

В.В. СМОЛЕНСКИЙ, докт. хим. наук,

А.В. НОВОСЕЛОВА, канд. хим. наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

А.Г. ОСИПЕНКО,

М.В. КОРМИЛИЦЫН, ФГУП ГНЦ РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград, Россия,

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИХЛОРИДА ИТТЕРБИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl – KCl

Досліджено електрохімічну поведінку YbCl_3 у розплавленій LiCl-KCl евтектиці. Показано, що іони Yb(III) відновлюються зворотно до іонів Yb(II) . Даний процес контролюється дифузією. Розраховані коефіцієнти дифузії іонів Yb(III) методом циклічної вольтамперометрії. Залежність коефіцієнтів дифузії $\log(D)$ від зворотної температури описується рівнянням Арреніуса. Вимірний умовний стандартний окисно-відновний потенціал Yb(III)/Yb(II) в інтервалі температур 723–973 К. Були розраховані термодинамічні властивості окисно-відновної реакції $\text{YbCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{YbCl}_3$.

The electrochemical behaviour of YbCl_3 in molten LiCl-KCl eutectic has been investigated. It has been shown that Yb(III) is reduced to Yb(II) ions by a reversible mechanism. Diffusion coefficients of $[\text{YbCl}_6]^{3-}$ -ions were determined using cyclic voltammetry for reversible soluble-soluble system. The dependence of $\log(D)$ versus the reverse of the absolute temperature obeys by the Arrhenius's law. The apparent standard potential of the redox couple of Yb(III)/Yb(II) was determined at the range 723–973 K and the thermodynamic properties of the redox reaction $\text{YbCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{YbCl}_3$ were calculated.

Концепция разделения и трансмутации (P&T) рассматривается в настоящее время как эффективный способ снижения активности радиоактивных отходов. Ее суть заключается в выделение долгоживущих продуктов деления из отработавшего ядерного топлива и внедрение их в инертную матрицу (свободную от урана) с целью последующей трансмутации в соответствующих реакторах [1, 2].

Задача данных исследований состоит в том, чтобы оптимизировать эффективность разделения трансплутониевых элементов и минимизировать содержание в них продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами. Для решения данной задачи важно знать электрохимические и термодинамические свойства актинидов и лантаноидов.

Цель настоящих исследований состояла в изучении электрохимических свойств соединений иттербия в расплавленной эвтектике LiCl-KCl.

Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в тигле из стеклоуглерода под атмосферой Ar на потенциостат-гальваностате Autolab PGSTAT 30 (Eco-Chimie) с программным обеспечением версии 4.9 в области температур 723 – 973 К. В качестве рабочего электрода применяли вольфрамовую проволоку фирмы Godfellow диаметром 1 мм. Противоеlectродом служил стержень из стеклоуглерода диаметром 3 мм фирмы Sofacel S.A. Измерения осуществляли относительно хлорного электрода сравнения.

Циклическая вольтамперограмма расплава LiCl-KCl-YbCl₃ имеет один катодный и один анодный пик относительно хлорного электрода сравнения (рисунок).

Используя стандартные диагностические критерии, было установлено, что электродная окислительно-восстановительная реакция $Yb(III) + e^- \rightleftharpoons Yb(II)$, протекающая в исследуемом диапазоне потенциалов, обратима и контролируется процессом массопереноса.

Коэффициенты диффузии ионов $[YbCl_6]^{3-}$ в расплавленной эвтектике LiCl-KCl рассчитывали по уравнению Рендлса-Шевчика (1)

$$I_p = 0.446 (nF)^{3/2} C_0 S \left(\frac{D n}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Эмпирическая зависимость коэффициентов диффузии ионов $[YbCl_6]^{3-}$ от температуры описывается уравнением Аррениуса (2):

$$D_{[YbCl_6]^{3-}} = D_0 \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right) \pm \Delta \quad (2)$$

Величина энергии активации (E_A) процесса диффузии равнялась - 38,3 кДж/моль, а величина предэкспоненциального множителя (D_0) составляла $6.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

Суммарная температурная зависимость условного стандартного редокс-потенциала пары Yb(III)/Yb(II) в расплавленной эвтектике LiCl-KCl рассчитывали по уравнению (3):

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = \frac{(E_p^C + E_p^A)}{2} \quad (3)$$

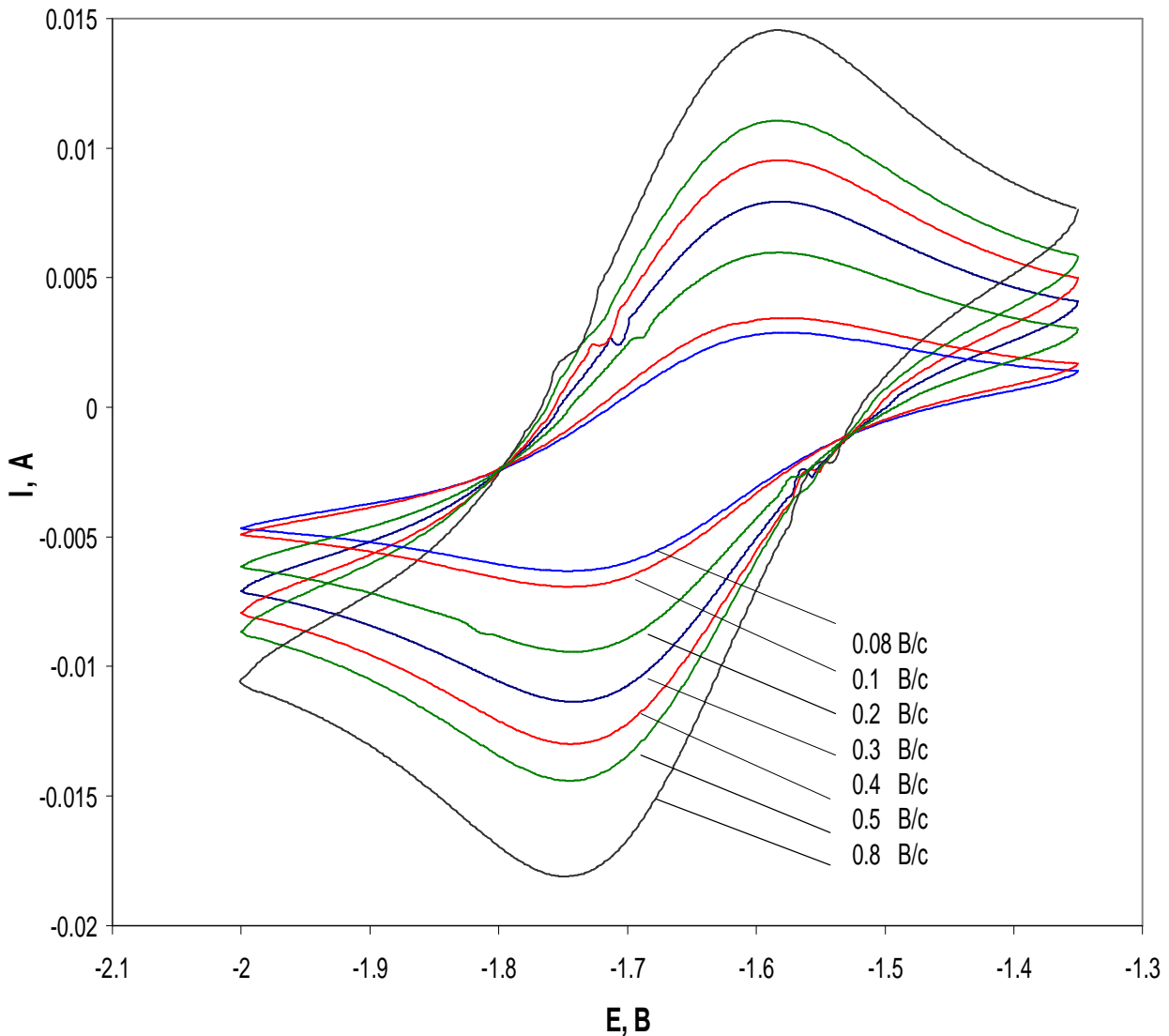


Рисунок – Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-YbCl_3 ($m_{\text{YbCl}_3} = 9,41 \times 10^{-2} \text{ моль / кг}$) в зависимости от скорости сканирования при $T = 723 \text{ К}$.

Она описывается следующим эмпирическим уравнением (4):

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(1.915 \pm 0.005) + (3.5 \pm 0.2) \times 10^{-4} T, \text{ В} \quad (4)$$

Изменение условной стандартной энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции $\text{YbCl}_{2(\text{p})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{YbCl}_{3(\text{p})}$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta G_{YbCl_3}^* = nFE_{Yb(III)/Yb(II)}^* \quad (5)$$

Ее температурная зависимость выражается уравнением:

$$\Delta G_{YbCl_3}^* = \Delta H_{YbCl_3}^* - T\Delta S_{YbCl_3}^* \quad (6)$$

Для расплавленной эвтектической смеси LiCl – KCl эта зависимость имеет следующий вид:

$$\Delta G_{YbCl_3}^* = -184.80 + 0.033 \cdot T \pm 2.46, \text{ кДж/моль} \quad (7)$$

Выводы. Впервые исследовано электрохимическое поведение $YbCl_3$ в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Рассчитаны кинетические параметры реакции восстановления ионов Yb(III) до Yb(II) и определены условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в интервале температур 723 – 973 К.

Список литературы: 1. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твёрдых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 312 с. 2. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.: Н.думка, 1980. – 327 с.

Поступила в редколлегию 09.04.08