата скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub>. Т = 823К. Содержание самария в расплаве 1,341 мас. %



Рисунок 3.25 – Зависимость величин тока катодного и анодного пиков перезаряда Sm(III)/Sm(II) от квадрата скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl–SmCl<sub>3</sub>. T = 973K, Содержание самария в расплаве 1,149 мас. %

Расплав	Температура, К	n, количество электронов
		принимающих участие в реакции
NaCl–KCl	973	$1,06\pm0,05$
	1023	$1,14\pm0,06$
	1123	$1,05\pm0,12$
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	1,03±0,10
	923	0,99±0,10
	1023	0,96±0,08
	1123	1,15±0,06

Таблица 3.5 – Число электронов принимающее участие в процессе восстановления ионов Sm(III) в исследуемых расплавах

Ионы самария (III) в хлоридных расплавах образуют шестикоординированные комплексы SmCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>. В случае использования торцевого рабочего электрода коэффициенты диффузии комплексных ионов самария можно рассчитать по уравнению Рендлса-Шевчика (3.3). Полученные для различных температур величины представлены на рисунке 3.11. Эмпирические зависимости коэффициентов диффузии ионов SmCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> от температуры для исследуемых расплавов описывается уравнением Аррениуса в координатах lgD – 1/T:

$$lg D_{[SmCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CSCl)} = -1,59 - \frac{3031}{T} \pm 0,009, \text{cm}^2/\text{c}$$
(3.27)

$$lg D_{[SmCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -2,01 - \frac{2822}{T} \pm 0,053, \, \text{cm}^{2/2}\text{c}$$
(3.28)

На рисунке 3.26 представлено сравнение значений коэффициентов диффузии ионов самария (III) в расплавах на основе эвтектической 6NaCl–5KCl–9CsCl и эквимольной смеси NaCl–KCl с имеющимися в литературе данными для расплавов на основе хлоридов щелочных металлов. Из представленных зависимостей видно, что коэффициенты диффузии для расплава (NaCl–KCl)–SmCl<sub>3</sub> несколько меньше, чем для расплава (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>3</sub>. Непосредственное сравнение полученных в настоящей работе результатов с литературными данными затруднительно, так как в литературе нет данных по исследованным расплавам. Для расплавов на основе хлоридов целочных металлов коэффициенты диффузии ионов самария возрастают с увеличением среднего радиуса катиона соли-растворителя. Исключением являются низкие температуры (823K), где коэффициенты диффузии ионов Sm(III) в расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl оказались несколько ниже, чем в расплаве NaCl–2CsCl. Для расплава NaCl–

КСІ коэффициенты диффузии оказались меньше, чем для всех приведенных солейрастворителей (рисунок 3.25).

По температурной зависимости коэффициентов диффузии ионов самария (III) была оценена величина энергии активации процесса диффузии. Полученное значение вместе с имеющимися в литературе данными для других солей-растворителей представлено в таблице 3.6. Значения, полученные в ходе данной работы, ниже ожидаемых, для обоих исследуемых расплавов.

Таблица 3.6 – Значения энергии активации процесса диффузии ионов самария (III) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов

Расплав	3LiCl-2KCl	NaCl–KCl	6NaCl–5KCl– 9CsCl	NaCl–2CsCl
Еа, кДж/моль	44,3	30,4	38,5	63,14
Источник	[30]	Данная работа	Данная работа	[80]



Рисунок 3.26 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов самария (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов 3LiCl–2KCl [30], NaCl–2CsCl [80], 6NaCl–5KCl–9CsCl (настоящая работа), NaCl–KCl (настоящая работа)

По анодным ветвям циклических вольтамперограмм были рассчитаны коэффициенты диффузии растворов ионов самария (II) для обоих исследованных расплавов. Полученные температурные зависимости описываются следующими уравнениями:

$$lg D_{[SmCl_6]^{4-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,25 - \frac{2728}{T} \pm 0,001, \text{cm}^2/\text{c}$$
(3.29)

$$lg D_{[SmCl_6]^{4-}(NaCl-KCl)} = -3,35 - \frac{1454}{T} \pm 0,008, \text{cm}^{2/\text{c}}$$
(3.30)

В таблице 3.7 представлены коэффициенты диффузии для ионов Sm(III) и Sm(II) в исследуемых расплавах хлоридов щелочных металлов, полученные в ходе данных исследований. Видно, что значения коэффициентов диффузии ионов Sm(II) во всём исследованном температурном диапазоне меньше, чем для Sm(III). Как и в случае иттербия, коэффициенты диффузии ионов самария (II) ниже, чем ионов самария (III).

NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–90	CsCl		
Расплав	Температура, К	$lgD_{Sm(III)}, cM^2/c$	$lgD_{Sm(II)}, cm^2/c$
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-5,26	-5,57
	923	-4,88	-5,21
	1023	-4,57	-4,92
	1073	-4,44	-4,79
	1123	-4,25	-4,69
NaCl–KCl	973	-4,87	-4,85
	1023	-4,83	-4,76
	1123	-4 50	-4 65

Таблица 3.7 – Коэффициенты диффузии растворов ионов Sm(III) и Sm(II) в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl

Для обратимого электрохимического процесса справедливы соотношения (3.8-3.10). Для оценки величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала использовали методику, описанную в разделе 2.6. В настоящей работе было учтено влияние второго слагаемого в уравнении (3.11) на величину  $E *_{Sm(III)/Sm(II)}$ , несмотря на его относительно небольшой вклад. Так, для расплава (NaCl-KCl)-SmCl<sub>3</sub> поправка составляла 0,2–1,6 мВ, а для расплава (6NaCl-5KCl-9CsCl)-SmCl<sub>3</sub> 2,0–4,7 мВ; с увеличением температуры влияние данного слагаемого на величину  $E *_{Sm(III)/Sm(II)}$ увеличивается незначительно. Во всех случаях вклад второго слагаемого уравнения (3.11) не превышает погрешность определения условного формального окислительновосстановительного потенциала. Оценку величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала (E\*(Sm(III)/Sm(II)) проводили по уравнениям (3.13 - 3.15).

Полученные на основании обработки суммы экспериментальных данных температурные зависимости условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Sm(III)/Sm(II) в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-

9CsCl в интервале температур 823–1123 К и эквимольной смеси NaCl-KCl в температурной области 973–1123 К описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$E^*_{Sm(III)/Sm(II)(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,852 + 8,47 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,021, B$$
(3.31)

$$E^*_{Sm(III)/Sm(II)(NaCl-KCl)} = -2,754 + 8,11 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,014, B$$
(3.32)

В таблице 3.8 представлены условные формальные окислительновосстановительные потенциалы ионов Sm(III)/Sm(II) в исследуемых расплавах, полученные в ходе данных исследований.

Таблица 3.8 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Sm(III)/Sm(II) в расплавах 6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl

Расплав	Температура, К	E* <sub>Sm(III)/Sm(II)</sub> , B
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-2,161
	923	-2,068
	1023	-1,976
	1073	-1,929
	1123	-1,918
NaCl–KCl	973	-1,961
	1023	-1,930
	1123	-1,841

На рисунке 3.27 представлены имеющиеся в литературе и полученные в ходе выполнения настоящей работы данные по величинам условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Sm(III)/Sm(II) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов. Видно, что полученные в данной работе результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными для солей-растворителей иного катионного состава. Величина окислительно-восстановительного потенциала закономерно уменьшается с ростом среднего радиуса катиона соли-растворителя. Следует отметить, что полученные в настоящей работе значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Sm(III)/Sm(II) в расплаве 6NaCl–5KCl–9CsCl при 1073 К оказались несколько выше, чем в расплаве KCl, полученными в работе [81]. Принимая во внимание близость катионных радиусов для расплава KCl (0,133 нм) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (0,137 нм) вполне возможно, что такая близость величин условных

формальных окислительно-восстановительных потенциалов и их обратная зависимость от радиуса катиона соли-растворителя определяются погрешностью измерений.



Рисунок 3.27 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Sm(III)/Sm(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов. LiCl [81]; 3LiCl–2KCl [30]; NaCl–KCl [81]; KCl [81]; NaCl–2CsCl [80]; CsCl [81]; 6NaCl–5KCl–9CsCl (данная работа); NaCl–KCl (данная работа)

На основании полученных данных была проведена оценка основных термодинамических характеристик раствора трихлорида самария в эвтектическом расплаве хлоридов натрия, калия и цезия. Для реакции

$$\operatorname{SmCl}_{2 \text{ (расплав)}} + \frac{1}{2} \operatorname{Cl}_{2 \text{ (газ)}} \rightleftarrows \operatorname{SmCl}_{3 \text{ (расплав)}}$$
(3.33)

Изменение условной формальной энергии Гиббса образования раствора хлорида самария можно определить по выражению (3.19), с учетом температурной зависимости (3.20) было получены эмпирические выражения для исследуемых расплавов:

$$\Delta G^*_{[SmCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -275,18 + 0,0820 \cdot T,$$
КДж/моль (3.34)

$$\Delta G^*_{[SmCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -266,71 + 0,0782 \cdot T, KДж/моль$$
 (3.35)

С помощью уравнений 3.34 и 3.35 были получены значения изменения энтальпии

для реакции (3.33) в исследуемых расплавах:  $\Delta H_{[SmCl_6]^3-(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -275$  КДж/моль и  $\Delta H_{[SmCl_6]^3-(NaCl-KCl)} = -267$  КДж/моль.

Изменение условной формальной энергии Гиббса химической реакции связано с условной константой равновесия уравнением (3.23). На основе экспериментальных данных была получена следующая температурные зависимости условной константы равновесия для расплавов на основе 6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl содержащие раствор хлорид самария:

$$lg K^*_{[SmCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl} = 4,28 + \frac{14378}{T}$$
(3.36)

$$lg K^*_{[SmCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = 4,09 + \frac{13936}{T}$$
(3.37)

### 3.2.3 Расплавы, содержащие хлорид европия

Примеры циклических вольтамперограмм, зарегистрированных в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащем хлорид европия, при температуре 823 К и для расплава NaCl-KCl при температуре 973 К представлены на рисунках 3.28 и 3.29. Аналогичные результаты были получены в расплаве (6NaCl-5KCl-9CsCl)-EuCl<sub>3</sub> в интервале температур 823-1123 К и в расплаве (NaCl-KCl)-EuCl<sub>3</sub> в температурной области 973-1123 К. Для расплава (6NaCl-5KCl-9CsCl)-EuCl<sub>3</sub> в температурной области 823-923 К форма катодного и анодного пиков на вольтамперограммах указывает на протекание обратимого процесса с участием растворимых в электролите окисленной и восстановленной форм европия. Наблюдаемый электрохимический процесс соответствует обратимой электрохимической реакции восстановления ионов Eu(III) до Eu(II):

$$\operatorname{Eu}(\operatorname{III}) + \bar{e} \rightleftarrows \operatorname{Eu}(\operatorname{II}) \tag{3.38}$$

В интервале температур 1023–1123 К форма катодного и анодного пика указывает на протекание квазиобратимого процесса, обусловленного смещением равновесия реакции восстановления в сторону образования комплексных соединений европия со степенью окисления +2, вследствие термического разложения хлоридных комплексов Eu(III).



Рисунок 3.28 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl-EuCl<sub>3</sub>. Содержание европия в расплаве составляло 0,927 мас. %. T=823K. Скорость поляризации рабочего электрода варьировалась в интервале 0,1–0,01 В/с



Рисунок 3.29 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве NaCl– KCl–EuCl<sub>3</sub>. Содержание европия в расплаве составляло 1,232 мас. %. Т = 973К. Скорость поляризации рабочего электрода варьировалась в интервале 0,1–0,01 В/с

Для расплава (NaCl–KCl)–EuCl<sub>3</sub> в интервале температур 973–1123 К исходя из формы пиков на вольтамперограммах можно предположить, что протекает квазиобратимый процесс восстановления ионов европия, также обусловленный термическим разложением комплексных соединений Eu(III).

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что значения потенциалов катодного и анодного пиков не зависят от скорости поляризации рабочего электрода, рисунки 3.30 и 3.31.



Рисунок 3.30 – Зависимость величин потенциалов катодного и анодного пиков перезаряда Eu(III)/Eu(II) от десятичного логарифма скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–EuCl<sub>3</sub>. T = 823K. Содержание севропия в расплаве составило 0,927 мас. %



Рисунок 3.31 – Зависимость величин потенциалов катодного и анодного пиков перезарядаEu(III)/Eu(II) от десятичного логарифма скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub>. Т = 1173K. Содержание европия в расплаве составило 1,083 мас. %

Величина тока катодного и анодного пиков прямо пропорциональна квадратному корню скорости поляризации, рисунки 3.32 и 3.33. На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии [83-85] можно заключить, что электродный процесс восстановления ионов европия (III) является обратимым и контролируется массопереносом для расплава 6NaCl-5KCl-9CsCl-EuCl<sub>3</sub> в температурной области 823-923 К. С увеличением температуры значения катодных пиков возрастают с увеличением квадрата скорости развертки, по сравнению с анодными пиками. Следовательно, с увеличением температуры происходит разложение хлоридных комплексов европия (III) исследуемых расплавах значительно интенсивнее, чем больше температура в эксперимента. Таким образом для расплава 6NaCl-5KCl-9CsCl-EuCl<sub>3</sub> в температурной области 1023-1123 К и расплава NaCl-KCl-EuCl<sub>3</sub> в интервале температур 973-1123 К процесс восстановления ионов европия (III) является квазиобратимым.

Число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе, рассчитывали по уравнению (3.2). Полученные значение представлены в таблице 3.9. Полученные экспериментальные данные указывают, что наблюдаемый электрохимический процесс соответствует одноэлектронному восстановлению хлоридных ионов Eu(III) до Eu(II), реакция (3.38).



Рисунок 3.32 – Зависимость величин тока катодного и анодного пиков перезаряда Eu(III)/Eu(II) от квадрата скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–EuCl<sub>3</sub>. Т = 823К. Содержание европия в расплаве составило 0,927 мас. %



Рисунок 3.33 – Зависимость величин тока катодного и анодного пиков перезаряда Eu(III)/Eu(II) от квадрата скорости поляризации рабочего электрода в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl–EuCl<sub>3</sub>. T = 1123K. Содержание европия в расплаве составило 1,083 мас. %

Таблица 3.9 – Число электронов, принимающих участие в процессе восстановления ионов Eu(III) в исследуемых расплавах

Расплав	Температура, К	n, Количество электронов
		принимающих участие в реакции
NaCl–KCl	973	1,11±0,11
	1023	1,12±0,07
	1123	1,09±0,13
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	1,02±0,10
	923	$1,01\pm0,08$
	1023	1,00±0,10
	1123	1,09±0,09

Ионы европия (III) в хлоридных расплавах образуют шестикоординированные комплексы  $EuCl_6^{3-}$ . Коэффициенты диффузии комплексных ионов европия были рассчитаны по уравнению Рендлса-Шевчика (3.3). Эмпирическая зависимость коэффициентов диффузии ионов  $EuCl_6^{3-}$  от температуры для исследуемых расплавов, содержащих европий описывается уравнением Аррениуса в координатах lgD – 1/T:

$$lg D_{[EuCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,11 - \frac{2743}{T} \pm 0,003 , cm^2/c$$
(3.39)

$$lg D_{[EuCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -3,40 - \frac{1192}{T} \pm 0,017 , cm^2/c$$
(3.40)

На рисунке 3.34 проведено сравнение значений коэффициентов диффузии ионов европия(III) в расплавах на основе смесей 6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl с имеющимися в литературе данными для расплавов на основе хлоридов щелочных металлов. Полученные значения коэффициентов диффузии для расплава (6NaCl–5KCl– 9CsCl)–EuCl<sub>3</sub> оказались ниже ожидаемых – они ниже, чем в расплаве эвтектической смеси NaCl–2CsCl и близки к расплаву CsCl. Значения коэффициентов диффузии в расплаве NaCl–KCl–EuCl<sub>3</sub> очень близки к значениям, представленным в работе [41]. Но необходимо также упомянуть тот факт, что в литературе имеется достаточно большой разброс значений коэффициентов диффузии даже для одной и той же системы NaCl–KCl [41, 42]. Также, из рисунка 3.34 видно, что наклон температурной зависимости коэффициентов диффузии ионов европия в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl оказался более крутым, чем для большинства других исследованных расплавов. Однако, он оказался очень близок к наклону температурной зависимости коэффициентов диффузии европия в расплавах на основе KCl [42].



Рисунок 3.34 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов европия (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов: NaCl–KCl (1) [80], NaCl–KCl (2) [41], KCl [42], NaCl–2CsCl [80], CsCl [42], 6NaCl–5KCl–9CsCl (данная работа), NaCl–KCl (данная работа)

По температурной зависимости коэффициентов диффузии ионов европия были оценены величины энергии активации процесса диффузии. Полученные значения вместе с имеющимися в литературе данными для других солей-растворителей представлены в таблице 3.10. Значения энергии активации процесса диффузии ионов европия (III), полученные в данной работе для расплава NaCl–KCl выше, чем приведенные в литературе, для расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl значения близки к ожидаемым.

Таблица 3.10 – Значения энергии активации процесса диффузии ионов европия (III) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов

Расплав		NaCl-I	KC1	KCl	6NaCl– 5KCl–9CsCl	NaCl–2CsCl	CsCl
Еа, кДж/моль	41,2	46,8	65,1	42,9	40,4	39,4	49,5
Источник	[80]	[41]	Данная работа	[42]	Данная работа	[80]	[42]

По анодным ветвям циклических вольтамперограмм были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов европия (II). Полученная температурная зависимость описывается следующим уравнением:

$$lg D_{[EuCl_6]^{4-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -3,91 - \frac{1455}{T} \pm 0,057, \, \text{cm}^{2/\text{c}}$$
(3.41)

$$lg D_{[EuCl_6]^{4-}(NaCl-KCl)} = -1,27 - \frac{3698}{T} \pm 0,081 , cM^2/c$$
(3.42)

В таблице 3.11 представлены коэффициенты диффузии для растворов ионов Eu(III) и Eu(II) в исследуемых расплавах хлоридов щелочных металлов, полученные входе данных исследований.

Таблица 3.11 – Коэффициенты диффузии растворов ионов Eu(III) и Eu(II) в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl

Расплав	Температура, К	$lgD_{Eu(III)}, cm^2/c$	$lgD_{Eu(II)}, cm^2/c$
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-5,44	-5,74
	923	-5,08	-5,44
	1023	-4,80	-5,20
	1123	-4,54	-5,32
NaCl–KCl	973	-4,64	-5,10
	1023	-4,54	-4,85
	1123	-4,47	-4,58

Как и в случае иттербия и самария (разделы 3.2.1 и 3.2.2), коэффициенты диффузии ионов Eu(II) оказались меньше, чем для Eu(III).

Для оценки величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала использовали методику, описанную в разделе 3.2.1. В данной работе, как и в случае иттербия и самария, учитывали влияние второго слагаемого уравнения (3.11) на величину  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$ , которое для расплава (NaCl–KCl)–EuCl<sub>3</sub> составляло 1,2–3,9 мВ, а для расплава (6NaCl–5KCl–9CsCl)–EuCl<sub>3</sub> 1,5–6,5 мВ, т.е. практически на уровне эксперментальной погрешности определения величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала. Оценку величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала ( $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$ ) проводили по уравнениям (3.11–3.13).

Полученные на основании обработки суммы экспериментальных данных температурные зависимости условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Eu(III)/Eu(II) в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl– 9CsCl в интервале температур 823–1123 К и в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl в области температур 973–1123 К описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$E^*_{Eu(III)/Eu(II)(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -1,301 + 3,59 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,033, B$$
(3.43)

$$E^*_{Eu(III)/Eu(II)(NaCl-KCl)} = -1,154 + 2,05 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,012, B$$
(3.44)

В таблице 3.12 приведены условные формальные окислительновосстановительные потенциалы ионов Eu(III)/Eu(II) в исследуемых расплавах, полученные в ходе данных исследований. На рисунке 3.35 представлены имеющиеся в литературе и полученные в ходе выполнения настоящей работы данные по величинам условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Eu(III)/Eu(II) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов. Видно, что полученные в данной работе результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе для расплавов другого катионного состава. Полученная температурная зависимость условного формального окислительно-восстановительного потенциала для расплава на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl находится между зависимостями для расплавов на основе KCl (катионный радиус 0,133 нм) и NaCl-2CsCl (катионный радиус 0,143 нм). Наблюдаемая тенденция уменьшения величины окислительно-восстановительного потенциала с ростом среднего радиуса катиона солирастворителя соответствует ожидаемой. Значение условных формальных окислительновосстановительных потенциалов пары Eu(III)/Eu(II) для расплава NaCl–KCl оказалось примерно на 0,1 В ниже приводимых в литературе [81, 42, 43].

Таблица 3.12 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы ионов Eu(III)/Eu(II) в расплавах 6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl

Расплав	Температура, К	E* <sub>Eu (III)/Eu(II)</sub> , B
6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-1,011
	923	-0,971
	1023	-0,932
	1123	-0,910
NaCl–KCl	973	-0,964
	1023	-0,930
	1123	-0,928



Рисунок 3.35 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Eu(III)/Eu(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов. LiCl [81]; NaCl–KCl [81]; NaCl–KCl [42,43]; KCl [81]; KCl [42,43]; NaCl–2CsCl [80]; CsCl [81]; CsCl [42,43], 6NaCl–5KCl–9CsCl (данная работа), NaCl–KCl (данная работа)

На основании полученных данных была проведена оценка основных термодинамических характеристик раствора трихлорида европия в исследуемых расплавах для реакции:

$$\operatorname{EuCl}_{2 \text{ (расплав)}} + \frac{1}{2} \operatorname{Cl}_{2 \text{ (газ)}} \rightleftarrows \operatorname{EuCl}_{3 \text{ (расплав)}}$$
(3.45)

Изменение условной формальной энергии Гиббса можно определить по выражению (3.19). С учётом температурной зависимости (3.20) было получены эмпирические выражения для исследуемых расплавов:

$$\Delta G *_{[EuCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -125,52 + 0,0346 \cdot T, КДж/моль$$
 (3.46)

$$\Delta G *_{[EuCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -111,34 + 0,0198 \cdot T, КДж/моль$$
 (3.47)

С использованием уравнений 3.46 и 3.47 были определены значения изменения энтальпии для реакции 3.43 в исследуемых расплавах, составившие ΔH<sub>[EuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (6NaCl-5KCl-9CsCl)</sub>=-126 КДж/моль и ΔH<sub>[EuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (NaCl-KCl)</sub>=-111 КДж/моль.

На основе экспериментальных данных с использованием зависимости (3.23) были получены следующие температурные зависимости условной константы равновесия для исследуемых расплавов:

$$lg K^*_{[EuCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = 1,81 + \frac{6558}{T}$$
(3.48)

$$lg K_{[EuCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)}^* = 1,03 + \frac{5818}{T}$$
(3.49)

# 3.2.4 Коэффициенты диффузии ионов Yb(III), Sm(III), Eu(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов

В разделах 3.2.1–3.2.3 определены коэффициенты диффузии для комплексных ионов Ме<sub>Р3Э</sub>Cl<sub>6</sub><sup>3–</sup> (Ме<sub>Р3Э</sub>=Yb, Sm, Eu) на основе анализа циклических вольтамперограмм с использованием уравнения Рендлса–Шевчика (3.3). При построении поляризацонных кривых катодного восстановления РЗЭ (Yb, Sm, Eu) была проведена регистрация хронопотенциограмм (разделы 3.1–3.3), анализ которых также позволяет определить коэффициенты диффузии ионов РЗЭ(III) в исследованных расплавах (6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl). Сравнение результатов определения коэффициентов диффузии

ионов РЗЭ(III) с использованием методов циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии представляет определенный интерес.

При хронопотенциометрических измерениях для определения коэффициента диффузии ионов РЗЭ(III) одностадийного, обратимого и контролируемого диффузией процесса использовали уравнение Санда:

$$i\tau^{1/2} = 0.5 \text{ n F D}^{1/2} \pi^{1/2} C_0,$$
 (3.50)

где і – плотность тока (A/cм<sup>2</sup>),  $\tau$  – переходное время (c), C<sub>0</sub> – общая концентрация РЗЭ(III) в исследованных расплавах (моль/см<sup>3</sup>), п – количество электронов, принимающих участие в процессе электрохимического восстановления ионов РЗЭ(III), F – постоянная Фарадея 96485 Кл/моль,  $\pi$  – число пи 3,1415.

Переходное время определяли с помощью анализа хронопотенциограмм методом касательных (метод Ньютона) в программном пакете Gpes. Анализу подвергали хронопотенциограммы, содержащие характерную ступеньку на кривой включения, что свидетльствовало о протекании процесса восстановления ионов РЗЭ (III) В диффузионном режиме. Сравнение коэфициентов диффузии ионов РЗЭ(III) В определённых исследованных средах, с помощью методов циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии, представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 Коэффициенты диффузии растворов ионов РЗЭ(III) в исследованных расплавах, полученные с помощью методов циклической вольтамперометрии и хронпотенциометрии

Элемент	Расплав	Температура, К	lgD <sub>P3Э(III)</sub> , см <sup>2</sup> /с (циклическая вольтамперометрия)	lgD <sub>P3Э(III)</sub> , см <sup>2</sup> /с (хронопотенциометрия)
Yb	6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-5,37	-3,16
	NaCl–KCl	1023	-4,50	-3,00
Sm	6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-5,26	-2,87
	NaCl–KCl	1023	-4,83	-2,77
Eu	6NaCl-5KCl-9CsCl	823	-5,44	-2,97
	NaCl-KCl	1023	-4,54	-2,54

Видно, что коэффциенты диффузии ионов РЗЭ(III), полученные с помощью различных электрохимических методов, заметно отличаются друг от друга. Данные, полученные с использованием хронопотенциометрии, оказались выше, чем полученные на основании анализа циклических вольтамперограмм. Подобное расхождение в значениях коэффициентов диффузии, определяемых по результату циклческой

вольтамперометрии и хронопотеницометрии, отмечено в литературе, причём значения, полученные по уравнению Санда всегда оказываются существенно выше, чем при использовании уравнения Рендлса-Шевчика. К при меру, при исследовании процессов с участием ионов U(III) и U(IV) коэффициенты диффузии, определённые методом хронопотенциометрии оказывались выше, чем определённые методом ЦВА, и разница могла достигать двух порядков [95–97]. Однозначного объяснения причины столь значительных расхождений пока не предложено, исследователи ограничиваются констатацией факта. Следует отметить, что в большинстве работ коэффициенты диффузии ионов металлов в расплавах определяют с использованием какого-либо одного метода и выяснение возможных причин расхождения результатов, получаемых различными методами, требует проведения дополнительных исследований.

#### Выводы по главе 3

Из анализа поляризационных кривых, полученных в ходе исследований методом поляризации рабочего вольфрамового электрода, можно заключить, что при переходе от расплава на основе эквимольной смеси NaCl-KCl (1023K) к электролиту на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl (823К) происходит смещение потенциалов катодных процессов в отрицательную область. Такое поведение согласуется с представлениями о влиянии величины среднего радиуса катиона соли-растворителя, который образует внешнюю координационную сферу комплексного хлоридного иона иттербия, самария и европия, на устойчивость комплексных ионов и величины окислительно-восстановительных и электродных потенциалов. С увеличением среднего ионного радиуса катиона соли-растворителя величина окислительновосстановительного потенциала смещается в более отрицательную область данная закономерность справедлива для расплавов, содержащих ионы Yb, Sm, Eu.

На поляризационных кривых для расплавов NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих ионы Yb, Sm, Eu, фиксируются две области стабилизации потенциалов. Первая область стабилизации потенциалов может быть отнесена к восстановлению ионов РЗЭ(III) до РЗЭ(II) для обоих рассматриваемых растворителей. Вторая область стабилизации потенциала соответствует восстановлению ионов щелочных металлов и

РЗЭ (Yb, Sm, Eu), поскольку данная область соответствует потенциалам выделения щелочных металлов в исследуемых расплавах. Таким образом, исходя из результатов катодной поляризации рабочего вольфрамового электрода для расплавов NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl содержащих ионы иттербия, самария, европия можно сделать вывод, что процесс восстановления вышеуказанных РЗЭ проходит в две стадии РЗЭ (III)  $\rightarrow$  РЗЭ (II) и РЗЭ (II)  $\rightarrow$  РЗЭ (0), восстановление РЗЭ и щелочных металлов (Na, K, Cs) происходит почти одновременно при достаточно близких потенциалах (различие составляет порядка 50 мВ, данный аспект затрудняет процесс разделение РЗЭ и щелочных металлов на вольфрамовом катоде.

С помощью нестационарного метода циклической вольтамперометрии был изучен процесс восстановления РЗЭ (III)  $\rightarrow$  РЗЭ (II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu). Исходя из полученных результатов можно заключить, что процесс восстановления ионов иттербия (III) и самария(III) до соответствующих дихлоридов для расплавов NaCl-KCl (973-1123K) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (823-1123К) обратимый, процесс восстановления европия (III) до европия (II) в вышеуказанных расплавах квазиобратимый, вследствие термического разложения трихлорида европия до дихлорида европия. Число электронов участвующих в электродной реакции восстановления РЗЭ (III) до РЗЭ (II) для вышеуказанных расплавов и элементов равно 1. Получены эмпирические зависимости коэффициентов диффузии РЗЭ(III) и РЗЭ(II) (РЗЭ=Үb, Sm, Eu) для расплавов NaCl-KCl (973-1123K) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (823-1123К), для зависимостей коэффициентов диффузии РЗЭ(III) от температуры произведено сравнение с приведенными данными из литературы для расплавов NaCl-KCl (973-1123К) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (823-1123К), для зависимостей коэффициентов диффузии РЗЭ(II) от температуры данное сравнение не производилось, поскольку в литературе для аналогичных расплавов данных не найдено, также рассчитаны величины энергии активации процесса диффузии РЗЭ (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов.

С помощью циклической вольтамперометрии получены зависимости условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов пары РЗЭ(III)/РЗЭ(II) (РЗЭ=Yb, Sm, Eu) в средах NaCl–KCl (973–1123K) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1123K), данные значения были сравнены с приведенными в литературе. Для всех вышеуказанных редкоземельных элементов в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl соблюдается тенденция уменьшения величины окислительно-восстановительного

потенциала с ростом среднего радиуса катиона соли-растворителя. Проведена оценка основных термодинамических характеристик трихлоридов РЗЭ в расплавах 6NaCl– 5KCl–9CsCl и NaCl–KCl для реакции LnCl<sub>2</sub> (расплав) + ½ Cl<sub>2</sub> (газ) *ដ* LnCl<sub>3</sub> (расплав) (Ln=Yb, Sm, Eu). Для вышеуказанной реакции рассчитаны изменение условной формальной энергии Гиббса, условная константа равновесия реакции, изменение энтальпии образования трихлоридов РЗЭ.

Входе исследований, проведенных нестационарными электрохимическими методами (циклическая вольтамперометрия) получены эмпирические зависимости и ряд величины для ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в средах NaCl–KCl (973–1123K) и 6NaCl–5KCl– 9CsCl (823–1123K), также представляет интерес изучение данных систем с помощью стационарных электрохимических методов (потенциометрия нулевого тока) и сравнение результатов между собой.

#### **4** Восстановление ионов РЗЭ(III) в хлоридных расплавах

#### 4.1 Восстановление ионов Yb(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Для исследования электрохимического поведения металлов в среде ионных расплавов могут быть использованы как стационарные, так и нестационарные методы.

Нестационарные методы (циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия и др.) отличаются экспрессностью. Однако они позволяют получить информацию о протекании электрохимических реакций только непосредственно в приэлектродном слое и не позволяют, достоверно судить о состоянии и поведении ионов изучаемого элемента в объёме электролита. Одним из прямых методов определения значений электродных потенциалов является потенциометрия при нулевом токе, относящаяся к стационарным методам и заключающаяся в измерении потенциала рабочего электрода в стационарных условиях.

При определении окислительно-восстановительных потенциалов проводят измерение потенциала индикаторного электрода в электролите, содержащем определённое соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм изучаемого элемента. Для этого можно провести частичное восстановление ионов высшей степени окисления до более низкой степени окисления электрохимическими или химическими методами. В настоящей работе для восстановления ионов РЗЭ(III) до  $P3\Im(II)$  (P3 $\Im$  = Yb, Sm, Eu) и создания определённого соотношения концентраций ионов РЗЭ(III) и РЗЭ(II) было использовано катодное восстановление ионов РЗЭ(III) в потенциостатическом режиме и восстановление ионов РЗЭ(III) в расплаве водородом. Соотношение концентраций валентных форм исследованных металлов рассчитывали по средней степени окисления, определяемой химическим анализом в пробах полученных электролитов (раздел 2.11).

Основные результаты, полученные в ходе выполнения данного раздела исследования, были опубликованы в работах [96, 98].

Для определения величины окислительно-восстановительного потенциала Yb(III)/Yb(II) необходимо создать условия, при которых в электролите присутствовали бы ионы иттербия в обеих степенях окисления в известном соотношении. С этой целью

проводили частичное восстановление ионов Yb(III) до Yb(II) электрохимически (потенциостатический электролиз) или химически (в качестве восстановителя использовали водород).

Потенциометрические измерения при нулевом токе проводили в расплавах (6NaCl-5KCl-9CsCl)-YbCl<sub>3</sub> в интервале 973-1123 К и в расплаве (NaCl-KCl)-YbCl<sub>3</sub> при 823–1123 К. В обоих расплавах эксперименты выполняли при различных начальных концентрациях иттербия, составлявших около 8, 2 и 1 мас. % (в расчёте на элемент). (III) Результаты экспериментов по восстановлению ионов иттербия потенциостатическим электролизом и водородом в исследованных расплавах с последующими потенциометрическими измерениями представлены в таблицах 4.1-4.4. В таблицах 4.1 и 4.3 представлены следующие условия проведения экспериментов и полученные результаты по потенциостатическому и химическому (с помощью водорода) восстановлению ионов иттербия (III) в исследуемых расплавах: температура электролита, рабочий потенциал, при котором производили потенциостатический электричества, пропущенное через электролиз, количество расплав В ходе потенциостатического электролиза, концентрация иттербия В расплаве после проведения химического восстановления с помощью водорода, концентрация иттербия в расплаве после проведения потенциостатического электролиза, концентрация иттербия после проведения потенциометрических измерений, средняя степень иттербия в исследуемом расплаве после окисления проведения химического восстановления с помощью водорода, средняя степень окисления иттербия в расплаве после проведения потенциостатического электролиза, средняя степень окисления иттербия в расплаве после проведения потенциометрических измерений, значение зарегистрированного стационарного потенциала в исследуемом расплаве после химического восстановления водородом и после проведения потенциометрических измерений с выдержкой после потенциостатического электролиза. В данных экспериментах проводили химическое и электрохимическое восстановления, после которых проводили регистрацию равновесных потенциалов И отбор проб расплавленных электролитов, содержащих ионы Yb(III) и Yb(II), с последующим анализом данных проб на содержания иттербия и среднюю степень окисления его ионов в исследуемых расплавах. Более подробно данная методика описана в разделе 2.5.

В таблицах 4.2 и 4.4 представлены результаты и условия проведения экспериментов при потенциостатическом восстановлении ионов иттербия(III) в исследуемых расплавах: температура расплава, количество электричества, пропущенное эксперимента, концентрация иттербия после проведения через расплав ходе потенциометрических измерений, средняя степень окисления иттербия в расплаве после потенциометрических сационарный проведения измерений, потенциал, зарегистрированный в расплаве, содержащем ионы Yb(II) и Yb(II), после проведения потенциостатического электролиза и последующей выдержки. В данных экспериментах проводили постепенное (с пошаговым уменьшением потенциала электролиза на 0,1 В) электрохимическое восстановление для последующей регистрации электронных спектров поглощения расплавов. После регистрации спектров проводили измерение стационарных потенциалов и отбор проб электролитов, содержащих ионы Yb(III) и Yb(II), для последующего химического анализа. Более подробно данная методика описана в разделе 2.8

Из данных, представленных в таблицах ниже, видно, что концентрация иттербия в расплаве в процессе восстановления иттербия несколько снижалась. Следует отметить, что в процессе регистрации равновесного потенциала системы, расплав, содержащей ионы иттербия, не перемешивали, что могло привести к некоторой неоднородности распределения восстановленной формы (дихлорида иттербия) по объёму электролита. При этом состав отобранной для анализа пробы расплава мог незначительно отличаться от состава электролита, находившегося в приэлектродном слое при проведении потенциометрических измерений.

В случае расплавов с высокой концентрацией хлорида иттербия (содержавших около 8 мас. % иттербия), пробы замороженного электролита после восстановления имели цвет от темно-зеленого до оливково-зеленого; с уменьшением концентрации иттербия замороженный плав имел более бледный цвет. Жидкий расплав в зависимости от концентрации соединений двухвалентного иттербия имел красную либо желтую окраску.

Водород восстанавливает ионы Yb(III) до Yb(II) в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl достаточно слабо. Для расплавов, содержавших 8 мас. % иттербия, степень восстановления составляла 4–5 %, для расплавов, содержавших 2 мас. % иттербия степень восстановления составляла от 7 до 16 %. Химическое

96

восстановление водородом ионов Yb(III) до Yb(II) в расплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl также было достаточно слабым. Для расплавов, содержавших 8 мас. % иттербия, степень восстановления составляла 1–3 %, для расплавов, содержавших 2 мас. % иттербия, степень восстановления составляла от 2 до 9 %. Для исследуемых расплавов степень восстановления Yb(III) с увеличением температуры возрастала, однако при этом также необходимо учитывать и термическое разложение трихлорида иттербия в исследуемых расплавах. С уменьшением концентрации иттербия в расплаве степень восстановления составляла.

Для расчета величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала (E\*<sub>(Yb(III)/Yb(II)</sub>) в расплавах (NaCl–KCl)–YbCl<sub>3</sub> и (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>3</sub> использовали следующее уравнение:

$$E_{Yb(III)/Yb(III)}^{*} = E_{Yb(III)/Yb(II)} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot ln \left[\frac{n-2}{3-n}\right],$$
(4.1)

где  $E^*_{Yb(III)/Yb(II)}$  – условный формальный окислительно-восстановительный потенциал пары ионов Yb(III)/Yb(II); *n* – средняя степень окисления иттербия в расплаве смеси солей;  $E_{Yb(III)/Yb(II)}$  – окислительно-восстановительный потенциал пары Yb(III)/Yb(II), зарегистрированный в ходе эксперимента; *R* – универсальная газовая постоянная; *T* – абсолютная температура. Среднюю степень окисления ионов иттербия в пробах электролитов определяли методом окислительно-восстановительного титрования, раздел 2.11.

По результатам обработки экспериментальных данных были получены эмпирические уравнения, описывающие температурную зависимость условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары Yb(III)/Yb(II) в расплаве на основе NaCl–KCl в интервале 973–1123 К и в расплаве на основе 6NaCl– 5KCl–9CsCl в интервале 823–1123 К:

$$E^{*}_{Yb(III)/Yb(II)(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,14+5,39 \cdot T \cdot 10^{-4} \pm 0,040, B$$
(4.2)

$$E^{*}_{Yb(III)/Yb(II)(NaCl-KCl)} = -1,90 + 1,76 \cdot T \cdot 10^{-4} \pm 0,003, B$$
(4.3)

Таблица 4.1 – Результаты и условия проведения экспериментов по восстановлению ионов Yb(III) в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl-KCl с начальной концентрацией иттербия около 8 и 2 мас. %

Ек – конечный потенциал после проведения выдержки, В	-1,634	-1,511	-1,485	-1,448	-1,465	-1,448
Е <sub>Н</sub> – потенциал после взаимодействия с водородом, В	-1,401	-1,348	-1,316	-1,461	-1,425	-1,404
Сред. степень окисления Yb после выдержки	2,38	2,49	2,60	2,67	2,58	2,68
Сред. степень окиспения Yb после эпектролиза	2,50	2,49	2,49	2,65	2,66	2,67
Сред. степень окиспения Yb после восстановления H <sub>2</sub>	2,94	2,95	2,94	2,86	2,93	2,84
Конц. Үb после выдержки, мас. %	5,159	3,657	4,738	1,398	0,820	1,031
Конц. Үр после электролиза, мас. %	6,979	4,602	4,711	1,872	1,088	1,400
Конц. Үр после барботажа Н <sub>2</sub> , мас. %	7,677	7,702	7,797	2,363	1,948	2,389
Q – количество электричества, Кл	1042,02	1063,25	895,63	251,24	203,53	275,05
Е – рабочий Потенциал, В	-3,04	-2,90	-2,69	-2,89	-2,90	-2,60
Температура, К	973	1023	1123	973	1023	1123

Таблица 4.2 – Результаты и условия проведения экспериментов по катодному восстановлению ионов иттербия (III) в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl-KCl при содержании Yb около 1 мас. %

	Ек – конечный потенциал, после выдержки, В	-1,447	-1,280
	Средняя степень окисления иттербия	2,67	2,55
4	Конц. Yb после выдержки, мас. %.	0,866	0,844
4	Q, кол-во электричества, Кл	-5,10	-4,22
	Температура, К	1023	1123

Таблица 4.3 – Результаты и условия проведения экспериментов по восстановлению ионов Yb(III) в расплаве на основе

%
Mac.
И 2
8
околс
иттербия
рацией
й концент
с начальной
5
S
$\mathcal{Q}$
<u> </u>
Q
-5K
t
Ja(
6
смеси (
эвтектической

ЕК – конечный потенциал после проведения выдержки, В	-1,321	-1,677	-1,470	-1,577	-1,540	-1,333	-1,487
Е <sub>н</sub> – потенциал после взаимодействия с водородом, В	-1,366	-1,375	-1,409	-1,449	-1,499	-1,459	-1,464
сред. степень окисления Yb после выдержки	2,91	2,62	2,80	2,91	2,91	2,69	2,73
Сред. степень окисления Yb после электролиза	2,88	2,58	2,52	2,88	2,90	2,73	2,60
сред. степень окисления Yb после впооп винапора	2,98	2,97	2,99	2,98	2,96	2,96	2,91
Конц. Уb после выдержки, мас. %	8,122	4,798	7,868	2,037	1,320	0,431	0,637
Конц. Үb после электролиза, мас. %	8,593	7,691	7,811	2,367	1,660	1,008	0,583
Конц. Үр после барботажа Н <sub>2</sub> , мас. %	8,593	7,533	9,753	2,633	2,287	2,221	2,241
Q – количество, Улектричества, Кл	632,97	1089,57	913,45	148,83	295,60	354,00	325,43
Б – рабочий Потенциал, В	-3,04	-3,05	-2,90	-3,03	-3,04	-2,90	-2,70
Температура, К	923	1023	1123	823	923	1023	1123

Таблица 4.4 – Результаты и условия экспериментов по потенциостатическому восстановлению ионов иттербия (III) в расплаве эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl с содержанием иттербия около 1 мас. %

Ек – конечный потенциал, после выдержки, В	-1,438	-1,382	-1,328	-1,302
Средняя степень окисления иттербия	2,89	2,89	2,90	2,90
Конц. Үb после выдержки, мас. %.	1,185	1,053	0,994	1,010
Q, кол-во электричества, Кл	-6,36	-5,55	-7,69	-10,20
Temneparypa, K	823	923	1023	1123

Полученные зависимости условных формальных окислительновосстановительных потенциалов Yb(III)/Yb(II) от температуры для исследуемых расплавов и сравнение их с литературными значениями приведены на рисунке 4.1.

Значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Yb(III)/Yb(II) для расплава NaCl-KCl, полученные в настоящей работе, располагаются между значениями для 3LiCl-2KCl [79] и 6NaCl-5KCl-9CsCl [78]. Значения E\* (Yb(III)/Yb(II)), полученные для 6NaCl-5KCl-9CsCl [78] находятся ниже NaCl-KCl [77] и выше NaCl-2CsCl [24, 23, 80] и CsCl [23-24, 77, 79]. В данном случае выполняется тенденция смещения потенциала в отрицательную область с увеличением радиуса катиона соли-растворителя. Сравнение результатов, полученных нами, с литературными данными для одноименных солевых систем, показывает, что значений условных формальных потенциалов, полученных в данной работе методом потенциометрии нулевого тока для смесей NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, лежат несколько выше, чем приводимые в источниках [77, 78].



Т, К

3LiCl–2KCl [79]; NaCl–KCl [77]; 6NaCl–5KCl–9CsCl [78]; NaCl–2CsCl (1) [19]; NaCl–2CsCl (2) [80]; 7 – CsCl [24, 90]; 6NaCl–5KCl–9CsCl (ЦВА); NaCl-KCl (ЦВА), 6NaCl–5KCl–9CsCl (потенциометрия нулевого тока); NaCl-KCl (потенциометрия нулевого тока)
 Рисунок 4.1 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Сравнение результатов, полученные с помощью циклической вольтамперометрии и потенциометрии нулевого тока, показывает, что для двух исследованных расплавов значения условных формальных потенциалов, определённые методом ЦВА, оказались несколько более отрицательными и ближе к литературным данным. При этом необходимо отметить, что результаты, приведённые в литературе (все сылки на литературные данные приведены на рисунке 4.1), в большинстве были получены с использованием нестационарных электрохимических методов.

На основании полученных результатов можно оценить термодинамические свойства раствора трихлорида иттербия в исследуемых средах для реакции (3.18). Изменение условной формальной свободной энергии Гиббса определяли по уравнению (3.19). С учётом полученных ранее эмпирических выражений (4.2) и (4.3) были получены зависимости изменения условной формальной свободной энергии Гиббса образования раствора трихлорида иттербия в исследуемых расплавах от температуры для обоих солей-растворителей:

$$\Delta G^*$$
[YbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>(6NaCl-5KCl-9CsCl)=-206,48+ 0,0520 Т, кДж/моль (4.4)

$$\Delta G^*[YbCl_6]^{3-}(NaCl-KCl) = -183,32 + 0,0170 \cdot T, кДж/моль$$
 (4.5)

Также из анализа зависимостей (4.4) и (4.5) можно определить изменение энтальпии образования раствора трихлорида иттербия для исследуемых расплавов: ΔH\*\*[*ybcl*<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (NaCl-KCl) = -183,32 КДж/моль и ΔH\*\*[*ybcl*<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (6NaCl-5KCl-9CsCl) = -206,48 КДж/моль.

Используя уравнение (3.23), на основе экспериментальных данных были получены следующие температурные зависимость условной константы равновесия реакции (3.1):

$$lg K_{(6NaCl-5KCl-9CsCl)}^* = -2,72 + \frac{10789}{T}$$
(4.6)

$$lg K^*_{(NaCl-KCl)} = -0.89 + \frac{9578}{T}$$
(4.7)

## 4.2 Восстановление ионов Sm(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов

В данной работе потенциометрию нулевого тока проводили в расплавах (6NaCl-5KCl-9CsCl)-SmCl<sub>3</sub> при 973-1123 К и (NaCl-KCl)-SmCl<sub>3</sub> при 823-1123 К. Начальная концентрация самария в расплавах составляла около 8, 2 и 1 мас. %. Полученные результаты и условия проведения экспериментов по восстановлению ионов Sm(III) в исследованных расплавах представлены в таблицах 4.5, 4.7. Данные, приведённые в таблицах, аналогичны представленным ранее для иттербийсодержащих систем, раздел 4.1. В ходе работы проводили как химическое, так и электрохимическое восстановление ионов самария. В ходе экспериментов регистрировали значения стационарных отбор проб расплавленных потенциалов и осуществляли электролитов ДЛЯ последующего химического анализа. Методика проведения экспериментов более подробно описана в разделе 2.5. В таблицах 4.6 и 4.8 приведены результаты по (III), катодному восстановлению ИОНОВ самария аналогично экспериментам, проводившимся с иттербием (раздел 4.1). В данных экспериментах проводили постепенное (с пошаговым уменьшением потенциала рабочего электрода на 0,1 В) электрохимическое восстановления для регистрации электронных спектров поглощения, после которого происходила регистрация равновесных потенциалов и отбор проб электролитов, содержащих ионы Sm(III) и Sm(II), для последующего химического анализа. Более детально данная методика описана в разделе 2.8.

Из полученных результатов следует, что содержание самария в расплавах в процессе потенциостатического электролиза в большинстве случаев уменьшалось. В процессе регистрации равновесного (стационарного) потенциала с помощью потенциометрии нулевого тока расплавы не перемешивали. Это могло привести к отличию содержания дихлорида самария в пробе электролита, отобранной для химического анализа, от концентрации Sm(II) в приэлектродном слое при проведении потенциометрических измерений.

В случае расплавов, содержавших изначально около 8 мас. % самария, проба замороженного электролита после восстановления имела цвет от изумрудно-зеленого до темно-зеленого; с уменьшением концентрации самария интенсивность окраски замороженного плава снижалась. Жидкий расплав имел винно-розовый либо красный цвет, в зависимости от концентрации ионов Sm(II).

Водород восстанавливает ионы Sm(III) до Sm(II) в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl достаточно слабо. Водрод пропускали через расплав в течение 20 минут. Для расплавов, содержащих 8 мас. % самария степень восстановления составляла 1–2 %, для расплавов содержащих 2 мас.% самария степень восстановления составляла от 2 до 16%. Восстановление Sm(III) до Sm(II) водородом в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl-KCl также было умеренным. Для расплавов, содержавших 8 мас. % самария степень восстановления составляла 12–16 %, для расплавов содержавших 2 мас. % самария степень восстановления составляла от 5 до 26 %.

С увеличением температуры степень восстановления увеличивалась, однако в данном случае необходимо также принимать во внимание возможность термического разложение трихлорида самария в исследуемых средах. С уменьшением концентрации хлорида самария в расплаве полнота восстановления также увеличивалась. Как и ожидалось, степень восстановления Sm(III) до Sm(II) в среде с меньшим средним радиусом катионов соли растворителя была больше, как и в случае с восстановлением иттербия водородом (раздел 4.1).

Для расчета величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала  $E^*_{Sm(III)/Sm(II)}$  в исследованных расплавах использовали уравнение (4.1). В результате были получены эмпирические уравнения, описывающие температурные зависимости условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары ионов Sm(III)/Sm(II) в расплаве на основе NaCl–KCl в интервале 973–1123 К и в расплаве на основе 6NaCl–5KCl–9CsCl в интервале 823–1123 К:

$$E_{Sm(III)/Sm(II)(6NaCl-5KCl-9CsCl)}^{*} = -2,048 + 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,008, \text{ B} \quad (4.8)$$

$$E_{Sm(III)/Sm(II)(NaCl-KCl)}^{*} = -2,715 + 9,90 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,008$$
(4.9)

– Результаты и условия экспериментов по восстановлению ионов Sm (III) в расплаве на основе эквимольной смеси	интервале температур 973–1123 К с изначальной концентрацией самария в расплаве порядка 8 и 2 мас. %
5лица 4.5 – Резуль	Cl-KCl в интервал
Ta	Na

Ек-конечный потенциал, после выдержки, В	-1,803	-1,982	-1,292	-1,376	-1,379	-1,347
Е <sub>н</sub> –потенциал после взаимодействия с водородом, В	-1,334	-1,537	-1,299	-1,343	-1,505	-1,496
анэпэтэ ггндэдЭ окисления Sm после выдержки	2,32	2,04	2,82	2,93	2,67	2,42
анэпэтэ ккндэр окисления Sm после окончания электролиза	2,21	2,03	2,79	2,73	2,56	2,15
Средняя степень окисления Sm, после восстановлением H <sub>2</sub>	2,84	2,88	2,86	2,95	2,84	2,74
Концентрация Sm после выдержки, мас.%	1,506	5,157	5,711	1,347	1,402	1,120
Концентрация Sm после электролиза, мас.%	3,577	6,19	4,793	1,38	1,904	0,976
тосле барбогажа после барботажа Н <sub>2,</sub> мас.%	5,322	6,783	7,251	2,061	1,953	2,026
Q- количества, Кл электричества, Кл	-804,64	-722,52	-326,85	-89,35	-317,51	-276,88
Е- рабочий потенциал, В	-2,69	-2,70	-2,60	-2,59	-2,60	-2,60
Температура, К	973	1023	1123	973	1023	1123

Таблица 4.6 – Результаты и условия эксперимента по восстановлению ионов самария (III) в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl-KCl в интервале температур 1023–1123 К с изначальным содержанием Sm в расплаве порядка 1 мас. %

1	Ек-конечный потенциал, зарегистрированный после выдержки, В	-0,258	-0,061
1	Средняя степень окисления самария	2,90	2,69
1	Концентрация Sm после выдержки, мас.%.	0,961	0,944
1	Q, количество электричества, Кл	-5,74	-2,80
	Температура, К	1023	1123

на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl в интервале температур 823-1123 К С с изначальным содержанием самария Таблица 4.7 – Результаты и условия экспериментов по потенциостатическому восстановлению ионов самария (III) в расплаве в расплаве 8 и 2 мас. %

Ек-конечный потенциал, после выдержки, В	-2,053	-1,381	-1,789	-1,657	-1,414	-1,724	-1,604
Е <sub>н</sub> –потенциал после взаимодействия с водородом, В	-1,553	-1,450	-1,397	-1,572	-1,399	-1,516	-1,520
анэпэтэ ккндэдЭ т2 кинэпэлуо после выдержки	2,55	2,91	2,79	2,80	2,71	2,88	2,95
степень степень степень окисанта кинасто окончания после окончания после окончания всиподтяэне	2,16	2,39	2,20	2,69	2,49	2,21	2,39
Средняя степень окисления Sm, после восстановлением H <sub>2</sub>		2,98	2,98	2,89	2,84	2,98	2,98
Концентрация Sm после выдержки, мас.%	4,476	6,339	5,883	1,982	1,442	0,486	0,912
концентрация Этлоп m2 электролиза, мас.%	7,254	7,514	6,986	2,091	2,283	1,92	1,732
Концентрация Ст после барботажа Н <sub>2,</sub> Мас.%	8,604	7,992	9,064	2,340	2,657	1,969	2,185
Q- количества, Улектричества, Кл	-785,22	-698,38	-768,02	-286,99	-237,60	-367,20	-376,57
Е- рабочий Потенциал, В	-2,89	-2,85	-2,85	-2,78	-2,79	-2,80	-2,80
Температура, К	923	1023	1123	823	923	1023	1123

Таблица 4.8 – Результаты и условия экспериментов по потенциостатическому восстановлению ионов самария (III) в раплаве на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl в интервале температур 823-1123 К с изначальным содержанием самария в расплаве 1 мас. %

	Ек-конечный потенциал,	зарегистрированный после выдержки, В	-1,438	-1,382	-1,328	-1,303
	Средняя степень	окисления самария	2,97	2,90	2,86	2,95
	Концентрация после	выдержки, мас.%.	0,988	0,938	0,962	0,971
· · · 0	Q, Количество	электричества, Кл	-4,45	-6,39	-10,91	-4,60
n puttinut a	Температура,	K	823	923	1023	1123

Сравнение полученных в ходе данного исследования зависимостей условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Sm(III)/Sm(II) от температуры с литературными данными приведено на рисунке 4.2.

Значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Sm(III)/Sm(II) для расплавов NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, полученные в ходе данных экспериментов, оказались существенно выше ожидаемых. Видно, что они лежат выше всех значений за исключением индивидуальной соли LiCl [81]. В данном случае тенденция изменения потенциала с радиусом катиона соли-растворителя не сохраняется. Если сравнивать результаты в одноименных солевых системах с приведенными в литературе, то условные формальные потенциалы, полученные в данной работе методом потенциометрии для растворителя NaCl-KCl, лежат намного выше, чем приведённые в работе [81]. Сведения о значениях E\*sm(III)/Sm(II) для расплава 6NaCl-5KCl-9CsCl в литературе не были найдены. Если сравнивать зависимости E\*sm(III)/Sm(II) от температуры, полученные с помощью нестационарных методов (ЦВА) и с помощью потенциометрии нулевого тока, то следует отметить, что для обеих солей-растворителей значения окислительно-восстановительных потенциалов, рассчитанные из результатов ЦВА, оказались отрицательнее значений, определённых методом потенциометрии. Литературные данные лучше согласуются с результатами, полученными с помощью циклической вольтамперометрии.

На основании полученных данных можно оценить термодинамические свойства раствора трихлорида самария в исследованных солях-растворителях по соответствующей реакции (3.33). Изменение свободной энергии Гиббса образования SmCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> в исследуемом расплаве определяли по формулам (3.19) и (3.20). С учётом эмпирических уравнений (4.8) и (4.9) были получены зависимости изменения энергии Гиббса образования трихлорида самария от температуры:

$$\Delta G^*_{[SmCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -198,34 + 0,0169 \cdot T, \ \text{КДж/моль}$$
(4.10)

$$\Delta G^*_{[SmCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -262,93 + 0,0959 \cdot T, КДж/моль$$
 (4.11)



LiCl [81]; 3LiCl–2KCl [30]; NaCl–KCl [81]; KCl [81]; NaCl–2CsCl [80]; CsCl [81]; 6NaCl– 5KCl–9CsCl (методы ЦВА); NaCl–KCl (методы ЦВА), 6NaCl–5KCl–9CsCl (потенциометрия нулевого тока); NaCl–KCl (потенциометрия нулевого тока) Рисунок 4.2 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Sm(III)/Sm(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

На основании эмпирических зависимостей (4.10) и (4.11) можно определить изменение энтальпии образования раствора трихлорида самария для исследуемых расплавов, составившее: ΔH\*[smcl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (NaCl-KCl) = -262,93 КДж/моль и ΔH\*[smcl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (6NaCl-5KCl-9CsCl) = -198,34 КДж/моль.

С учётом уравнения (3.23) на основе экспериментальных данных были получены следующие температурные зависимость условной константы равновесия реакции (3.33):

$$lgK_{(6NaCl-5KCl-9CsCl)}^* = -0,88 + \frac{10364}{T}$$
(4.12)

$$lgK^*_{(NaCl-KCl)} = -5,01 + \frac{13739}{T}$$
(4.13)

107

# 4.3 Восстановление ионов Eu(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Исследование электрохимического поведения европия методом потенциометрии нулевого тока проводили в расплавах (6NaCl–5KCl–9CsCl)–EuCl<sub>3</sub> и (NaCl–KCl)–EuCl<sub>3</sub> при 823–1123 и 973–1123 К, соответственно. Начальная концентрация европия в расплавах составляла 8, 2 и 1 мас. %.

Полученные результаты и условия по потенциостатическому восстановлению ионов европия (III) в исследуемых расплавах представлены в таблицах 4.9 и 4.11. Методика проведения экспериментов и данные, приведённые в таблицах, аналогичны рассмотренным выше для иттербий- и самарийсодержащих расплавов (разделы 4.1 и 4.2). Следует отметить, что в случае экспериментов с расплавами, содержащими хлорид европия, химическое и электрохимическое восстановление проводили в разных ячейках, поскольку восстанавливать электрохимически ионы европия в исследованных расплавах после химического восстановления водородом нецелесообразно, так как водород восстанавливает европий(III) в данных условия практически нацело. Более подробно использованная методика описана в разделе 2.5. В таблицах 4.10 и 4.12 представлены результаты исследования процесса термического разложения растворов трихлорида европия в исследованных солях-растворителях. Для этого в расплав соли-растворителя вносили навески соответствующих солевых плавов, содержащих трихлорид европия. Продолжительность выдержки расплава при выбранной температуре составляла 20 минут. В процессе выдержки проводили регистрацию значений потенциала рабочего индикаторного электрода. По окончании выдержки проводили отбор пробы электролита для последующего химического анализа. Более подробно данная методика описана в разделе 2.8.

Из полученных результатов (таблицы 4.9–4.12) следует, что содержание европия в расплаве в процессе потенциостатического восстановления уменьшалась, но не в такой степени как для электролитов, содержащих хлориды иттербия и самария. В большинстве случаев значения средней степени окисления европия в пробах электролитов, отобранных сразу после прекращения электрохимического восстановления и после выдержки во время регистрации электродного потенциала, были достаточно близки. Вероятно, что небольшие различия между полученными
значениями средней степени окисления обусловлены погрешностью оксидиметрического анализа и, возможно, небольшой неоднородностью отобранных проб.

Для расплавов, содержавших изначально около 8 мас. % европия, проба замороженного электролита после восстановления имела желтый цвет и с увеличением содержания соединений дихлорида европия цвет становился более ярко-желтым. Жидкий расплав в зависимости от концентрации соединений в Eu(II) имел желтый либо желто-оранжевый цвет.

Водород эффективно восстанавливает ионы Eu(III) до Eu(II). Для расплавов на основе эквимольной смеси NaCl–KCl, содержащих 8 мас. % европия, степень восстановления составляла 66–75% (T=1023–1123K), а для расплавов содержащих 2 мас. % – от 57 до 74 % (T=823–1123K). Восстановление водородом ионов Eu(III) до Eu(II) в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl также происходило достаточно хорошо. Для расплавов, содержащих 8 мас. % европия, степень восстановления составляла 33–69 %, а для расплавов содержащих 2 мас. % европия – от 13 до 63 %. С увеличением температуры, уменьшением концентрации европия в расплаве и уменьшением среднего радиуса катионов щелочного металла степень восстановления увеличивалась. Это, вероятнее всего, является следствием уменьшения устойчивости комплексных хлоридных ионов Eu(III), на которую оказывают влияние все перечисленные параметры.

Для расчета величины условного формального окислительно-восстановительного потенциала европия  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$  в исследованных расплавах использовали уравнение (4.1). На основании экспериментальных результатов были получены эмпирические уравнения для зависимости  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$  от температуры для исследованных расплавов:

$$E_{Eu(III)/Eu(II)(6NaCl-5KCl-9CsCl)}^{*} = -1,604 + 6,17 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,019, B \quad (4.14)$$
$$E_{Eu(III)/Eu(II)(6NaCl-5KCl-9CsCl)}^{*} = -1,335 + 5,32 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,030, B \quad (4.15)$$

таты и условия экспериментов по восстановлению ионов Eu (III) в расплаве на основе эквимольной смеси	е температур 973–1123 К при изначальной концентрации европия в расплаве порядка й 8 и 2 мас.%	
зультаты и условия	рвале температур 97	
Таблица 4.9 – Ре	NaCl-KCl в интер	

	Ек-конечный после выдержки, В	-1,033	-0,942	-1,106	-0,806	-0,942	-1,135
	Е <sub>н</sub> –потенциал после взаимодействия с водородом, В	-1,520	-1,572	-1,536	-1,556	-1,480	-1,534
	средняя степень окисления Еи после выдержки	2,19	2,25	2,06	2,60	2,41	2,33
-	степень степень окисления Еи после окончания электролиза	2,16	2,23	2,07	2,44	2,39	2,33
	Средняя степень окисления Еи, после восстановление	2,44	2,25	2,31	2,26	2,43	2,26
	Концентрация Еи после мас.%	7,225	6,760	5,324	0,890	1,842	1,813
	Концентрация Еи после электролиза, мас.%	8,0399	6,789	6,291	1,533	2,350	1,664
	Концентрация Еи после барботажа Н <sub>2,</sub> мас.%	8,812	8,594	9,707	2,202	2,109	2,269
	Q- количества, электричества, Кл	-764.44	-823.90	-357.77	-364.95	-292.50	-292.62
	Е- рабочий Потенциал, В	-1,39	-1,40	-1,40	-1,39	-1,40	-1,40
	Температура, К	973	1023	1123	973	1023	1123
1							

Таблица 4.10 - Результаты и условия экспериментов, полученные входе исследований по самопроизвольному разложению трихлорида европия в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl-KCl в интервале температур 1023-1123 К при изначальной концентрации европия в расплаве 1 мас %

Ек-конечный потенциал, после выдержки, В	-0,774	-0,768
Степень окисления европия	2,58	2,41
Концентрация Еи после выдержки, % по мет.	1,260	1,121
Температура, К	1023	1123

Таблица 4.11 – Результаты и условия экспериментов по потенциостатическому восстановлению ионов европия (III) в расплаве на при изначальном содержании европия в основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl в интервале температур 823-1123 К расплаве порядка 8 и 2 мас. %

Ек-конечный потенциал, после выдержки, В	-1,076	-1,081	-1,110	-0,981	-0,931	-1,209	-1,228
Е <sub>н</sub> –потенциал после взаимодействия с водородом, В	-1,599	-1,597	-1,635	-1,021	-1,522	-1,702	-1,658
дредняя степень окисления Еи после выдержки	2,55	2,44	2,33	2,95	2,94	2,48	2,24
средняя степень окисления Eu после окончания электролиза	2,51	2,51	2,36	2,99	2,94	2,23	2,17
Средняя степень окисления Еи, после H <sub>2</sub>	2,31	2,67	2,33	2,87	2,64	2,58	2,37
Концентрация Еи после выдержки, мас.%	4,577	5,153	6,224	1,65	1,136	1,66	1,451
Концентрация Eu после электролиза, мас.%	5,973	5,843	6,751	1,907	1,005	1,667	1,909
Концентрация Eu после барботажа Н2, мас.%	7,873	7,936	5,683	1,685	1,916	1,787	1,85
Q- количество, Кл электричества, Кл	-735,50	-656,18	-81,92	-186,62	-247,63	-171,21	-151,66
Б- рабочий Потенциал, В	-1,39	-1,40	-1,40	-1,38	-1,39	-1,40	-1,40
Температура, К	923	1023	1123	823	923	1023	1123

Таблица 4.12 – Результаты эксперимента по самопроизвольному восстановлении ионов Eu(III) в эквимольной смеси NaCl-KCl в интервале температур 823-1123 К при изначальной концентрации европия в расплаве порядка 1 мас.%

Ек-конечный потенциал, после выдержки, В	-1,018	-0,919	-0,824	-1,303
Степень окисления европия	2,93	2,82	2,74	2,38
Концентрация Еи после выдержки, % по мет.	0,910	1,027	0,896	0,905
Температура, К	823	923	1023	1123

На рисунке 4.3 представлено сравнение условных формальных потенциалов  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$  для различных по катионному составу расплавов хлоридов щелочных металлов.

Значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Eu(III)/Eu(II) для расплавов NaCl–KCl, полученные в ходе данных экспериментов, лежат между значениями для LiCl [81] и KCl [42, 43]. Это соответствует представлениям о влиянии среднего катионного радиуса соли-растворителя на электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Значения  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$  для расплава NaCl–KCl, полученные в настоящей работе, очень хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами [81, 42, 43].



LiCl [81]; NaCl-KCl [81]; 3 – NaCl-KCl [43,45]; KCl [81]; 5 – KCl [42,43]; NaCl-2CsCl [80]; CsCl [81]; CsCl [42,43], 6NaCl-5KCl-9CsCl (методы ЦВА), NaCl-KCl (методы ЦВА), 6NaCl-5KCl-9CsCl (потенциометрия нулевого тока), NaCl-KCl (потенциометрия нулевого тока) Рисунок 4.3 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы

Eu(III)/Eu(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Полученные значения *E*\*<sub>Eu(III)/Eu(II)</sub> для расплава на основе 6NaCl-5KCl-9CsCl лежат выше, чем значения для расплава CsCl [81, 80, 43], но несколько ниже, чем для

NaCl-2CsCl [80]. Последнее обстоятельство не совсем согласуется с ожидаемым увеличением значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  с ростом среднего ионного радиуса катиона растворителя. Значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов ионов Eu(III)/Eu(II) для расплавов на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl в литературе найдены не были.

Значения  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$ расплаве NaCl-KCl полученные В с помощью потенциометрии нулевого тока оказались намного ближе к литературным данным, чем рассчитанные по результатам анализа ЦВА. Для расплава 6NaCl-5KCl-9CsCl, напротив, величина *E*\*<sub>Eu(III)/Eu(II)</sub>, рассчитанная из вольтамперометрических данных, несколько лучше согласуются с имеющимися литературными данными, по сравнению с результатами, полученными с помощью потенциометрии нулевого тока, поскольку значения, рассчитанные по ЦВА, расположены между значениями для расплавов на основе КСІ [42, 43] и NaCl-2CsCl [80], что полностью согласуется с ожидаемым уменьшением величины условного формального окислитель но-восстановительного потенциала с ростом среднего радиуса катионов соли-растворителя.

На основании полученных данных можно оценить термодинамические свойства трихлорида европия в исследуемых солях-растворителях, реакция (3.45). Изменение энергии Гиббса образования EuCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> определяли также, как и в случае иттербия и самария (разделы 4.1 и 4.2). В результате были получены следующие зависимости изменения свободной энергии Гиббса образования раствора трихлорида европия в исследуемых расплавах от температуры:

$$\Delta G^*_{[EuCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -154,76 + 0,0595 \cdot T, \, \text{КДж/моль}$$
(4.16)

$$\Delta G^*_{[EuCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -128,81 + 0,0513 \cdot T,$$
КДж/моль (4.17)

Из анализа зависимостей эмпирических (4.16 и 4.17) можно определить изменение энтальпии образования рствора трихлорида европия в среде исследованных расплавов:  $\Delta H_{[EuCl_6]^{3-}}$  (NaCl-KCl) = -154,76 КДж/моль и  $\Delta H_{[EuCl_6]^{3-}}$  (6NaCl-5KCl-9CsCl) = -128,81 КДж/моль.

С помощью уравнения (3.23) на основе экспериментальных данных были получены следующие температурные зависимость условной константы равновесия реакции (3.45):

$$lg K_{(6NaCl-5KCl-9CsCl)}^* = -3,11 + \frac{8086}{T}$$
(4.18)

$$lg K_{(NaCl-KCl)}^* = -2,68 + \frac{6730}{T}$$
(4.19)

## 4.4 Изменение свободной энергии Гиббса образования LnCl<sub>3</sub> (Ln = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов

На рисунках 4.4, 4.5 и 4.6 представлены температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса для реакции образования индивидуальных солей LnCl<sub>3</sub> (Ln = Yb, Sm, Eu) и образования соответствующих растворов трихлоридов лантанидов в среде расплавов NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl. Изменение изобарно-изотермического потенциала от температуры для индивидуальных солей LnCl<sub>3</sub> были рассчитаны в программе HSC Chemistry 9.5.1. Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры были получены в данной работе методами циклической вольтамперометрии и потенциометрии нулевого тока (эмпирические уравнения приводятся в предыдущих главах) для исследуемых расплавов по уравнениям (3.18, 3.33 и 3.45) соответственно.

Исходя из зависимостей, приведённых на рисунках 4.4, 4.5 и 4.6, можно сделать вывод, что трихлориды иттербия, самария и европия термодинамически более устойчивы в виде растворов в хлоридном расплаве, поскольку значения  $\Delta G^*$  становятся более отрицательными при переходе к соответствующим солям-растворителям. Поэтому синтез трихлоридов указанных лантанидов будет проще протекать в расплавах хлоридов щелочных металлов. Однако, с точки зрения синтеза большее значение будет иметь дальнейшее направление использования полученных солей.



Рисунок 4.4– Изменения энергии Гиббса образования трихлорида иттербия в виде индивидуального соединения и в исследованных расплавах



Рисунок 4.5 – Изменения энергии Гиббса образования трихлорида самария в виде индивидуального соединения и в исследованных расплавах



Рисунок 4.6 – Изменения энергии Гиббса образования трихлорида европия в виде индивидуального соединения и в исследованных расплавах

#### Выводы по главе 4

С помощью потенциометрии нулевого тока были получены эмпирические зависимости условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов для пары ионов РЗЭ(III)/РЗЭ(II) (РЗЭ=Yb, Sm, Eu) в растворителях NaCl-KCl (973–1123K) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (823–1123K).

При сравнении результатов, полученных в данной работе с литературными данными для одноименных солевых систем, можно сделать вывод, что значений условных формальных потенциалов для пары ионов Yb(III)/Yb(II), полученных в данной работе методом потенциометрии нулевого тока для смесей NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl– 9CsCl, лежат несколько выше, чем приводимые в источниках [77, 78].

Сравнение результатов, полученные с помощью циклической вольтамперометрии и потенциометрии нулевого тока, показывает, что для двух исследованных расплавов значения условных формальных потенциалов, определённые методом ЦВА, оказались несколько более отрицательными и ближе к литературным данным. Значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Sm(III)/Sm(II) для расплавов NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, полученные в данной работе, оказались существенно выше ожидаемых. Если сравнивать результаты в одноименных солевых системах с приведенными в литературе, то условные формальные потенциалы, полученные в данной работе методом потенциометрии для растворителя NaCl–KCl, лежат намного выше, чем приведённые в работе [81]. Сведения о значениях  $E^*$ Sm(III)/Sm(II) для расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl в литературе не были найдены. Если сравнивать зависимости  $E^*$ Sm(III)/Sm(II) от температуры, полученные с помощью нестационарных методов (ЦВА) и с помощью потенциометрии нулевого тока, то следует отметить, что для обеих солей-растворителей значения окислительновосстановительных потенциалов, рассчитанные из результатов ЦВА, оказались отрицательнее значений, определённых методом потенциометрии. Литературные данные лучше согласуются с результатами, полученными с помощью циклической вольтамперометрии.

Значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  для расплава NaCl–KCl, полученные в настоящей работе, очень хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами [81, 42, 43].

Полученные значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  для расплава на основе 6NaCl-5KCl-9CsCl лежат выше, чем значения для расплава CsCl [81, 80, 43], но несколько ниже, чем для NaCl-2CsCl [80]. Последнее обстоятельство не совсем согласуется с ожидаемым увеличением значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  с ростом среднего ионного радиуса катиона растворителя. Значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов ионов Eu(III)/Eu(II) для расплавов на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl в литературе найдены не были.

Значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  в расплаве NaCl–KCl полученные с помощью потенциометрии нулевого тока оказались намного ближе к литературным данным, чем рассчитанные по результатам анализа ЦВА. Для расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl, напротив, величина  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$ , рассчитанная из вольтамперометрических данных, несколько лучше согласуются с имеющимися литературными данными, по сравнению с результатами, полученными с помощью потенциометрии нулевого тока.

Из эмпирических зависимостей условных формальных окислительных потенциалов для пары ионов РЗЭ(III)/РЗЭ(II) (РЗЭ=Yb, Sm, Eu) от температуры в растворителях NaCl-KCl (973–1123K) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (823–1123K) были рассчитаны основные

117

термодинамических характеристики трихлоридов РЗЭ для реакции LnCl<sub>2</sub> (расплав) + <sup>1</sup>⁄2 Cl<sub>2</sub> (газ) (газ) ∠ LnCl<sub>3</sub> (расплав) (Ln=Yb, Sm, Eu). Для вышеуказанной реакции рассчитаны изменение условной формальной энергии Гиббса, условная константа равновесия реакции, изменение энтальпии образования растворов трихлоридов РЗЭ в исследуемых расплавах (данные величины, полученные с помощью циклической вольтмперометрии и потенциометрии нулевого тока представлены в таблице 4.13).

Таблица 4.13 Изменение энтальпии образования раствора трихлоридов РЗЭ для исследуемых расплавов, полученных с помощью методов циклической вольтамперометрии и потенциометрии нулевого тока

Элемент	Расплав	ΔН*[ <i>MeCl</i> <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , КДж/моль (циклическая вольтамперометрия)	ΔΗ*[MeCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , КДж/моль (потенциометрия нулевого тока)
Yb	6NaCl-5KCl-9CsCl	-228	-183
	NaCl-KCl	-187	-206
Sm	6NaCl-5KCl-9CsCl	-275	-263
	NaCl–KCl	-267	-198
Eu	6NaCl-5KCl-9CsCl	-126	-155
	NaCl–KCl	-111	-129

Водород слабо восстанавливает ионы вышеуказанных РЗЭ(III) в расплавах NaCl–KCl (973–1123K) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1123K), бо́льшее значение оказывает температура, поскольку наблюдается частичное термическое разложение трихлоридов до додихлоридов. Наиболее устойчивы ионы самария (III), наименее устойчивы ионы европия (III) в исследованных расплавах.

Трихлориды иттербия, самария и европия термодинамически более устойчивы в виде растворов в хлоридном расплаве, поскольку значения  $\Delta G^*$  становятся более отрицательными при переходе к соответствующим солям-растворителям. Поэтому синтез трихлоридов указанных лантанидов будет проще протекать в расплавах хлоридов щелочных металлов, по сравнению с получением непосредственно хлорированием дихлорида РЗЭ газообразным хлором, данное заключение основано на сравнении  $\Delta G^*$ полученных в данной работе с аналогичными показателями для РЗЭ рассчитанных в программе HSC Chemistry 9.5.1. для реакции LnCl<sub>2</sub> (расплав) + ½ Cl<sub>2</sub> (газ)  $\rightleftharpoons$  LnCl<sub>3</sub> (расплав) (Ln=Yb, Sm, Eu). Однако, с точки зрения синтеза большее значение будет иметь дальнейшее направление использования полученных солей. Стационарными и нестационарными методами было исследовано электрохимическое поведение РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных металлов, данные методики позволяют определять поведение изученных форм на электроде и в близлежащей к нему области, но немалый интерес представляет поведение ионов в РЗЭ во всем объеме растворителей, что можно осуществить с помощью методов спектроскопии и спектроэлектрохимии. Также интерес представляет замороженные расплавы хлоридов щелочных металлов содержащие ионы РЗЭ(III) и РЗЭ(II), которые можно изучить с помощью диффузной спектроскопии отражения.

## 5 Спектроскопическое исследование хлоридных расплавов, содержащих ионы РЗЭ(Ш)

Электронная спектроскопия поглощения ионных комплексов РЗЭ характеризуется атомно подобными линиями в их электронных спектрах поглощения. Для ионов лантанидов, рассмотренных в данной работе, возможны два типа электронных переходов.

Разрешенные f-f переходы. Подобные переходы характеризуются довольно большой энергией. Они характерны для лантаноидов, которые могут образовывать ионы, содержащие металл в степени окисления +2 (относительно легко их образуют Yb, Sm, Eu, Tm). Внутриконфигурационные f-f переходы имеют электрический дипольный характер. Данные переходы хорошо изучены, в настоящее время создан ряд теоретических моделей, которые позволяют рассчитать энергии и интенсивности переходов  $4f^n$  конфигураций для лантанидов. Именно такие f-f переходы характерны для трехвалентных хлоридных комплексов РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных металлов. Электронные спектры поглощения для хлоридных комплексов Ln(III) также хорошо изучены и описаны в научной литературе [91–93].

Второй тип переходов – межконфигурационные f-d переходы. Данные переходы намного интенсивнее f-f переходов, поскольку 5d орбитали намного протяженнее, чем 4f орбитали и, также данные переходы порождают широкие вибронные полосы. Данные переходы наблюдаются преимущественно в вакуумной ультрафиолетовой или в ультрафиолетовой области [58]. В среде солевых расплавов f-d переходы изучены не так глубоко, как f-f переходы. Межконфигурационные f-d переходы характерны для комплексов двухвалентных лантанидов в расплавах хлоридов щелочных металлов [91–93]. Поскольку подобные комплексы в среде ионных расплавов очень слабо исследованы и в литературе им посвящены лишь отрывочные разрозненные работы, то именно ионы РЗЭ в степени окисления +2 явились основным объектом исследования в настоящей работе. Также необходимо отметить, что такие среды как расплавленные хлориды щелочных металлов являются практически непроницаемыми для излучения с длинами волн ниже 300 нм [55]; данный факт не позволил исследовать комплексные ионы лантанидов в солевых смесях методами электронной спектроскопии поглощения в вакуумной ультрафиолетовой области (при длинах волн менее 250 нм). В настоящей

работе были исследованы электронные спектры поглощения комплексных ионов Yb(II), Sm(II) и Eu(II) в четырех солях-растворителях: NaCl–KCl (при 1023 K), 6NaCl–5KCl– 9CsCl (при 823–1023 K), 3LiCl–2KCl (при 723–1023 K) и 7LiCl–2KCl–3CsCl (при 623– 1023 K). Все эксперименты по регистрации электронных спектров поглощения (ЭСП) лантанидов в вышеприведенных растворителях проводили, используя в качестве фона расплав чистой соли-растворителя. Обработку ЭСП проводили в программе Magicplot 2.9.2. Основные результаты, полученные в ходе выполнения данного раздела исследования, были опубликованы в работах [99–102].

#### 5.1 Электронные спектры поглощения ионов иттербия (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Примеры электронных спектров поглощения для исследованных солейрастворителей, содержащих дихлорид иттербия, приведены на рисунке 5.1. Фоном при проведении измерений служила чистая соль-растворитель, после регистрации фона в ячейку порционно добавляли замороженную соль-растворитель, содержащую дихлорид иттербия. После растворения введённой порции расплав перемешивали, выдерживали несколько минут и проводили регистрацию электронных спектров поглощения. Затем в расплав вносили следующую навеску концентрированного плава с дихлоридом иттербия. Порядок проведения измерений и методика синтеза соли, содержащей дихлорид иттербия, описана в разделе 2.4.

Добавление к расплаву соли-растворителя первой навески соли, содержащей YbCl<sub>2</sub>, привело к возрастанию оптической плотности в области 300–500 нм. Спектр поглощения состоял из широкой полосы с максимумом около 370 нм и слабо выраженного плеча около 450 нм. Из рисунка 5.1, видно, что с каждой добавленной порцией соли, содержащей дихлорид иттербия, происходило увеличение оптической плотности вследствие увеличения концентрации ионов Yb(II) в расплаве в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l , \qquad (3.69)$$

где D – оптическая плотность;  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции (коэффициент молярного поглощения), л/моль•см; C – концентрация хромофора, моль/л; l – толщина слоя среды,

через который проходит излучение, см. Толщина оптической части спектроскопической части, в данной работе, для всех экспериментов составляла 1 см.

Видно, что исследованные расплавы, содержащие хлорид иттербия (II), очень хорошо поглощают световое излучение в области 360–380 нм даже при относительно низкой концентрации ионов Yb(II) (порядка 0,001–0,006 моль/л). Такое поглощение хорошо согласуется с литературой [58], поскольку *f*–*d* переходы, ожидаемые для данного комплексного иона, обладают высокой интенсивностью и, следовательно, бо́льшими значениями оптической плотности в ультрафиолетовой области. Следует отметить, что с увеличением концентрации ионов Yb(II) положение максимума в ЭСП для исследованных расплавов смещалось примерно на 20 нм в сторону больших значений длин волн.

По результатам обработки экспериментальных ЭСП были рассчитаны коэффициенты молярного поглощения:

$$\varepsilon = \frac{D}{C \cdot l} \tag{3.70}$$

Коэффициенты экстинкции рассчитывали для каждой спектральной кривой в соответствии с концентрацией ионов иттербия. Затем значения, полученные в условиях каждого эксперимента, усредняли. Коэффициенты экстинкции позволяют оценить влияние температуры и состава соли-растворителя на ЭСП и провести сравнение полученных результатов. На рисунке 5.2 представлена зависимость коэффициентов экстинкции, рассчитанных для исследованных расплавов, содержащих хлорид иттербия (II), при различных температурах.





Из рисунка 5.2 видно, что какой-либо явной тенденции изменения коэффициента экстинкции с температурой для исследуемых расплавов не прослеживается, за исключением расплава (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>2</sub>, для которого значения коэффициента молярного поглощения снижаются с увеличением температуры. Стоит также отметить, что самые низкие значения коэффициентов экстинкции наблюдали при наиболее высоких температурах для всех исследованных расплавов. Максимумы основных пиков в ЭСП для рассмотренных расплавов находятся в области 360–380 нм, существенного смещения положения максимума с температурой не происходило.

На рисунке 5.3 представлена фотография спектроскопической ячейки с расплавом (NaCl–KCl)–YbCl<sub>2</sub> после завершения эксперимента по регистрации электронных спектров поглощения при температуре 1023 К.



Рисунок 5.3 – Внешний вид расплава на основе эквимольной смеси NaCl–KCl, содержащего хлорид иттербия (II) (0,005 моль/л)

Для всех исследованных растворителей расплав, содержащий хлорид иттербия (II), имел желтый или желто-оранжевый цвет; с увеличением концентрации дихлорида иттербия расплав интенсивность окраски возрастала.





На рисунке 5.4 представлены коэффициенты экстинкции ионов Yb(II) для четырех солевых растворителей NaCl–KCl, 6NaCl–5KCl–9CsCl, 3LiCl–2KCl и 7LiCl–2KCl–3CsCl при температуре 1023 К. Видно, что положение максимумов спектральных полос практически не зависело от катионного состава соли-растворителя, разница составляла не более 10 нм. Явной тенденции влияния среднего ионного радиуса катионов соли-растворителя на величину коэффициента экстинкции не прослеживается. Можно лишь отметить рост значений коэффициентов экстинкции с ростом температуры плавления солевой смеси, от самой легкоплавкой 7LiCl–2KCl–3CsCl до самой тугоплавкой из рассмотренных, NaCl–KCl.



Рисунок 5.4 – Коэффициенты экстинкции ионов Yb(II) в хлоридных расплавах, содержащих дихлорид иттербия, при 1023 К

Следует отметить, что в литературе представлена очень отрывочная информация о ЭСП ионов иттербия (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов. В работе [55] авторы сообщают об электронном спектре поглощения Yb(II) в эвтектическом расплаве 3LiCl–2KCl при температуре 723 К, полученном в ходе длительного термического разложения трихлорида иттербия. Представленные авторами [55] ЭСП имеют максимумы в области 300–330 нм, т.е. смещены в более коротковолновую область, по сравнению с полученными в настоящей работе. Следует отметить, что концентрация ионов иттербия в расплаве или значения коэффициентов экстинкции авторами [55] не приводятся. Поэтому детальное сравнение литературных спектров [55] и ЭСП, полученных в ходе данных исследований, является затруднительным. Профиль кривых электронных спектров поглощения в работе [55] схож с полученными в настоящей работе, авторы [55] также связывают природу пика с *f*-*d* переходом в комплексном хлоридном ионе иттербия (II).

Сравнение профилей ЭСП расплавов, содержащих хлориды Yb(II) и Yb(III), представлено на рисунке 5.5. Видно, что профиль ЭСП зависит от степени окисления иттербия. Для спектров растворов дихлорида иттербия характерен пик в области 360-380 нм с достаточно большими значениями коэффициентов экстинкции, 400-450 л/моль см. Для ЭСП растворов трихлорида иттербия в рассматриваемых солевых смесях характерен пик в районе 980 нм и два менее выраженных пика в области длин волн 940 и 960 нм. Данные пики соответствуют единственному электронному *f*-*f* переходу  ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$  в комплексном ионе YbCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> (электронная конфигурация  $4f^{13}$ ). возникновение трех полос связано с расщеплением возбужденного состояния на три штарковские компоненты. Коэффициенты экстинкции для этих полос относительно низкие и составляют 0,4–0,9 л/моль см. Так же в спектрах расплавов, содержащих трихлорид иттербия, необходимо отметить пик в районе 340 нм с значением коэффициента экстинкции около 6-9 л/моль см; данный пик схож по профилю с анологичным для дихлорида иттербия в исследуемых расплавах, рисунок 5.4. Низкая интенсивность данного пика не позволяет отнести его к спектру переноса заряда. Возможно, что данный пик обусловлен незначительным термическим разложением трихлорида иттербия в исследуемых расплавах, что, безусловно, вносит свой вклад в ЭСП растворов трихлорида иттербия; с увеличением температуры профили интенсивность данного пика возрастает. Достаточное большое различие между величинами коэффициентов экстинкции для ионов иттербия (II) и (III) обусловлено различной электронной конфигурацией. Для хлорида Yb(III) в исследуемых расплавах характерен f-f переход, для хлорида Yb(II) характерны f-d переходы с большей энергией и большей интенсивностью ЭСП вблизи вакуумной ультрафиолетовой области.



### 5.2 Электронные спектры поглощения ионов самария (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Примеры электронных спектров поглощения растворов хлорида самария (II) для рассматриваемых солей-растворителей приведены на рисунке 5.6. Эксперименты проводили по методике аналогичной описанной в разделе 5.1. Методика синтеза солевых смесей, содержащих хлорид самария (II), описана в разделе 2.4.

Из рисунка 5.6 видно, что оптическая плотность расплава увеличивается с ростом концентрации дихлорида самария в расплаве. Основной максимум в ЭСП находится около 370–390 нм. С увеличением концентрации самария (II) данный пик незначительно смещается в длинноволновую область на 10–20 нм во всех исследованных соляхрастворителях. С повышением концентрации дихлорида самария расплав приобретает розовую окраску и тогда же в ЭСП в явном виде проявляется менее интенсивный пик в области 480–550 нм, рисунок 5.6. Пик, расположенный в области 370–390 нм в исследуемых расплавах, по своему положению (вблизи от вакуумной ультрафиолетовой области) и интенсивности согласуется с ожидаемым высокоинтенсивным f-d переходом [58]. Видно, что оптическая плотность расплава даже для небольших концентраций хлорида самария (II) (0,001–0,008 моль/л) достигает высоких значений.

На рисунке 5.7 представлена зависимость коэффициентов экстинкции ионов самария (II) в исследованных хлоридных расплавах при различных температурах. Коэффициенты экстинкции рассчитывали по уравнению (3.70). Из рисунка 5.7 видно, что, как и в случае иттербийсодержащих расплавов (раздел 5.1), какой-либо явной зависимости величин коэффициентов экстинкции от температуры для исследованных систем не прослеживается. Исключением является расплав (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>2</sub>, для которого значения коэффициента молярного поглощения снижаются с увеличением температуры. Для расплава (3LiCl–2KCl)–SmCl<sub>2</sub> коэффициенты экстинкции также уменьшаются с увеличением температуры за исключением ЭСП при 923 К.





На рисунке 5.8 представлена фотография спектроскопической ячейки, содержащей расплав (3LiCl–2KCl)–SmCl<sub>2</sub> после завершения эксперимента по регистрации электронных спектров поглощения при 1023 К. Для всех исследованных солей-растворителей расплавы, содержащие хлорид самария (II), имели винно-красный или розовый цвет; с увеличением концентрации ионов самария интенсивность окраски расплава возрастала. Появление явно выраженной розовой окраски расплава совпадало с проявлением в ЭСП второго пика в области 480–550 нм.



Рисунок 5.8 – Раствор хлорида самария (II) в расплаве на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl. Концентрация самария 0,007 моль/л, температура 1023 К

На рисунке 5.9 для сравнения приведены ЭСП растворов дихлорида самария в различных по катионному составу электролитах. Видно, что максимумы в ЭСП расположены близко друг к другу (в пределах 20 нм), явно выраженного влияния природы растворителя на коэффициенты экстинкции не прослеживается. Значения коэффициентов молярного поглощение в относительно тугоплавких солевых смесях, NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, несколько меньше, чем в менее тугоплавких 3LiCl–2KCl и 7LiCl–2KCl–3CsCl.



Рисунок 5.9 – Коэффициенты экстинкции дихлорида самария в хлоридных расплавах при 1023 К

Как и в случае иттербия (II), в литературе представлена ограниченная информация о ЭСП растворов дихлорида самария в солевых расплавах. Были исследованы только системы на основе 3LiCl-2KCl при одной температуре [55, 31]. В одном случае [55] для регистрации спектра использовали термическое разложение растворённого трихлорида самария за счет продолжительной выдержки при 723 К. Полученный профиль спектральной кривой соответствует профилю ЭСП, полученных в настоящей работе при низких концентрациях ионов самария. Однако в спектрах, представленных в работе [55], авторы не наблюдали второго пика, возможно по причине низкой концентрация дихлорида самария. О содержании ионов Sm(II) в расплаве в работе [55] не упоминается. Не приводится информация и о цвете расплава, содержащего дихлорид самария. В работе [31] электронный спектр поглощения дихлорида самария в 3LiCl-2KCl был получен в ходе спектроэлектрохимического исследования при восстановлении трихлорида самария электрохимическими способом. Авторами [31] представлены ЭСП с профилями схожими с кривыми, полученными в настоящей работе. Концентрация хромофора, самария (II), в расплаве в работе [31] также не приводится, но судя по цвету расплава, описанному в статье (винно-красный), концентрация была довольно высокой. Также об этом свидетельствует ярко выраженный малый пик в области 480-550 нм. Авторы обеих работ [55, 31] сходятся во мнении, что данные пики связанны с  $4f^6 \rightarrow 4f^55d^1$  электронным переходом.

Как и в случае иттербия, ЭСП растворов хлоридов самария(II) и самария(III) в исследуемых расплавах ожидаемо имеют различные профили, примеры спектров, зарегистрированных при 1023 К в расплаве на основе NaCl–KCl и при 823 К в расплаве

на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl приведены на рисунке 5.10. В указанных условиях для дихлорида самария характерен широкий интенсивный пик с максимумом около 370–390 нм (значения коэффициента экстинкции в максимуме составляют 60–70 л/моль см) и второй менее интенсивный широкий пик в области 480–550 нм с коэффициентом экстинкции в максимуме около 40 л/моль см.

Для иона Sm(III) (4<sup>f</sup> конфигурация) в ЭСП характерные узкие малоинтенсивные полосы поглощения ниже 500 нм. В видимой и ближней УФ-области (ниже 500 нм) в ЭСП Sm(III) присутствует значительное число полос поглощения. Они соответствуют значительному числу электронных переходов и однозначное их отнесение является затруднительным. Так поглощению в области 460-490 нм соответствуют переходы с основного состояния  ${}^{6}H_{5/2}$  на уровни  ${}^{4}I_{9/2}$ ,  ${}^{4}M_{15/2}$ ,  ${}^{4}I_{11/2}$ ,  ${}^{4}K_{11/2}$ ,  ${}^{4}K_{13/2}$ ,  ${}^{4}F_{5/2}$ ,  ${}^{4}G_{5/2}$  (в порядке уменьшения длины волны); переходы на уровни  ${}^{4}M_{17/2}$ ,  ${}^{4}G_{9/2}$ ,  ${}^{4}I_{15/2}$ ,  ${}^{4}M_{15/2}$ ожидаются около 440 нм; на  ${}^{6}P_{5/2}$ ,  ${}^{4}P_{5/2}$  около 430 нм; на  ${}^{4}M_{19/2}$  около 420 нм; на  ${}^{4}L_{13/2}$ ,  ${}^{4}I_{13/2}$ ,  ${}^{6}P_{3/2}$ ,  ${}^{4}P_{3/2}$  около 410 нм; на  ${}^{4}F_{7/2}$ ,  ${}^{4}G_{7/2}$ ,  ${}^{4}K_{11/2}$  около 405 нм; на  ${}^{4}I_{11/2}$ ,  ${}^{4}M_{21/2}$  около 395 нм; на  ${}^{6}P_{7/2}$ ,  ${}^{4}D_{7/2}$ ,  ${}^{2}P_{1/2}$ ,  ${}^{4}D_{1/2}$  около 380 нм; на  ${}^{4}L_{17/2}$ ,  ${}^{4}K_{13/2}$ ,  ${}^{4}K_{13/2}$ ,  ${}^{4}K_{13/2}$  около 375 нм; на  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}D_{9/2}$ ,  ${}^{6}P_{5/2}$ ,  ${}^{4}D_{5/2}$ ,  ${}^{4}D_{3/2}$ ,  ${}^{4}H_{7/2}$  в области 355–365 нм; на  ${}^{4}K_{15/2}$ ,  ${}^{4}L_{15/2}$ ,  ${}^{4}D_{7/2}$ ,  ${}^{6}P_{7/2}$ ,  ${}^{4}H_{9/2}$ , <sup>4</sup>L<sub>17/2</sub>, <sup>4</sup>K<sub>17/2</sub>, <sup>4</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>L<sub>19/2</sub> в области 345–350 нм; и на <sup>4</sup>H<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>9/2</sub> около 340 нм. В ЭСП растворов трихлорида самария в рассматриваемых солевых смесях характерными являлись четыре пика: первый наиболее интенсивный около 405-410 нм с значениями коэффициента экстинкции 1–3 л/моль см и три менее интенсивных около 365, 380 и 425 нм с коэффициентами экстинкции 0,2–4 л/моль см.

Так же на рисунке 5.10 для трихлорида самария следует отметить довольно широкую полосу с максимумом около 320 нм и значением коэффициента экстинкции 1,6–8 л/моль см. Данный пик схож по профилю с аналогичным в спектрах растворов дихлорида самария в исследуемых расплавах. Вероятно, данный пик обусловлен небольшим содержанием ионов Sm(II), образующихся в результате термического разложения трихлорида самария в исследованных расплавах, что безусловно вносит свой вклад в профиль ЭСП трихлоридов самария. С увеличением температуры интенсивность данного пика значительно возрастает. Различие между величинами коэффициентов экстинкции ионов Sm(II) и Sm(III) обусловлено различиями в электронной конфигурации. Для хлорида самария (III) в исследуемых расплавах характерны *f*–*f* переходы, для хлорида самария (II) характерен *f*–*d* переход, приводящий

к появлению широкой полосы поглощения с большей интенсивностью вблизи от вакуумной ультрафиолетовой области.

#### 5.3 Электронные спектры поглощения ионов европия (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Методика регистрации спектров была описана ранее, раздел 5.1. Солевые смеси, содержащие дихлорид европия были синтезированы по методике, описанной в разделе 2.4. Примеры электронных спектров поглощения растворов хлорида европия(II) в рассмотренных солях-растворителях приведены на рисунке 5.11. Видно, что по мере увеличения концентрации ионов Eu(II) в расплавах закономерно возрастала оптическая плотность, что согласуется с законом Бера. В спектрах присутствует один явно выраженный широкий пик в области 385-415 нм. Положение данной спектральной полосы соответствует ожидаемой для *f*-*d* переходов [58]. С увеличением концентрации дихлорида европия в расплаве положение максимума пика несколько смещалось в длинноволновую область. Полоса поглощения характеризуется заметной интенсивностью, поэтому регистрацию спектров проводили небольшой при концентрации хлорида европия (II) в электролитах, составлявшей 0,002-0,03 моль/л. Коэффициенты молярного поглощения рассчитывали исходя из закона Бера по уравнению (3.70). На рисунке 5.12 приведены значения коэффициентов экстинкции, рассчитанные при различных длинах волн для исследованных расплавов.

Из рисунка 5.12 видно, что какой-либо однозначной тенденции изменения величины коэффициентов экстинкции с изменением температуры для рассмотренных солевых систем не прослеживается. Только в расплаве (6NaCl–5KCl–9CsCl)–EuCl<sub>2</sub> значения коэффициентов молярного поглощения монотонно увеличивались с ростом температуры.









На рисунке 5.13 представлена фотография расплава, содержащего растворённый дихлорид европия, расплав на основе NaCl–KCl содержал 0,0193 моль/л европия по окончании эксперимента при температуре 1023 К. Для всех исследованных солейрастворителей расплавы, содержавшие хлорид европия (II), имели желтый или желтооранжевый цвет; с увеличением концентрации ионов европия расплав приобретал более выраженную окраску.



Рисунок 5.13 – Раствор хлорида европия (II) в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при 1023 К. Концентрация европия в расплаве 0,0193 моль/л

На рисунке 5.14 приведены значения коэффициентов экстинкции ионов Eu(II) для расплавов на основе четырех солей-растворителей, NaCl–KCl, 6NaCl–5KCl–9CsCl, 3LiCl–2KCl и 7LiCl–2KCl–3CsCl, при температуре 1023 К. Из представленных данных видно, что максимумы в ЭСП ионов Eu(II) в исследованных расплавах различного катионного состава расположены довольно близко друг другу, четкого влияния величины среднего радиуса катиона соли-растворителя на положение максимума не прослеживается.

Как и в случае иттербия (II) и самария (II), в литературе очень мало внимания уделено спектрам поглощения ионов европия (II) в солевых расплавах. В работе [46] приводятся электронные спектры поглощения дихлорида европия, зарегистрированные в расплаве на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl при 1023 К, полученные в ходе спектроэлектрохимических исследований по восстановлению трихлорида европия.

Также в литературе имеются сведения об исследовании термического разложения трихлорида европия в расплаве LiCl при 923 К [47], при этом проводили регистрацию ЭСП. Профили ЭСП хлоридных расплавов, содержащих ионы европия (II), приводимые в литературе [46, 47] схожи с полученными в настоящей работе. Авторами [46, 47] были отмечены максимумы в ЭСП в области 420 нм; данный пик был отнесен к  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  переходу.



Рисунок 5.14 – Влияние катионного состава расплава на коэффициенты экстинкции растворов дихлорида европия при 1023 К

В поглощения Eu(III)  $(4f^{6})$ конфигурация) наблюдаются спектрах малоинтенсивные полосы В области 630–400 HM, являющиеся результатом спинзапрещённых переходов. В солевых расплавах обычно регистрируют полосы поглощения, соответствующие электронным переходам  ${}^{7}F_{2} \rightarrow {}^{5}D_{0}$  (около 615 нм),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  и  ${}^7F_3 \rightarrow {}^5D_1$  (в области 580–585 нм),  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_1$  (около 555 нм) и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (около 530 нм) [94].

Корректное сравнение ЭСП трихлорида и дихлорида европия в расплавах хлоридов щелочных металлов является довольно сложной задачей, поскольку хлорид Eu(III) термически неустойчив и разлагается в хлоридных солевых средах даже при относительно низких температурах. Поэтому трудно получить спектр поглощения расплава, содержащего только ионы европия (III) и не содержащего дихлорида европия. Процесс термического разложения трихлорида европия в различных расплавах на основе хлоридов щелочных металлов будет рассмотрен более подробно в следующем разделе.

# 5.4 Спектроскопическое и спектроэлектрохимическое исследование процессов образования ионов РЗЭ (II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Спектроэлектрохимия объединяет в себе возможности спектроскопии и электрохимии, позволяет исследовать изменение концентрации И ионнокоординационного состояния ионов, принимающих участие в процессах, протекающих в электрохимической ячейке. В настоящей работе метод спектроэлектрохимии был использован для регистрации ЭСП солевых расплавов, содержащих дихлориды РЗЭ, образующиеся при электрохимическом восстановлении трихлоридов РЗЭ непосредственно в оптической ячейке. Данная методика позволяет проводить регистрацию электронных спектров поглощения расплавов и измерение равновесных значений потенциалов для последующего расчета условных формальных окислительно-В восстановительных потенциалов. спектрохимической ячейке проводили восстановление растворённых трихлоридов РЗЭ в различных солевых смесях с помощью потенциостатического электролиза.

Катодное восстановление осуществляли постепенно с заданием потенциала рабочего электрода с шагом –0,1 В относительно стационарного потенциала. В результате спектроэлектрохимических экспериментов можно отследить процесс восстановления трихлоридов РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных металлов в динамике, используя достоинства спектроскопии и электрохимии, и на основе полученных данных сделать выводы о поведении РЗЭ в солевых средах. В данном исследовании были рассмотрены три РЗЭ (иттербий, самарий и европий) в двух расплавах – на основе эквимольной смеси NaCl–KCl в интервале температур 1023–1123 К и на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl в диапазоне 823–1123 К. Методика проведения спектроэлектрохимических экспериментов описана в разделе 2.5. В экспериментах с участием иттербия и самария в качестве фона при регистрации спектров поглощения использовали расплавы, содержащие растворенные трихлориды иттербия или самария, соответственно.

При изучении ЭСП растворов дихлоридов РЗЭ (разделы 4.1–4.3) было установлено, что коэффициенты экстинкции ионов РЗЭ(II) заметно превышают коэффициенты экстинкции ионов РЗЭ(III). Это делает затруднительным проведение

спектроэлектрохимических экспериментов в «классической» форме, когда в качестве фона при регистрации спектров поглощения используют расплав чистой солирастворителя. Ранее [80] было показано, что при потенциостатическом восстановлении ионов РЗЭ(III) даже при небольшой степени восстановления, когда в расплаве образуется очень незначительная концентрация ионов РЗЭ(II), поглощение светового излучения ионами РЗЭ(II) настолько велико, что не позволяет зафиксировать максимумы спектральных полос. При этом для надежной регистрации изменения (уменьшения) спектральных полос, обусловленных поглощением ионов РЗЭ(III), необходимо проводить достаточно глубокое восстановление, когда за изменением поглощения ионов РЗЭ(II) можно следить только по смещению длинноволнового края спектральных полос, обусловленных Поэтому в настоящей работе в качестве фона при регистрации ЭСП ионов РЗЭ(II) использовали исходные расплавы, содержащие хлориды РЗЭ(III), до начала электрохимического восстановления.

Необходимо отметить, что при использовании в качестве фона при регистрации ЭСП расплавов, содержащих трихлориды иттербия или самария в исследуемых соляхрастворителях, электронный исключается вклад В спектр поглощения внутриконфигурационных f–f переходов характерных для вышеупомянутых трихлоридов. Это позволяет получать ЭСП дихлоридов иттербия или самария свободные от вклада поглощения трихлоридов. Также при этом из электронного спектра поглощения вычитался вклад, привнесённый небольшим разложением трихлорида иттербия или самария до дихлорида соответствующего элемента на момент регистрации фона; с увеличением температуры данный вклад увеличивался. По этой причине значения коэффициентов экстинкции, полученные в спекроэлектрохимических экспериментах для данных расплавов, в основном, имеют несколько меньшие значения, по сравнению с полученными при непосредственных спектроскопических измерениях (разделы 4.1-4.3).

В случае европия использовать в качестве фона расплав, содержащий трихлорид европия, оказалось невозможным из-за малой термической устойчивости EuCl<sub>3</sub> и его быстрого разложения в расплаве. Поэтому в экспериментах с участием европия было исследовано термическое разложение растворенного трихлорида, и измерения проводили относительно расплава чистой соли-растворителя в качестве фона при регистрации спектров поглощения.

142

## 5.4.1 Спектроэлектрохимическое исследование образования ионов Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

В данной серии экспериментов проводили постепенное восстановление ионов иттербия (III) в исследуемых расплавах хлоридов щелочных металлов электролизом в потенциостатическом режиме с одновременной регистрацией электронных спектров поглощения. В данном случае под постепенным восстановлением подразумевается плавное пошаговое снижение рабочего катодного потенциала, при котором происходило восстановление на 0,1-0,05 В с последующей регистрацией электронного спектра поглощения. Перед каждым шагом уменьшения потенциала проводили регистрацию электронного спектра поглощения. После завершения регистрации электронных спектров поглощения проводили регистрацию потенциала рабочего индикаторного электрода методом потенциометрии нулевого тока для определения равновесного потенциала системы, содержащей ионы Yb(II) и Yb(III) (данные равновесные потенциалы представлены в таблице 4.4), по окончании эксперимента отбирали пробы электролита для определения концентрации иттербия и его средней степени окислениям в расплаве. Методика проведения экспериментов описана в разделе 2.5. Примеры электронных спектров поглощения полученных таким образом растворов хлорида иттербия (II) в исследованных расплавах приведены на рисунке 5.15 (a, б).

Из рисунка 5.15 видно, что с увеличением количества пропущенного через расплав электричества возрастала, и оптическая плотность в области 370-400 нм вследствие накопления в расплаве ионов Yb(II); с увеличением концентрации хлорида иттербия(II) максимум пика смещаются в длинноволновую область. Профиль образом ЭСП полученных таким соответствует спектральным кривым, зарегистрированным ранее в ходе спектроскопических исследований (раздел 4.1) и имеющимся в литературе [55]. Положение пиков в спектрах соответствует  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ электронному переходу [58]. Видно, что небольшим концентрациям дихлорида иттербия в расплаве (0,02–0,03 моль/л) соответствуют высокие значения оптической плотности, согласуется с определенными ранее (раздел 4.1) высокими значениями что коэффициентов экстинкции хлоридных ионов Yb(II).

По окончании электролиза отбирали пробу расплава, в которой определяли содержание и среднюю степень окисления ионов иттербия. На основании полученных

результатов для последней зарегистрированной спектральной кривой были рассчитаны значения коэффициентов экстинкции по уравнению (3.70). Полученные результаты для исследованных солей-растворителей представлены на рисунке 5.15 (в, г).

Из представленных зависимостей, рисунок 5.15, видно, что максимумы на спектральных кривых, полученных при различных температурах, расположены достаточно близко друг к другу, их позиции отличаются менее, чем на 20 нм для обоих исследованных расплавов. Для расплавов на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl– 9CsCl коэффициенты экстинкции ионов Yb(II) увеличиваются с ростом температуры за исключением температуры 923 К. Для расплава (NaCl–KCl)–YbCl<sub>2</sub> коэффициенты экстинкции уменьшаются с ростом температуры. Заметного влияния природы солирастворителя на положение максимумов спектральных полос не выявлено. Если сравнить найденные таким образом коэффициенты экстинкции с значениями, полученными ранее в ходе спектроскопических экспериментов (рисунок 5.2), то видно, что значения коэффициентов экстинкции для пиков около 370–400 нм, полученные в спектроэлектрохимических опытах, несколько меньше, чем для прямых спектральных измерений. Это объясняется различным выбором фона при регистрации спектров поглощения при проведении спектроскопических (чистая соль-растворитель) и спектроэлектрохимических (расплав, содержащий трихлорид иттербия) измерений.

Масса дихлорида иттербия, образовавшегося в ходе электрохимического восстановления, была рассчитана из закона Фарадея:

$$m = \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{M}}{\mathbf{F} \cdot \mathbf{z}},\tag{3.71}$$


где *m* – масса восстановленного иттербия, г; *Q* – величина электрического заряда, пропущенного через расплав, Кл; *F* – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль; *M* – молярная масса иттербия, г/моль; *z* – число электронов, принимающее участие в электрохимической реакции.

Рассчитанную таким образом массу восстановленного до степени окисления +2 иттербия относили к массе иттербия, загруженного в расплав до восстановления, и получали степень восстановления Yb(III) $\rightarrow$ Yb(II), выражаемую величиной средней степени окисления ионов иттербия в расплаве, *n*:

$$n = \frac{m_{Yb\,\mu cx} - m_{Yb\,\mu cx}}{m_{Yb\,\mu cx}} \,100 + 2, \tag{3.72}$$

где *т*<sub>Yb исх</sub> – исходная масса иттербия в ячейке; *т*<sub>Yb исх</sub> – масса дихлорида иттербия; рассчитанная по закону Фарадея.

В таблице 5.1 обощены результаты и представлены условия проведённых экспериментов по спектроэлектрохимическому исследованию образования ионов иттербия (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов. В таблице приведена следующая информация (столбцы с начиная с левого): состав расплава; температура проведения эксперимента; содержание иттербия в расплаве полученное по результатам анализа проб электролитов, отобранных после завершения эксперимента (раздел 2.8);средняя степень окисления ионов иттербия в исследуемых расплавах определенная оксидиметрическим методом (раздел 2.9); содержание ионов иттербия (II) в расплаве, рассчитанная с учетом величины средней степени окисления; расчетная средняя степень окисления ионов иттербия по закону Фарадея (уравнение (3.71)).

Во всех случая расчетная степень окисления (таблица 5.1) была больше степени окисления, полученной при оксидиметрическом анализе замороженных плавов. Вероятно, что данная разница обусловлена термическим разложением трихлорида иттербия в расплаве. Для расплава на основе эквимольной смеси NaCl–KCl разница расчетной степени окисления и полученной из анализа замороженных проб, оказалась самой значительной. Это свидетельствует о том, что в данной системе трихлорид иттербия был в большей степени подвержен термическому разложению и, следовательно, устойчивость трихлорида иттербия в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl меньше по сравнению с расплавом на основе эвтектической смеси

6NaCl-5KCl-9CsCl. Это согласуется с современными представлениями о влиянии среднего ионного радиуса катионов щелочного металла соли-растворителя на устойчивость комплексных ионов переходных металлов в хлоридных расплавах, поскольку данная величина для эквимольной смеси хлоридов натрия и калия меньше, чем для эвтектической смеси хлоридов натрия, калия и цезия.

## 5.4.2 Спектроэлектрохимическое исследование образования ионов Sm(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов

Эксперименты по спектроэлектрохимическому исследованию восстановления ионов Sm(III) до Sm(II) проводили аналогично описанным выше (раздел 5.4.1) для иттербийсодержащих расплавов. Примеры изменения спектральной картины в процессе электролиза и электронные спектры поглощения ионов самария (II) в исследованных расплавах приведены на рисунке 5.16 (а, б).

Из рисунка 5.16 видно, что с увеличением количества пропущенного через расплав электричества происходило увеличение оптической плотности в интервале длин волн 300–700 нм. В спектрах поглощения имеются две широкие явно выраженные полосы с максимумами около 400 нм (более интенсивный пик) и около 550 нм (менее интенсивный пик). Второй пик в явном виде проявляется при окрашивании расплава в розовый цвет, что было замечено для обоих рассмотренных солей-растворителей. С увеличением концентрации хлорида самария (II) в расплаве максимумы пиков несколько смещаются в длинноволновую область. Профиль спектральных кривых соответствует спектрам, полученным ранее в ходе спектроскопических исследований (раздел 4.2) и приведенным в литературе [48].

Пики в зарегистрированных ЭСП следует отнести к  $4f^6 \rightarrow 4f^55d^1$  электронному переходу [46]. Видно, что значения оптической плотности достаточно велики и составляют около единицы для концентрации дихлорида самария в расплаве порядка 0,02–0,03 моль/л. Это согласуется с определенными ранее (раздел 4.2) значениями коэффициентов экстинкции для хлоридных ионов Sm(II) в рассмотренных солевых системах.

Таблица 5.1 – Результаты и условия проведения спектроэлектрохимических экспериментов по восстановлению иттербия (III)

	вкндэqэ кантэгэа си кинэпэлэи окисления из кэдадаФ анояаг	2,96	2,96	2,94	2,93	2,96	2,96
	кидентрация иттербия п\ллом ,эавппэвд a (II)	0,0192	0,0163	0,0134	0,0128	0,0260	0,0319
	анэпэтэ ккндэqЭ а кидаэтти кинэпэлио эабппэбд монрэноя	2,89	2,89	2,90	2,90	2,66	2,55
	кильстнэлноя квлоО ,эабилэв да кидсэгти п/апом	0,1719	0,1473	0,1338	0,1313	0,0764	0,0715
	начальная концентрация ,эасплаве, моль апом	0,0068	0,0061	0,0057	0,0059	0,0050	0,0049
bix metalliob	Количество электричества, пропущенного через расплав, Кл	6,36	5,56	7,69	10,20	5,10	4,20
ах щелочн	Температура, К	823	923	1023	1123	1023	1123
в хлоридных расплав.	Расплав	(6NaCl-5KCl- 9CsCl)-YbCl <sub>n</sub>	(6NaCl-5KCl- 9CsCl)-YbCl <sub>n</sub>	(6NaCI-5KCI- 9CsCI)-YbCI <sub>n</sub>	(6NaCl-5KCl- 9CsCl)-YbCl <sub>n</sub>	(NaCl-KCl)-YbCl <sub>n</sub>	(NaCl-KCl)-YbCl <sub>n</sub>

По результатам экспериментов были рассчитаны коэффициенты экстинкции дихлорида самария в исследованных средах по уравнению (3.70). Для расчётов использовали последний из зарегистрированных в ходе каждого эксперимента электронных спектров поглощения, для которого были получены результаты химического анализа расплава на содержание и среднюю степень окисления самария. Полученные таким образом значения коэффициентов экстинкции представлены на рисунке 5.16 (в, г).

Из зависимостей, представленных на рисунке 5.16, видно, что температура не оказывает существенного влияния на положение максимумов в ЭСП, разница в положении пиков не превышает 20 нм, для обоих исследованных расплавов. Для расплава (6NaCl-5KCl-9CsCl)-SmCl<sub>2</sub> не было обнаружено явной зависимости значений коэффициентов экстинкции от температуры. Для расплава (NaCl–KCl)–SmCl<sub>2</sub> коэффициенты экстинкции существенно уменьшаются с ростом температуры. Заметного влияния природы соли-растворителя на положение пиков не наблюдается, положение спектральных полос в обоих исследованных расплавах достаточно близко друг к другу. Если сравнить полученные таким образом коэффициенты экстинкции дихлорида самария с коэффициентами, определенными в спектроскопических экспериментах (рисунок 5.7), то можно заметить, что значения коэффициентов экстинкции, полученные с помощью спектроэлектрохимии, оказываются меньше, за исключением случая для расплавов (6NaCl-5KCl-9CsCl)-SmCl<sub>2</sub> при 1123 К и (NaCl-KCl)-SmCl<sub>2</sub> при 1023 К. В этих случаях значения коэффициентов экстинкции, полученные в спектроэлектрохимических экспериментах, оказались несколько больше. Меньшие значения коэффициентов экстинкции можно объяснить различным выбором фона при регистрации спектров поглощения при проведении спектроскопических (чистая соль-растворитель) и спектроэлектрохимических (расплав, содержащий трихлорид самария) экспериментов.

Массу дихлорида самария, образовавшегося в ходе электрохимического восстановления, рассчитывали по уравнению (3.71), среднюю степень окисления самария в расплаве – по уравнению (3.72).

В таблице 5.2 представлены результаты и условия проведения спектроэлектрохимических экспериментов по восстановлению ионов самария (III) в рассмотренных расплавленных солевых смесях, равновесные потенциалы

восстановления ионов самария (III) в рассматриваемых расплавах хлоридов щелочных металлов представлены в таблице 4.8. Содержание таблицы аналогично таблице 5.1, представленной в разделе 5.4.1 для иттербийсодержащих электролитов. Для расплавов на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl, содержащих хлориды самария, была близка полученной расчетная степень окисления К В результате оксидиметрического анализа замороженных проб электролитов, для эксперимента, проведенного при 823 К, их значения оказались равными. Для экспериментов, выполненных при температурах 923–1123 К, расчетная степень окисления оказалась немного больше, чем была получена по результатам оксидиметрического анализа замороженных плавов, что говорит о небольшом термическом разложении трихлорида самария в исследуемом расплаве. Для расплавов на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащих хлориды самария, расчетная степень окисления во всех случаях оказалась больше полученной по результатам химического анализа; самая большая разница была получена для температуры 1123 К. В данном случае можно сделать вывод о том, что устойчивость трихлорида самария в расплаве NaCl-KCl меньше, чем в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl, что согласуется с представлениями о влиянии среднего ионного радиуса катионов соли-растворителя на устойчивость комплексных ионов лантанидов в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов.





Таблица 5.2 – Результаты и условия проведения спектроэлектрохимических экспериментов по восстановлению ионов самария (III) в хлорилных расплавах

вкндэдэ квнтэрэв си кинэпэиэи онэпэгэ кэдадаФ внояве	2,97	2,96	2,93	2,97	2,96	2,98
Концентрация самария п\лпом ,эабплэбд a (II)	0,0054	0,0158	0,0203	0,0074	0,0100	0,0282
средняя степень окисления самария в эабплэвд	2,97	2,90	2,86	2,95	2,90	2,69
общая концентрация самария в расплаве, п\апом	0,1651	0,1510	0,1491	0,1447	0,0975	0,0921
Начальная концентрация самария в расплаве, моль	0,0066	0,0062	0,0064	0,0065	0,0064	0,0063
Количество электричества, пропущенное через	4,45	6,40	10,91	4,60	5,74	2,80
Температура, К	823	923	1023	1123	1023	1123
Расплав	(6NaCl-5KCl- 9CsCl)-SmCl <sub>n</sub>	(6NaCl-5KCl- 9CsCl)-SmCl <sub>n</sub>	(6NaCI-5KCI- 9CsCI)-SmCl <sub>n</sub>	(6NaCl-5KCl- 9CsCl)-SmCl <sub>n</sub>	(NaCl-KCl)– SmCl <sub>n</sub>	(NaCl-KCl)– SmCl <sub>n</sub>

## 5.4.3 Термическое разложение хлорида европия (III) в расплавах хлоридов щелочных металлов

В экспериментах по термическому разложению трихлорида европия в качестве фона использовали чистые расплавы эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl или эквимольной смеси NaCl-KCl, поскольку методика, использовавшаяся для иттербия и самария (разделы 5.4.1 и 5.4.2), в данном случае не могла быть применена вследствие термического разложения трихлорида европия. Такое поведение трихлорида европия в хлоридных расплавах согласуется с имеющимися литературными данными [46, 47]. Таким образом, было невозможно использовать в качестве фона расплав, содержащий ионы Eu(III), из-за сильного термического разложения. Попытки окислить ион Eu(II) до Eu(III) электрохимически в потенциостатическом режиме оказались безуспешными; при увеличении значения потенциала на рабочем электроде происходило растворение вольфрамового образованием электрода с В расплаве хлорида вольфрама, окрашивающего электролит в синий цвет. Поэтому в данной серии экспериментов было рассмотрено влияние температуры и катионного состава соли растворителя на процесс термического разложения трихлорида европия в хлоридных расплавах. Для этого было необходимо проанализировать расплав на содержание и соотношение ионных форм европия, Eu(II) и Eu(III), зарегистрировать электронные спектры поглощения расплавов, содержащих смеси ионов европия, после регистрации ЭСП с помощью потенциометрии нулевого тока определить значение равновесного окислительно-восстановительного потенциала системы. Методика проведения экспериментов описана в разделах 2.5, 2.8 и 2.9. Для регистрации электронных спектров поглощения ионов европия в расплав солирастворителя порциями добавляли солевой плав, содержащий трихлорид европия с известной концентрацией. После растворения введённой соли проводили регистрацию электронных спектров поглощения. Указанную процедуру повторяли несколько раз. После добавления последней порции солевой добавки с трихлоридом европия и регистрации последнего спектра поглощения, проводили регистрацию равновесного окислительно-восстановительного потенциала системы методом потенциометрии нулевого тока.

При проведении экспериментов в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl– КСl при температурах 1023–1123 К и эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl при температурах 823-1023 К было установлено, что трихлорид европия частично термически разлагается до дихлорида. С увеличением температуры, как и ожидалось, степень разложения увеличивалась. В ходе проведённых экспериментов после растворения солевых добавок с трихлоридом европия наблюдали окрашивание расплава в желто-оранжевый цвет, что свидетельствовало о присутствии в расплавленном электролите дихлорида европия. Данное заключение было подтверждено результатами химического анализа проб расплавов на среднюю степень окисления европия; во всех случаях она оказывалась ниже трех. По этой причине было невозможно использовать описанную выше методику спектроэлектрохимических исследований, применённую для иттербий- и самарийсодержащих расплавов. Трихлорид европия разлагался под действием повышенных температур и, с одной стороны, применять электролиз для его восстановления не было необходимости, а с другой стороны не было возможности использовать в качестве фона при регистрации электронных спектров поглощения исходный расплав, содержащий только ионы Eu(III). Поэтому предметом дальнейшего исследования стало самопроизвольное разложение трихлорида европия в двух исследованных солях-растворителях. Также представляло интерес рассмотреть вклад дихлорида и трихлорида европия в общий электронный спектр поглощения хлоридных расплавов, содержащих смесь ионов Eu(III) и Eu(II), влияние температуры на соотношение валентных форм европия в расплаве и равновесный потенциал европия в рассматриваемых растворителях.

На рисунке 5.17 (а, б) представлены примеры электронных спектров поглощения европийсодержащих расплавов, полученных при выдержке расплавов, содержащих трихлорид европия, при заданной температуре. Из представленных на рисунке 5.17 спектральных кривых видно наличие двух явно выраженных пиков, расположенных довольно близко друг от друга в ультрафиолетовой и ближней видимой области спектра. Данные пики обладают сопоставимой интенсивностью. С увеличением температуры относительная интенсивность длинноволнового пика возрастала, это хорошо видно на примере расплавов на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl (рисунок 5.17).

При общей (с учетом двух присутствующих валентных форм) концентрации европия до 0,01 моль/л (расплав NaCl–KCl) и 0,03 моль/л (расплав 6NaCl–5KCl-9CsCl) в ЭСП наблюдается только один пик поглощения. С увеличением общей концентрации хлорида европия (с увеличением количества добавленного трихлорида)

длинноволновый пик становился более интенсивным. Также с увеличением концентрации европия в расплаве происходило смещение максимумов в ЭСП в длинноволновую область. Вероятно, что правый (длинноволновый) пик в спектрах поглощения соответствует дихлориду европия в обоих исследуемых растворителях, поскольку расположение и форма данного пика аналогичны пику, наблюдавшемуся ранее в спектрах, зарегистрированных при проведении спектроскопических измерений (раздел 5.3, рисунок 5.11).

Из рисунка 5.17 (в, г) видно, что значения коэффициентов экстинкции ионов европия для двух исследованных солей-растворителей уменьшаются с увеличением температуры. Явного влияния температуры и среднего ионного радиуса катионов растворителя на положение пиков не выявлено. Следует отметить, что коэффициенты экстинкции для европия в исследованных расплавах рассчитывали по последнему зарегистрированному спектру поглощения после чего отбирали пробу, в которой аналитически определяли содержание и среднюю степень окисления ионов европия (по методикам, описанным в разделах 2.10 и 2.11).

На рисунке 5.18 представлено сравнение коэффициентов экстинкции ионов европия в исследованных расплавах. Для дихлорида европия данные были получены непосредственными спектроскопическими измерениями (раздел 5.3), а для смеси хлоридов европия (II) и (III) посредством термического разложения трихлорида. Интересно, что спектры поглощения расплавов, содержащих только дихлорид европия и смесь три- и дихлорида, образовавшуюся в процессе термического разложения трихлорида, трихлорида, заметно отличаются.





Ранее (раздел 5.3) было установлено, что ЭСП растворов дихлорида европия содержат один интенсивный пик с максимумом около 420 нм. В проведённых экспериментах по термическому разложению трихлорида европия в ЭСП были зафиксированы два максимума; более длинноволновый был отнесен к образующемуся дихлориду, поскольку интенсивность данного пика возрастала с увеличением степени разложения трихлорида европия. По форме и интенсивности данный пик схож с пиком, наблюдавшимся в расплавах, содержащих EuCl<sub>2</sub>. Однако, этот пик смещен примерно на 20 нм в длинноволновую область по сравнению с пиком поглощения растворов чистого дихлорида европия. Возможная причина такого смещения пока не ясна.



Рисунок 5.18 – Сравнение коэффициентов экстинкции ионов европия в расплавах на основе смесей 6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl, содержащих дихлорид европия и смеси хлоридов Eu(III) и Eu(II)

Возможно, на положение данного пика оказывает влияние концентрация дихлорида европия, при которой была проведена регистрация спектра, поскольку ранее было замечено, что с увеличением концентрации хлорида европия (II) имело место некоторое смещение положения пиков в область больших длин волн. Следует отметить, что коэффициенты экстинкции в спектроскопических исследованиях (раздел 5.3) для европия (II) в исследованных расплавах были определены после усреднения значений, полученных для нескольких электронных спектров поглощения, зарегистрированных в ходе эксперимента. Значение коэффициентов экстинкции дихлорида европия в расплаве рассчитывали для каждого ЭСП, полученного в эксперименте, и затем определяли среднее значение от всех рассчитанных коэффициентов в данном эксперименте. В серии

экспериментов, посвященных термическому разложению трихлорида европия, коэффициенты экстинкции рассчитывали только по последней спектральной кривой. Таким образом, разница в концентрациях при расчёте коэффициентов экстинкции в экспериментах по спектроскопии и термическому разложению трихлорида была приблизительно пятикратной; более высокие концентрации были использованы в экспериментах по термическому разложению. Такая разница могла оказать влияние на положение пика на кривых коэффициентов экстинкции.

В таблице 5.3 представлены результаты и условия проведения экспериментов по термическому разложению трихлорида европия до дихлорида в исследованных расплавах, равновесные потенциалы термического разложения трихлорида европия представлены в таблице 4.10. В таблице представлены следующие данные: состав расплава; температуру проведения эксперимента; общую концентрацию европия в расплаве, которая включает в себя обе формы европия (Eu(II) и Eu(III)); среднюю степень окисления европия в расплаве, определённую оксидиметрическим методом (раздел 2.11); концентрацию европия(II) в расплаве, рассчитанную с учётом величины средней степени окисления. Из полученных данных видно, что с увеличением температуры степень разложения трихлорида европия возрастает и достигает около 60 % при 1123 К. Как и следовало ожидать, трихлорид европия более устойчив в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl, по сравнению с расплавом на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, что соответствует представлениям об устойчивости комплексных хлоридных ионов в расплавах хлоридов щелочных металлов и их зависимости от среднего радиуса катиона соли-растворителя. Следует отметить, что данные различия нивелируются для исследованных расплавов при температуре 1123 К.

Таблица 5.3 – Результаты и условия проведения экспериментов по термическому разложению растворов хлорида европия (III) в хлоридных расплавах

Концентрация европия (II) в расплаве, моль/л	0,0055	0,0287	0,0353	0,0824	0,0528	0,0634
Средняя степень окисления европия в расплаве	2,96	2,82	2,74	2,38	2,58	2,41
Общая концентрация европия в расплаве, моль/л	0,1504	0,1636	0,1374	0,1335	0,1265	0,1082
Начальная концентрация европия в расплаве, моль	0,0060	0,0068	0,0059	0,0060	0,0083	0,0074
Температура, К	823	923	1023	1123	1023	1123
Расплав	(6NaCl-5KCl-9CsCl)- EuCl <sub>2</sub> -EuCl <sub>3</sub>	(NaCl-KCl)-EuCl <sub>2</sub> - EuCl <sub>3</sub>	(NaCl-KCl)-EuCl <sub>2</sub> - EuCl <sub>3</sub>			

# 5.5 Спектры диффузного отражения РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в замороженных расплавах хлоридов щелочных металлов

Спектры диффузного отражения позволяют охарактеризовать среду В замороженном состоянии (в данном случае при комнатной температуре) и установить характерные для каждой исследованной формы спектры диффузного отражения. На рисунке 5.19 изображены замороженные расплавы хлорида иттербия (II) (слева) и хлорида иттербия (III) (справа) в смеси на основе эквимольной смеси NaCl-KCl. Необходимо отметить, что цвет замороженного расплава не зависел от соли растворителя в данном случае в расплавах NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl цвет был аналогичным. Из рисунка 5.19 видно, что замороженные расплавы хлоридов Yb(II) и Yb(III) отличаются по цвету. Дихлорид иттербия в исследованных расплавах обладает светло-зеленой или оливково-зеленой окраской, трихлорид иттербия же обладает слабо желтой близкой к белой окраске.



Рисунок 5.19 – Замороженные расплавы NaCl–KCl–YbCl<sub>2</sub> (а) с содержанием иттербия 1,659 мас. % и степенью окисления иттербия n=1,99,

Также стоит отметить, что цвет дихлорида иттербия более темный по сравнению с трихлоридом иттербия в исследуемых замороженных расплавах (NaCl–KCl и 6NaCl– 5KCl–9CsCl) несмотря на в 5,5 раз более высокую концентрацию иттербия в трихлориде иттербия по сравнению с дихлоридом иттербия в исследованных средах.

б - NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> с содержанием иттербия в замороженном расплаве 9,231 мас. %

На рисунке 5.20 представлены спектры диффузного отражения хлоридов Yb(II) и Yb(III) в замороженном сплаве на основе NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl. Следует отметить, что в данной работе спектры диффузного отражения регистрировали относительно фона чистой соли-растворителя NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl соответственно для всех рассмотренных РЗЭ. Из рисунка 5.20 следует, что спектры диффузного отражения для замороженных расплавов трихлорида и дихлорида иттербия в исследуемых расплавах заметно отличаются.



Рисунок 5.20 – Спектры диффузного отражения хлорида Yb(II) и Yb(II) в расплаве NaCl–KCl(a) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (б). Содержание иттербия в смеси NaCl–KCl–YbCl3 составило 9,231 мас.%, в смеси NaCl–KCl–YbCl2 1,032 мас. % средняя степень окисления n=2,00. Содержание иттербия в смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–YbCl3 составило 10,868 мас. %, в смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–YbCl2(YbCl3) 7,691 мас. % средняя степень окисления иттербия в расплаве n=2,58

Для дихлорида иттербия в исследованных средах характерны четыре попарных пика с высокой интенсивностью в области 260–280 и 350–400 нм соответственно. Для расплава на основе 6NaCl–5KCl–9CsCl данные пики немного сдвинуты вправо (10–20 нм), возможно данный сдвиг обусловлен присутствием 58 % трихлорида иттербия в данном расплаве либо природой исследуемой соли. Для трихлорида иттербия характерен один большой пик в области 270 нм, плато в области 300–400 нм оканчивающееся небольшим пиком в области 400 нм и пик в области 890-1020 нм.

Данные пики и плато обладают значительно меньшей интенсивностью по сравнению с пиками для дихлорида иттербия в исследованных средах, несмотря на большее содержание иттербия в замороженном расплавах содержащих трихлорид иттербия. Для смеси трихлорида и дихлорида иттербия в расплаве 6NaCl–5KCl–9CsCl на кривой спектра диффузного отражения присутствуют четыре попарных пика характерных для дихлорида иттербия ожидаемо перекрывая своей интенсивностью пик и плато характерные для трихлорида, но также на данном спектре можно наблюдать пик в области 890-1020 нм характерный для трихлорида иттербия в исследованных расплавах.

На рисунке 5.21 представлены замороженные расплавы хлорида самария (II) (слева) и хлорида самария (III) (справа) в смеси на основе эквимольной смеси NaCl–KCl. Необходимо отметить, что цвет замороженного расплава не зависел от солирастворителя в данном случае в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl цвет был аналогичным. Из рисунка 5.21 следует, что замороженные расплавы хлоридов Sm(II) и Sm(III) значительно отличаются по цвету. Дихлорид самария в исследованных расплавах обладает темно-зеленой окраской, трихлорид самария – слабо желтой окраской.



Рисунок 5.21 – Замороженные расплавы NaCl–KCl–SmCl<sub>2</sub> (а) с содержанием самария 1,480 мас. % и степенью окисления самария; б – NaCl–KCl–SmCl<sub>3</sub> с содержанием самария в замороженном расплаве 9,339 мас. %

Также стоит отметить, что цвет дихлорида самария значительно темнее по сравнению с трихлоридом самария в исследованных замороженных плавах (NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl-9CsCl) несмотря на в 6,3 раза более высокую концентрацию самария в

трихлориде самария по сравнению с дихлоридом самария в исследуемых соляхрастворителях.

На рисунке 5.22 изображены спектры диффузного отражения хлоридов Sm(II) и Sm(III) в замороженном расплаве на основе NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl. Из рисунка 5.22 следует, что, как и в случае с иттербием спектры диффузного отражения для замороженных расплавов трихлорида и дихлорида самария в исследуемых расплавах заметно отличаются. Для дихлорида самария в исследуемых средах характерны четыре пика с высокой интенсивностью в области 245–250нм, 250–255 нм, 425–430 нм и 615–620 нм соответственно.



Рисунок 5.22 – Спектры диффузного отражения хлорида Sm(II) и Sm(II) в расплаве NaCl–KCl(a) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (б). Содержание самария в смеси NaCl–KCl–SmCl<sub>3</sub> составило 9,339 мас.%, в смеси NaCl–KCl–SmCl<sub>2</sub> 1,480 мас. % средняя степень окисления n=2,04; содержание самария в смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub> составило 12,013 мас. %, в смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>2</sub>(SmCl<sub>3</sub>) 1,732 мас. % средняя степень окисления самария в расплаве n=2,39

Для расплава на основе 6NaCl-5KCl-9CsCl данные пики не значительно сдвинуты вправо (5 нм), возможно данный сдвиг обусловлен присутствием 39 % трихлорида самария в данном расплаве либо природой исследованной соли. Для трихлорида самария характерен один интенсивный пик в области 255–260 нм, множество пиков с относительно небольшой интенсивностью в области 310-500 нм и малоинтенсивный пик в области 955-960 нм. Пики, наблюдаемые на спектрах диффузного отражения для

трихлоридов самария в исследуемых замороженных расплавах, обладают значительно меньшей интенсивностью по сравнению с пиками для дихлорида самария в исследуемых средах, за исключением интенсивного пика в области 245–250 нм, несмотря на большее содержание самария в замороженном расплавах содержащих трихлорид самария. Для смеси трихлорида и дихлорида самария в расплаве 6NaCl–5KCl–9CsCl на кривой спектра диффузного отражения присутствуют четыре пика характерных для дихлорида, но также на данном спектре можно наблюдать пик с небольшой интенсивностью в области 955-960 нм характерный для трихлорида самария в исследуемых расплавах. Также необходимо отметить, что пик в области 245–250 нм наблюдается на всех кривых спектрах диффузного отражения, возможно данный пик появляется на спектрах вследствие присутствия небольшого количества трихлорида самария самария во всех исследуемых средах (4 % и 39% соответственно), либо данные формы самария отражают излучение в одной и той же области длин волн.

На рисунке 5.23 представлены замороженные расплавы хлорида европия (II) (слева) и хлорида европия (III) (справа) в смеси на основе эквимольной смеси NaCl–KCl. Необходимо отметить, что цвет замороженного расплава, как и в случае с иттербием и самарием не зависел от соли растворителя в данном случае в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl цвет был аналогичным.



Рисунок 5.23 –Замороженные плавы NaCl–KCl–EuCl<sub>2</sub> (а)с содержанием европия 2,132 мас. % и степенью окисления европия n=2,01; б – NaCl–KCl–EuCl<sub>3</sub> с содержанием европия в замороженном расплаве 10,581 мас. %

Из рисунка 5.23 следует, что замороженные расплавы хлоридов Eu(II) и Eu(III) значительно отличаются по цвету. Дихлорид европия в исследованных расплавах

обладает темно-желтой окраской, трихлорид самария в исследуемых расплавах обладат слабо розовой близкой к белой окраске. Также стоит отметить, что цвет дихлорида европия значительно темнее по сравнению с трихлоридом европия в исследуемых замороженных расплавах несмотря на в 5 раз более высокую концентрацию европия в трихлориде европия по сравнению с дихлоридом европия в исследованных соляхрастворителях.

На рисунке 5.24 представлены спектры диффузного отражения хлоридов Eu(II) и Eu(III) в замороженном расплаве на основе NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl. Из рисунка 5.24 следует, что, как и в случае с иттербием и самарием спектры диффузного отражения для замороженных расплавов трихлорида и дихлорида европия в исследованных расплавах отличаются. Для дихлорида европия в исследуемых средах характерны два пика с высокой интенсивностью в области 290 нм и 355 нм соответственно.



Рисунок 5.24 – Спектры диффузного отражения хлорида Eu(II) и Eu(II) в расплаве NaCl–KCl(a) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (б). Содержание европия в смеси NaCl–KCl–УгCl<sub>3</sub> составило 10,581 мас.%, в смеси NaCl–KCl–SmCl<sub>2</sub> 2,132 мас. % средняя степень окисления n=2,01; содержание европия в смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–EuCl<sub>3</sub> составило 11,306 мас. %, в смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl–EuCl<sub>3</sub>) 5,973 мас. % средняя степень окисления самария в расплаве n=2,51

Для двух исследованных расплавов пики кривых спектров диффузионого отражения для дихлорида иттербия в исследуемых средах находятся параллельно друг

другу. Для трихлорида европия в рассматриваемых средах характерен один интенсивный пик в области 310 нм, данные пики в расплаве NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl– 9CsCl находятся параллельно друг другу различие не превышает 5нм. Пики, наблюдаемые на спектрах диффузного отражения для трихлоридов европия и дихлоридов европия в исследуемых замороженных расплавах, обладают близкой интенсивность, но здесь необходимо учитывать, что концентрация трихлорида европия в исследуемых средах значительно выше по сравнению с трихлоридам европия. Для смеси трихлорида и дихлорида европия в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl на кривой спектра диффузного отражения ожидаемо присутствуют два пика характерных для дихлорида европия в рассматриваемых средах.

#### Выводы по главе 5

В настоящей работе были исследованы электронные спектры поглощения комплексных ионов Yb(II) и Sm(II) в четырех солях-растворителях: NaCl–KCl (при 1023 K), 6NaCl–5KCl–9CsCl (при 823–1023 K), 3LiCl–2KCl (при 723–1023 K) и 7LiCl–2KCl– 3CsCl (при 623–1023 K), для каждого из вышеуказанных растворителей и каждой спектральной кривой были рассчитаны коэффициенты экстинкции в соответствии с концентрацией ионов РЗЭ(II) в расплаве.

Исследованные расплавы, содержащие хлорид иттербия (II), очень хорошо поглощают световое излучение в области 360–380 нм даже при относительно низкой концентрации ионов Yb(II) (порядка 0,001–0,006 моль/л). Такое поглощение хорошо согласуется с литературой [58], поскольку f–d переходы, ожидаемые для данного комплексного иона, обладают высокой интенсивностью и, следовательно, бо́льшими значениями оптической плотностью в ультрафиолетовой области. Следует отметить, что с увеличением концентрации ионов Yb(II) положение максимума в ЭСП для исследованных расплавов смещалось примерно на 20 нм в сторону больших значений длин волн.

Какой-либо явной тенденции изменения коэффициента экстинкции с температурой для исследуемых расплавов не прослеживается, за исключением расплава (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>2</sub>, для которого значения коэффициента молярного

поглощения снижаются с увеличением температуры. Стоит также отметить, что самые низкие значения коэффициентов экстинкции наблюдали при наиболее высоких температурах для всех исследованных расплавов. Максимумы основных пиков в ЭСП для рассмотренных расплавов находятся в области 360–380 нм, существенного смещения положения максимума с температурой не происходило. Также явной тенденции влияния среднего ионного радиуса катионов соли-растворителя на величину коэффициента экстинкции не прослеживается. Можно лишь отметить рост значений коэффициентов экстинкции с ростом температуры плавления солевой смеси, от самой легкоплавкой 7LiCl–2KCl–3CsCl до самой тугоплавкой из рассмотренных, NaCl–KCl.

Для спектров растворов дихлорида иттербия характерен пик в области 360–380 нм с достаточно большими значениями коэффициентов экстинкции, 400–450 л/моль см. Для ЭСП растворов трихлорида иттербия в рассматриваемых солевых смесях характерен пик в районе 980 нм и два менее выраженных пика в области длин волн 940 и 960 нм. Таким образом, профили кривых ЭСП для ионов Yb(II) и Yb(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов имеют явные различия.

Основной максимум в ЭСП дихлорида самария в исследованных расплавах находится около 370-390 нм. С увеличением концентрации самария (II) данный пик незначительно смещается в длинноволновую область 10-20 нм во на всех исследованных солях-растворителях. С повышением концентрации дихлорида самария расплав приобретает розовую окраску и тогда же в ЭСП в явном виде проявляется менее интенсивный пик в области 480-550 нм. Пик, расположенный в области 370-390 нм в исследуемых расплавах, по своему положению (вблизи от вакуумной ультрафиолетовой области) и интенсивности согласуется с ожидаемым высокоинтенсивным *f-d* переходом [58]. Оптическая плотность расплава даже для небольших концентраций хлорида самария (II) (0,001-0,008 моль/л) достигает высоких значений. Для иона Sm(III) (4f<sup>5</sup>) конфигурация) в ЭСП характерные узкие малоинтенсивные полосы поглощения ниже 500 нм. ЭСП растворов хлоридов самария (II) и самария (III) в исследуемых расплавах ожидаемо имеют различные профили.

Какой-либо явной зависимости величин коэффициентов экстинкции от температуры для исследованных систем не прослеживается. Исключением является расплав (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>2</sub>, для которого значения коэффициента молярного поглощения снижаются с увеличением температуры. Для расплава (3LiCl–2KCl)–SmCl<sub>2</sub>

коэффициенты экстинкции также уменьшаются с увеличением температуры за исключением ЭСП при 923 К. На рисунке 5.9 для сравнения приведены ЭСП растворов дихлорида самария в различных по катионному составу электролитах. Явно выраженного влияния природы растворителя на коэффициенты экстинкции не прослеживается. Значения коэффициентов молярного поглощение в относительно тугоплавких солевых смесях, NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, несколько меньше, чем в менее тугоплавких 3LiCl–2KCl и 7LiCl–2KCl–3CsCl.

. В спектрах ионов Eu(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов присутствует один явно выраженный широкий пик в области 385–415 нм. Положение данной спектральной полосы соответствует ожидаемой для *f*–*d* переходов [58]. С увеличением концентрации дихлорида европия в расплаве положение максимума пика несколько смещалось в длинноволновую область. Полоса поглощения характеризуется заметной интенсивностью, поэтому регистрацию спектров проводили при небольшой концентрации хлорида европия (II) в электролитах, составлявшей 0,002–0,03 моль/л.

Однозначной тенденции изменения величины коэффициентов экстинкции с изменением температуры для рассмотренных солевых систем не прослеживается. Только в расплаве (6NaCl–5KCl–9CsCl)–EuCl<sub>2</sub> значения коэффициентов молярного поглощения монотонно увеличивались с ростом температуры. Максимумы в ЭСП ионов Eu(II) в исследованных расплавах различного катионного состава расположены довольно близко друг другу, четкого влияния величины среднего радиуса катиона солирастворителя на положение максимума не прослеживается.

В спектрах поглощения Eu(III) (4f<sup>6</sup> конфигурация) наблюдаются малоинтенсивные полосы в области 630–400 нм, являющиеся результатом спинзапрещённых переходов

Корректное сравнение ЭСП трихлорида и дихлорида европия в расплавах хлоридов щелочных металлов является довольно сложной задачей, поскольку хлорид Eu(III) термически неустойчив и разлагается в хлоридных солевых средах даже при относительно низких температурах. Поэтому трудно получить спектр поглощения расплава, содержащего только ионы европия (III) и не содержащего дихлорида европия.

В данной работе методом спектроэлектрохимии были исследованны два РЗЭ (иттербий, самарий) в двух расплавах – на основе эквимольной смеси NaCl–KCl в интервале температур 1023–1123 К и на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl

в диапазоне 823–1123 К. Для каждой из полученных в ходе исследования спектральной кривой были рассчитаны соответствующие коэффициенты экстинции.

ЭСП полученные в ходе спектоэлектрохимических исследований для ионов Yb(II) зарегистрированным соответствует спектральным кривым, ранее В ходе спектроскопических исследований (раздел 4.1) и имеющимся в литературе [55]. Положение пиков в спектрах соответствует  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$  электронному переходу [58]. Видно, что небольшим концентрациям дихлорида иттербия в расплаве (0,02-0,03 моль/л) соответствуют высокие значения оптической плотности, что согласуется с определенными ранее (раздел 4.1) высокими значениями коэффициентов экстинкции хлоридных ионов Yb(II). Максимумы на спектральных кривых, полученных при различных температурах, расположены достаточно близко друг к другу, их позиции отличаются менее, чем на 20 нм для обоих исследованных расплавов. Заметного влияния природы соли-растворителя на положение максимумов спектральных полос не выявлено. Во всех случая расчетная степень окисления была больше степени окисления, полученной при оксидиметрическом анализе замороженных плавов. Вероятно, что данная разница обусловлена термическим разложением трихлорида иттербия в расплаве.

С увеличением количества пропущенного через расплав электричества происходило увеличение оптической плотности в интервале длин волн 300-700 нм. В спектрах поглощения имеются две широкие явно выраженные полосы с максимумами около 400 нм (более интенсивный пик) и около 550 нм (менее интенсивный пик). Второй пик в явном виде проявляется при окрашивании расплава в розовый цвет, что было замечено для обоих рассмотренных солей-растворителей. С увеличением концентрации хлорида самария (II) в расплаве максимумы пиков несколько смещаются в длинноволновую область. Профиль спектральных кривых соответствует спектрам, полученным ранее в ходе спектроскопических исследований (раздел 4.2) и приведенным в литературе [48].

Пики в зарегистрированных ЭСП следует отнести к  $4f^6 \rightarrow 4f^55d^1$  электронному переходу [46]. Значения оптической плотности ионов Sm(II) в исследованных расплавах достаточно велики и составляют около единицы для концентрации дихлорида самария в расплаве порядка 0,02–0,03 моль/л. Это согласуется с определенными ранее (раздел 4.2) значениями коэффициентов экстинкции для хлоридных ионов Sm(II) в рассмотренных

солевых системах. Температура не оказывает существенного влияния на положение максимумов в ЭСП, разница в положении пиков не превышает 20 нм, для обоих исследованных расплавов. Заметного влияния природы соли-растворителя на положение пиков не наблюдается, положение спектральных полос в обоих исследованных расплавах достаточно близко друг к другу. Исходя из расчетных степеней окисления и средних степеней окисления, полученных входе анализа замороженных проб, содержащих ионы Sm(II) и Sm(III) можно сделать вывод, что устойчивость трихлорида самария в расплаве NaCl–KCl меньше, чем в расплаве 6NaCl–5KCl–9CsCl, что согласуется с представлениями о влиянии среднего ионного радиуса катионов солирастворителя на устойчивость комплексных ионов лантанидов в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов.

Эксперименты по термическому разложению трихлоридов европия проводились в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при температурах 1023–1123 К и эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl при температурах 823–1023 К. Для каждого ЭСП был рассчитан соответствующий коэффициент экстинкции с учетом содержания двух ионных форм европия в каждом расплаве.

На полученных ЭСП входе данных исследований были зафиксированы два явных максимума, расположенных довольно близко друг от друга в ультрафиолетовой и ближней видимой области спектра. Данные обладают пики сопоставимой С температуры интенсивностью. увеличением относительная интенсивность длинноволнового пика возрастала; более длинноволновый максимум был отнесен к образующемуся дихлориду, поскольку интенсивность данного пика возрастала с увеличением степени разложения трихлорида европия. По форме и интенсивности данный пик схож с пиком, наблюдавшимся в расплавах, содержащих EuCl<sub>2</sub>. Однако, этот пик смещен примерно на 20 нм в длинноволновую область по сравнению с пиком поглощения растворов чистого дихлорида европия. Возможная причина такого смещения пока не ясна. Явного влияния температуры и среднего ионного радиуса катионов растворителя на положение пиков не выявлено. Трихлорид европия более устойчив в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl, по сравнению с расплавом на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, что соответствует представлениям об устойчивости комплексных хлоридных ионов в расплавах хлоридов щелочных металлов и их зависимости от среднего радиуса катиона соли-растворителя. Следует

отметить, что данные различия нивелируются для исследованных расплавов при температуре 1123 К.

Для всех исследуемых комплексных соединений РЗЭ(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов, с увеличением концентрации данных хромофоров максимумы на ЭСП поглащения сдвигались в более длинноволновую область.

Замороженные расплавы для дихлоридов и трихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) ожидаемо имеют различный цвет и интенсивность. Дихлориды РЗЭ имеют значительно более насыщенный цвет даже при заметно меньшем содержании дихлоридов РЗЭ в замороженном расплаве. Также для каждого из исследованных РЗЭ профили кривых диффузного отражения дихлоридов и трихлоридов имеют явные отличия.

#### Заключение

#### Итоги научного исследования

1. Методом катодной поляризации в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов (NaCl–KCl при 1023 K, 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823 K) показано, что восстановление ионов иттербия, самария и европия в степени окисления +3 происходит в две стадии, через образование ионов в степени окисления +2; определены потенциалы выделения металлов, установлено, что на вольфрамовом катоде осаждение вышеуказанных РЗЭ и щелочных металлов из соли растворителя происходит одновременно (разница потенциалов выделения РЗЭ и щелочных металлов гоставила порядка 50 мВ).

2. На основании результатов электрохимических измерений получены температурные зависимости условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов иттербия, самария, европия в расплавах NaCl-KCl при 973-1123 K, 6NaCl-5KCl-9CsCl при 823-1123 K, определено влияние природы соли растворителя на данные величины. Сравнение результатов, полученных стационарными и нестационарными методами показало, что значения условных формальных потенциалов Yb(III)/Yb(II), определённых методом ЦВА, оказались несколько отрицательнее. В случае самария значения  $E^*_{\text{Sm(III)/Sm(II)}}$ , рассчитанные из результатов ЦВА, оказались отрицательнее значений, определённых методом потенциометрии. Значения E\*<sub>Eu(III)/Eu(II)</sub> в расплаве NaCl-KCl, рассчитанные по результатам ЦВА, оказались заметно отрицательнее, чем полученные с помощью потенциометрии нулевого тока, а для расплава 6NaCl-5KCl-9CsCl величины  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$ , рассчитанные из вольтамперометрических данных и полученные с помощью потенциометрии нулевого тока, показали удовлетворительную сходимость.

3. Методом циклической вольтамперометрии определены коэффициенты диффузии хлоридных ионов иттербия, самария и европия в степенях окисления +3 и +2 в расплавах NaCl-KCl при 973–1123 К и 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823–1123 К. Произведен расчет термодинамических характеристик образования хлоридов РЗЭ(III) (Yb, Sm, Eu) в указанных расплавах. Трихлориды иттербия, самария и европия термодинамически более устойчивы в виде растворов в хлоридном расплаве, увеличение среднего катионного радиуса соли-растворителя и снижение температуры приводит к повышению устойчивости комплексных ионов РЗЭ.

4. На основе электронных спектров поглощения определены оптические характеристики растворов дихлоридов иттербия, самария и европия в широком интервале концентраций в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов: NaCl-KCl при температуре 1023 K, 6NaCl-5KCl-9CsCl в интервале 823-1023 K, 3LiCl-2КСІ в интервале 723–1023 К и 7LiCl–2КСІ–3СsСІ в интервале 623–1023 К. Поглощение ионов РЗЭ(II) обусловлено *f-d* электронными переходами. Для всех исследованных систем рассчитаны коэффициенты экстинкции комплексных хлоридных ионов РЗЭ(II). Однозначной тенденции, описывающей влияние природы соли растворителя и температуры на ЭСП и коэффициенты экстинкции исследованных РЗЭ не выявлено. С увеличением концентрации комплексных соединений РЗЭ(II) во всех исследованных электронных расплавах максимумы спектров поглощения смешаются В длинноволновую область.

5. Методом спектроэлектрохимии исследован процесс электрохимического восстановления хлоридов иттербия (III) и самария (III) и термического разложения европия (III) в расплавах на основе NaCl–KCl при 1023–1123 К и 6NaCl–5KCl–9CsCl в интервале 823–1123 К. Определено влияние температуры и природы соли растворителя на процессы восстановления и термического разложения трихлоридов указанных элементов. С увеличением концентрации хромофора (ионов РЗЭ(II)) во всех исследованных расплавах максимумы полос в электронных спектрах поглощения смещаются в длиноволновую область.

6. Впервые получены спектры диффузного отражения замороженных плавов (на основе NaCl–KCl, 6NaCl–5KCl–9CsCl) содержащих трихлориды и дихлориды лантанидов (Yb, Sm, Eu).

7. Разработана оригинальная методика получения растворов дихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в расплавленных хлоридах щелочных металлов из соответствующих трихлоридов с помощью восстановления их одноименным металлом непосредственно в солевом расплаве. Концентрация дихлоридов РЗЭ в полученных электролитах составляла до 18 мас. %. Средняя степень окисления иттербия, самария и европия в расплавах составила +2.

Перспективой дальнейшей разработки темы является использование

приведенных в работе методик для изучения поведения таких РЗЭ как Tm, Dy, Nd, Ho, т.е. элементов, которые, в соответствии с их термодинамическими характеристиками, могут образовать устойчивые дихлориды в расплавах хлоридов щелочных металлов. В ходе работы также было установлено, что дихлориды самария, иттербия и европия имеют ограниченную растворимость в расплавах хлоридов щелочных металлов. Поэтому представляет интерес определение растворимости дихлоридов РЗЭ в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов и их смесей различного катионного состава.

### Список сокращений и условных обозначений

- РЗЭ редкоземельные элементы
- АЭС атомная электро станция
- ОЯТ отработавщее ядерное топливо
- ЭСП электронные спектры поглощения
- ВВЭР водо-водяной энергетический реактор
- СУ стеклоуглерод
- КНР Китайская Народная Республика
- ТУ технологическое условие
- ОВП окислительно-восстановительный потенциал
- ЦВА циклическая вольтамперометрия
- х.ч химически чистый
- ос.ч особо чистый
- ч.д.а чистый для анализа

#### Список литературы

- World Mineral Production. British geological survey 2014-2018 / Т J Brown, N E Idoine, C E Wrighton [et al.]. – Nottingham : British Geological Survey. – 92 p. – ISBN 978-0-85272-788-1. – Текст : непосредственный.
- Key word energy statistics 2019 / Ed.: F. Birol. Paris : IEA Publications, 2019. 80 р. Текст : непосредственный.
- BP Statistical Review of World Energy 2019 68th edition BP. / Ed. B. Dudley London: Pureprint Group Limited. – 2019. – 62 р. – Текст : непосредственный.
- 4. International Energy Outlook 2019 / Ed. : L. Doman. Washington: EIA. 2019. 169 р. Текст : непосредственный.
- Коровин, С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / С. С. Коровин, Г. В. Зимина, А. М. Резник; под общ. ред. С. С. Коровина. Кн. 1. — Москва : МИСИС, 1996. – 375с. – ISBN 5-87623-011-1. – Текст : непосредственный.
- 6. Айринг, Л. Успехи химии и технологии редкоземельных элементов / Л. Айринг под ред. Л. Айринга. Москва : Металлургия, 1970. 342 с. Текст : непосредственный.
- Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов : учебник для вузов по специальности "Металлургия цветных металлов" / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов – Москва : Металлургия. – 432 с. – ISBN: 5-229-00743-51991. – Текст : непосредственный.
- Поляков, Е.Г. Металлургия редкоземельных металлов : монография / Е. Г. Поляков, А. В. Нечаев, А. В. Смирнов. – Москва : Металлургиздат, 2018. – 731 с. ISBN 978-5-902194-97-2. – Текст : непосредственный.
- Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2 : Учеб. пособие для вузов / Шахно И.В., Швецова З.Н., Федоров П.Н., Коровин С.С.; под. ред. К.А. Большакова Под ред. К.А. Большакова. 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1976. – 360 с. – Текст : непосредственный.
- Михайличенко, А. И. Редкоземельные металлы / А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин,
   Ю. Б. Патрикеев. Москва : Металлургия, 1987. 228 с. Текст : непосредственный.
- Johnson, K.E. Samarium, Europium and Ytterbium Electrode Potentials in LiCl-KCl Eutectic melt / K.E. Johnson, J.R. Mackenzie // J. Electrochem.Soc. - 1969. – vol. 116. – P. 1697.

- 12. Браун, Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов: пер. с англ. / Д. Браун. ; пер. с англ. С. С. Родина. Москва. : Атомиздат, 1972. 272 с. Текст : непосредственный.
- Czack, G. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Sc, Y, La-Lu, Rare earth elements, Part C 4b / G. Czack, L. Gmelin. – Berlin: Springer-Verlang, 1982. – 323 p. – Текст : непосредственный.
- Plambeck, J. A. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. X. Fused Salt Systems / J. A. Plambeck, A. J. Bard. – New York : Marcel Dekker Inc, 1976, 440 p. – ISBN-97808-2472-5105. – Текст : непосредственный.
- Поляченок, О.Г. Об устойчивости хлоридов редкоземельных элементов низшей валентности. / О.Г. Поляченок, Г.И. Новиков // Журн. неорган, химии. – 1963. – Т. 8. №7. С. 1567-1573.
- Johnson, D.A. Recent Advances in Chemistry of the Less-Common Oxidation States of the Lanthanide Elements / D.A. Johnson // Advances in Inorganic and Radiochemistry. – 1977. – Vol. 20, Iss. C. – P. 1-132.
- Kim, Y.-C. On the valence changes of lanthanide elements in compounds and the enthalpies of formation and stabilities of their dihalides / Y.-C. Kim, J. Oishi // J. Less-Common Met. – 1979. – V. 65. – P. 199-210.
- 18. Горюшкин, В.Ф. Физико-химические свойства и синтез дихлоридов лантаноидов: специальность 02.00.04 «Физическая химия» : Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химиесих наук / Горюшкин Владимир Федорович; Сибирский Государственный Индустриальный Университет. – Кемерово, 1998. 42 с. – Библиогр.: с. 38-42 – Место защиты: Кемеровский Государственный Университет. – Текст : непосредственный.
- Новосёлова, А.В. Электрохимическое исследование окислительновосстановительной реакции Yb(III) + ē = Yb(II) в расплавленной эвтектической смеси NaCl-2CsCl / A.B. Новосёлова, В.В. Смоленский // Журнал популярная химия. – 2009. – Т. 82. – № 12. – С. 1991-1996.
- Новоселова, А.В. Окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в расплавленном хлориде цезия / А.В. Новоселова, В.В. Смоленский // Расплавы. 2009. № 6. С. 55-62.

- Novoselova, A. Thermodynamic properties of thulium and ytterbium in molten caesium chloride/ A. Novoselova, V. Smolenski // J. Chem. Thermodyn. 2010. Vol. 42. №. 8. P. 973-977.
- Новоселова, А.В. Электрохимические и термодинамические свойства лантанидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов / А.В. Новоселова, В.В. Смоленский // Радиохимия. – 2013. – Т. 55. – № 3. – С. 193-204.
- Molten Salts Chemistry and Technology Proc., Toulouse. 29 Aug.-2 Sept. 2005 / 7th Int. Symp. on Molten Salts Chem. & Technol –Toulouse eds. P. Taxil. – 2005. –Vol. 2. – P. 855-859.
- 24. Electrochemistry of ytterbium (III) in molten alkali metal chlorides / V. Smolenski, A. Novoselova, A. Osipenko [et al.] // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 54. №. 2. P. 382-387.
- 25. Окислительно-восстановительные реакции в расплавленных электролитах, содержащих хлориды редкоземельных металлов / В.А. Хохлов, А.В. Новоселова, Е.В. Николаева [и др.] // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 8. С. 1010-1016.
- 26. Electrochemical extracting variable valence ytterbium from LiCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> melt on Cu electrode /M. Lia, B.Liua, N.Jia [et. al] //. Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 193. – P. 54-62.
- 27. Chemical and Electrochemical Extraction of Ytterbium from Molten Chlorides in Pyrochemical Processes / Y Castrillejo, P Fernandez, J. Medina [et. al]//. Electroanalysis. – 2011. – Vol. 23. – №1. – P. 222–236.
- Новосёлова, А.В. Окислительно-восстановительные потенциалы самария и европия в расплавленных хлоридах щелочных металлов : специальность 02.00.05 «Электрохимия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Алена Владимировна Новоселова; Институт Высокотемпературной Электрохимии УроРАН. – Екатеринбург, 2002. – 85 с. – Текст : непосредственный.
- 29. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes /
  Y. Castrillejo, P. Fernández, J. Medina [et al.] // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. –
  P. 8638-8644.
- Cordoba, G. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl + KCl / G. Cordoba, C. Caravaca // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2004. – Vol. 572. – P. 145-151.

- Electrochemical Formation of Divalent Samarium Cation and Its Characteristics in LiCl-KCl Melt / S-E Bae, T. S. Jung, Y-H. Cho [et al.] //. Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57. – №14. –P. 8299-8306.
- 32. Логинов, Н. А. Зависимость мольно-долевых концентраций ионов самария европия разных степеней редокс-потенциала И окисления от солевой среды В расплавленных хлоридах лития, калия, цезия и эквимолярной смеси NaCl-KCl / Н. А. Логинов // Расплавы. – 2011. – №6. – C.48–54.
- 33. Determination of kinetic properties of Sm(III)/Sm(II) reactionin LiCl-KCl molten salt using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy / D. Yoon, J. Pormatikul, M. Shaltry [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2019 . –Vol. –322. – P.1031–1037.
- 34. Николаева, Е.В. Определение коэффициента диффузии Sm(II) в расплаве эвтектики NaCl-CsCl / Е. В. Николаева, А. Л. Бове, Н. И. Москаленко // Расплавы. – 2010. – №5. – С. 47-55.
- 35. Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium (III) in two molten chlorides with different acidity properties: The eutectic LiCl-KCl and the equimolar CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt / Y. Castrillejo, C. de la Fuente, M. Vega [et al.] // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 97. – P. 120-131.
- 36. Cathodic behaviour of samarium (III) in LiCl-KCl melts on molybdenum and aluminium electrodes / Y. Xue, Q. Wang , Y-D. Yan [et al.] // Energy Procedia. 2013. Vol. 39. P. 474 479.
- 37. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes
  / Y. Castrillejo, P. Fernandez, J. Medina [et al.] // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56.
   P. 8638-8644.
- Electrochemical extraction of Sm(III) on active Ni electrode fabricated Sm-Ni alloys / Y. Liu, S/ Zhang, W. Zhong [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2019. – Vol. 322. – P.1003-1010.
- 39. The thermodynamic properties of EuCl<sub>3</sub> and EuCl<sub>2</sub> in an equimolar NaCl-KCl melt determined by electrochemical transient techniques : Proceedings of the International George Papatheodorou Simposium. / Eds. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M... – Patras : ICE/HT. – 1999. – P. 100-104.

- 40. Kuznetsov S.A. Redox electrochemistry and formal standard redox potentials of the Eu(III)/Eu(II) redox couple in an equimolar mixture of molten NaCl-KCl / Eds. S.A. Kuznetsov, M. Gaune-Escard // Electrochimica Acta. 2001. Vol. 46. P. 1101-1111.
- Influence of the Second Coordination Sphere on Redox Electrochemistry and Formal Standard Redox Potentials of the Couple Eu(III)/Eu(II) in Alkali Chloride Melts : Progress in Molten Salt Chemistry / Eds. R.W. Berg, H.A. Hjuler. - Paris, Amsterdam, New York: Elsevier. – 2000. – Vol. 1. – P. 299-304.
- 42. Influence of the first and second coordination spheres on electrochemical and thermodynamic properties of europium in alkali chloride melts : Molten Salts XIII, Electrochemical / Eds. S.A. Kuznetsov, M. Gaune-Escard. – Pennington : Society Proceedings, 2002. – P. 576-589.
- Kuznetsov, S.A. Electrochemical and calorimetric investigations of some thermodynamic properties of EuCl<sub>3</sub> and EuCl<sub>2</sub> dissolved in alkali chloride melts / S.A. Kuznetsov, L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Journal of Nuclear Materials. –2005. –. Vol. 344. P. 152-157.
- 44. Kuznetsov, S.A. Kinetics of electrode processes and thermodynamic properties of europium chlorides dissolved in alkali chloride melts / S.A. Kuznetsov, M. Gaune-Escard // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2006. Vol. 595. P. 11-22.
- 45. First principles computational studies of spontaneous reduction reaction of Eu(III) in eutectic LiCl-KCl / C. Kwon, S. H. Noh, H. Chun [et al.] // molten salt. Int J Energy Res. – 2018. – P. 1-9.
- 46. Spectroelectrochemistry and Electrochemistry of Europium Ions in Alkali Chloride Melts /
  A. Uehara, O. Shirai, T. Nagai [et al.] // Z. Naturforsch. –2007. Vol. 62a. P. 191-196.
- 47. In situ analysis for spontaneous reduction of Eu<sup>3+</sup> in LiCl pyroprocessing media at 923 K / T-J. Kim,Y-K. Jeong , J-G. Kang [et al.] // Radioanal Nucl Chem. 2010. Vol. 286. P. 283-286.
- 48. Lim, K.H. Study on the exchange current density of lanthanide chlorides in LiCl-KCl molten salt / K. H. Lim, J-I. Yun. // Electrochimica Acta. 2019. Vol. 295 p. 577-583.
- 49. Cathodic behaviour of europium (III) on glassy carbon, electrochemical formation of Al<sub>4</sub>Eu, and oxoacidity reactions in the eutectic LiCl–KCl / M.R. Bermejo, F. de la Rosa, E. Barrado [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2007. Vol. 603. P. 81–95.
- 50. Banks, V. Absorption spectra of the lanthanides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic / C. V. Banks., M. R. Heusinkveld, J. W. O'Laughlin // Anal. Chem. 1961. Vol. 33. –№ 9. P. 1235-1240.
- 51. Волков, С.В. Спектроскопия расплавленных солей / С.В. Волков, К.Б Яцимирский. Киев : Наукова Думка, 1977. – 223 с. – Текст : непосредственный.
- 52. Спектроскопическое исследование процессов хлорирования оксидов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов / В. А. Волкович, Е. О. Медведев, Б. Д. Васин [и др.] // Расплавы. 2006. № 5. С. 24-31.
- 53. Fujii, T. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chlorideIII. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides / T. Fujii, T. Nagai, A. Uehara, H. Yamana // Journal of Alloys and Compounds. 2007. Vol. 441. P. L10-L13.
- 54. Song, K. Spectroscopic Studies of Lanthanides Ion in High-Temperature Molten Salt / K. Song, J-W. Yeon // Applied Spectroscopy Reviews. 2015. Vol. 50. P. 654-669.
- 55. Electronic absorption spectra of Sm(II) and Yb(II) ionsina LiCl-KCl eutecticmelt at 450°C / Y-H. Cho, T-J. Kim, Y-J. Park [et al.]. // Journal of Luminescence. 2010. Vol. 130. P. 280-282.
- 56. In situ analysis for spontaneous reduction of Eu<sup>3+</sup> in LiCl pyroprocessing media at 923K / T-J. Kim, Y-K. Jeong, J-G. Kang [et al.] // J Radioanal Nucl Chem. 2010. Vol. 286. P. 283-286.
- 57. Optical study of Yb<sup>3+</sup>/Yb<sup>2+</sup> conversion in CaF<sub>2</sub> crystals / S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, .M. Ito [et. al] // J. Phys.: Condens. Matter. –2005. Vol. 17. P. 3771.
- 58. 4f <sup>n</sup>/4f <sup>n-1</sup>5 d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory / L.Van Pieterson,
  M.F. Reid, R.T. Wegh [et al.] // Physical Review B. 2002. Vol. 65. P. 045113.
- Okaue, Y. Characterizations of Divalent Lanthanoid Iodides in Tetrahydro furan by UV— Vis, Fluorescence and ESR Spectroscopy / Y. Okaue, T. Isobe // Inorganica Chimica Acta. – 1988. – Vol. 144. – P. 143-146.
- 60. Rubio O, J. Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals / J. Rubio O // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1991. Vol. 52. P. 101-174.
- Blandt, S.W. 4f<sup>14</sup> to 4f<sup>13</sup> 5d optical transitions of divalent ytterbium in the potassium and sodium halides / S W Blandt, M J A Smith // Journal of Physics C Solid State Physics. 2000. Vol. 18. P. 1525.

- Hernandez, A. J. Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides / J. Hernandez A, W. K. Cory, J. Rubio O // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – P. 198.
- 63. Cerium and neodymium co-precipitation in molten chloride by wet argon sparging / J.F.
   Vigier, C. Renard, A. Laplace [et al.] // Journal of Nuclear Materials. 2013. –Vol. 432. –
   P. 407-413.
- Uranium (III)-Plutonium (III) co-precipitation in molten chloride / J.F. Vigier, , A. Laplace, C. Renard [et al.] // Journal of Nuclear Materials. 2018. –Vol. 499. P. 394-400.
- 65. Stabilization of rare earth nuclides in LiCl-KCl eutectic salt wastes / H. C. Eun, H. C. Yang, Y. Z. Cho [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2009. Vol. 280. P. 643-649.
- 66. Stabilization of rare earth nuclides in LiCl-KCl eutectic salt wastes / H. C. Eun, H. C. Yang, Y. Z. Cho [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2009. Vol. 280. P. 643-649.
- 67. Oxidation of lanthanum chloride in a LiCl-KCl eutectic molten salt using the oxygen gas sparging method / H.C. Eun, Y.Z. Cho, H.S. Park [et. al] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2005. – Vol. 11. – P. 707-711.
- Study on a recovery of rare earth oxides from a LiCl-KCl-RECl<sub>3</sub> system / Y. Z. Cho, H.C. Yang, H. C. Eun [et. al] // Journal of Nuclear Materials. – 2011. –Vol. 408. – P. 110-115.
- Reaction of Oxygen with Solutions of Neodymium Chloride in Alkali Chloride Melts: A Spectroscopy and Kinetics Study / V. A. Volkovich, A. A. Ryzhov, A. B. Ivanov [et. al] // Journal of The Electrochemical Society. – 2021. – Vol. 168. – P. 046513.
- 70. Барабошкин, А.Н. О времени достижения стационарного состояния при электролизе с постоянной силой тока / А.Н. Барабошкин, М.В. Смирнов // Труды ин-та электрохимии УФ АН СССР. – Свердловск. – I960. – Вып. 1. – С.7-16.
- 71. Бусев, А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов /А.И. Бусев,
  В.Г. Типцова, В.М. Иванова 2-е изд., перераб. и доп. Москва: Химия, 1978. 432 с.
   Текст : непосредственный.

- Molten Salts Chemistry and Technology Proc., Toulouse. 29 Aug.-2 Sept. 2005 / 7th Int. Symp. on Molten Salts Chem. & Technol –Toulouse eds. P. Taxil. – 2005. –Vol. 1. – P. 335-340.
- 73. Растворение серебра в урансодержащих хлоридных расплавах: тез. VI Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов / Отв. ред. Полякова Л. П. Апатиты : Кольский научный центр. 1989. 141 с.
- 74. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей : монография / А.Н.Барабошкин. Москва: Наука, 1976. 279 с. Текст : непосредственный.
- 75. Городынский, А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза : монография / А.В. Городынский. – Киев: Наукова думка, 1988. – 176 с. – ISBN5-12-000211-0. – Текст : непосредственный.
- 76. Смирнов, М.В Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах : монография / М.В. Смирнов Москва : Наука, 1973. 247 с. Текст : непосредственный.
- 77. Смоленский, В.В. Электрохимическое поведение иттербия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Л. Бове // Журнал популярная химия. 2007. Т. 80. № 10. С. 1632-1637.
- 78. The influence of electrode material nature on the mechanism of cathodic reduction of ytterbium (III) ions in fused NaCl-KCl-CsCl eutectic / A. Novoselova, V. Smolenski, A. Osipenko [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2009. Vol. 633. P. 291-296.
- 79. Смоленский, В.В. Электрохимическое исследование восстановительной реакции Yb(III)+e↔Yb(II) в расплавленной эвтектике LiCl-KCl / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Г. Осипенко // Журнал популярная химия. – 2008. – № 10. – С. 1643-1648.
- 80. An electrochemical and spectroelectrochemical study of Ln(II) (Ln = Sm, Eu, Yb) species in NaCl-2CsCl melt / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, A. A. Sobolev [et al.] // ECS Transactions. – 2014. – Vol. 64. – P. 617-634.
- 81. Новосёлова, А.В. Электрохимия соединений лантаноидов и термодинамика окислительно-восстановительных реакций в расплавленных хлоридах : специальность 02.00.05 «Электрохимия» : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Новоселова Алена Владимировна ; Институт

высокотемпературной электрохимии УрО РАН. – 2013. – 249 с. – Текст : непосредственный.

- 82. Николаева, Е.А. Термодинамика реакций образования хлоридов лантаноидов в расплавленных хлоридах щелочных металлов / Е.А. Николаева, В.А.Хохлов // Расплавы. 2004. №4. С. 24-42.
- 83. Bard, A.J. Electrochemical Methods: Fundamentals a. Applications / A.J. Bard, L.R. Faulkner. New York : John Wiley & Sons, 1980. 483 р. Текст : непосредственный.
- 84. Galus, Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis / Z. Galus ; Eds. R. A. Chalmers, W. A. J. Bryce ;– London : Ellis Horwood, 1994. 606 р. ISBN 978-83011-12554. Текст : непосредственный.
- 85. Bret, C.M.A. Electrochemistry: Principles, Methods and Applications / C.M.A. Bret,
  A.M.O. Bret. Oxford : Oxford University Press, 1996. 427 р. ISBN 0-19-855388-9.
   Текст : непосредственный.
- 86. Кравченко, Н.С. Методы обработки результатов измерении оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме : учебное пособие / Н.С. Кравченко, О.Г. Ревинская. 2-е изд., перераб. – Томск : Издательство Томского Политехнического Университета, 2017. – 121 с. – Текст : непосредственный.
- 87. Морозов, В. В. Методы обработки результатов физического эксперимента : учебное пособие / В. В. Морозов, Б. Е. Соботковский, И. Л. Шейнман. – С-Петербург : Издательство СПбЕЭТУ «ЛЭТИ», 2020. – 74 с. – SBN 978-5-7629-2792-5. – Текст : непосредственный.
- 88. Курепин, В. В. Физика Обработка экспериментальных данных : учебнометодическое пособие / Курепин В. В., Баранов И. В. – С-Петербург : НИУ ИТМО, 2012. – 56 с. – Текст : непосредственный.
- 89. Smolenski, V. Electrochemical and thermodynamic properties of ytterbium trichloride in molten caesium chloride / Smolenski V., Novoselova A., Bovet A. [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Vol. 385. – P. 184-185.
- 90. Смоленский, В. В. Электрохимические свойства иттербия в расплаве хлорида цезия / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Л. Бове // Расплавы. 2007. № 6. С. 66-72.

- Bunzli, J-C. G. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions / J-C. G. Bunzli // Acc. Chem. Res. – 2006. – Vol. 39. – P. 53–6.
- 92. Bunzli, J-C. G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / C. G. Bunzli, C. Piguet
  // Chem. Soc. Rev. 2005. Vol. 34. P. 1048-1077.
- 93. Пустоваров, В.А. Спектроскопия редкоземельных ионов : учебное пособие / В.А. Пустоваров. Екатеринбург: УРФУ, 2016. 69 с. Текст : непосредственный.
- 94. Якимов С.М. Хлорирование оксидов и образование фосфатов редкоземельных элементов в расплавах на основе 3LiCl-2KCl, NaCl-KCl, NaCl-2CsCl : специальность 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Якимов Сергей Михайлович ; Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2016. – 158 с. – Текст : непосредственный.
- 95. An electrochemical study of uranium behaviour in LiCl-KCl-CsCl eutectic melt / D. S. Maltsev, V. A. Volkovich, B. D. Vasin [et al.] // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 467. P. 956-963.
- 96. Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl–KCl eutectic / B. Prabhakara, S. Reddy,T. Vandarkuzhali [et al.] // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 49. P. 2471.
- 97. Caligara, L. Chronopotentiometric determination of U(III), U(IV), UO<sub>2</sub>(VI) and Np(IV) in molten LiC1-KC1 eutectic / L. Caligara, G. Martinot, J. Duyckaerts J.// Electroanal. Chem. – 1968. – Vol. 16. – P. 335.
- 98. Golovanova, O. A. Redox properties of samarium, europium and ytterbium in molten eutectic mixture of sodium, potassium and cesium chlorides / O. A. Golovanova, O. A. Tropin, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1886. – P. 0200321-0200328.
- 99. Tropin, O.A. Reduction of ytterbium(III) species in alkali chloride based melts / O. A. Tropin, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceeding. 2017. Vol. 1886. P. 0200451- 0200456.
- 100. Tropin, O. A. Volkovich Diffusion coefficients of REE (II) and (III) ions (REE = Sm, Eu, Yb) in molten eutectic mixture of sodium, potassium and cesium chlorides / O. A.

Tropin, O. A. Golovanova, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015. –P. 0201051- 0201055.

- Tropin, O.A. An electrochemical study of divalent ytterbium species in NaCl–KCl and NaCl–KCl–CsCl based melts / O. A. Tropin, V. A. Volkovich, O. A. Golovanova // ECS Transactions. – 2018 Vol. 86(14). –P. 359-365.
- 102. Тропин, О.А. Спектроскопическое исследование ионов РЗЭ(II) в хлоридных расплавах / О.А. Тропин, Е.А. Костюков, В.А. Волкович // VI Международная конференция по химии и химической технологии, 23-27 сентября 2019. – Ереван, 2019. – С. 126-129.
- 103. Tropin, O.A. Electronic absorption spectra of rare earth (Sm, Eu, Yb) dichlorides in alkali chloride melts / O. A. Tropin and V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. - 2019. – Vol. 2174. – P. 0200691-0200695.
- 104. Tropin, O.A. A spectroelectrochemical study of lanthanide (Yb, Sm, Eu) dichlorides in alkali metal chloride melts / O. A. Tropin, E. A. Kostykov, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313. – P. 0500351-0500355.
- 105. Тропин, О.А. Электронные спектры поглощения ионов Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов / О. А. Тропин, В. А. Волкович // Расплавы. 2022. № 1. С. 73-81.