

УДК 541.138+541.135.3+546.821+546.883

Малишев В.В.

Інститут загальної та неорганічної хімії Національної академії наук України

Шахнін Д.Б.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

Терещенко О.Я.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

Ускова Н.М.

Інститут загальної та неорганічної хімії Національної академії наук України

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ІОНІВ ГАДОЛІНІЮ В ГАЛОГЕНІДНИХ РОЗПЛАВАХ

Проведено дослідження електровідновлення гадолінію в галогенідних розплавах. Доведено інертність матеріалів електродів до гадолінію. Встановлено, що електровідновлення гадолінію з галогенідних розплавів є первинним електрохімічним процесом. Вивчено особливості електрохімічного відновлення гадолінію за зміни аніонного складу електроліту.

Ключові слова: гадоліній, електровідновлення, розплав, електрод, механізм.

Постановка проблеми. З кожним роком зростає інтерес дослідників і попит споживачів до гадолінію та сполук на його основі, що пояснюється різноманітністю унікальних властивостей, які відкривають їм широку дорогу в сучасну техніку. Гадоліній і його сполуки використовують в ядерній енергетиці, атомній техніці, радіоелектроніці, хімічній і космічній промисловості, металургії. Вони застосовуються як конструкційні матеріали в ядерній техніці, як термоелектричні матеріали в теплових двигунах, атомних і ядерних реакторах, у виготовленні постійних магнітів і напівпровідникових діодів, спеціальних стекол, які поглинають люмінесцентне й інфрачервоне випромінювання, стартерів тліючого розряду, кольорових телевізорів і стільникових телефонів, тензочувливих датчиків [1, с. 289, 2, с. 167].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні одним з основних перспективних способів отримання матеріалів різного функціонального призначення, зокрема й боридів і силіцидів рідкісноземельних металів, є метод високотемпературного електрохімічного синтезу в сольових розплавах [3, с. 425; 4, с. 14]. Керування процесом електрохімічного синтезу сполук гадолінію і його ефективне використання можливе тільки за знання механізму електровідновлення іонів

гадолінію і процесів спільного електровідновлення гадолінію з компонентами синтезованих сполук з іонних розплавів. Огляд робіт за цією тематикою здійснено в [4, с. 14; 5, с. 44].

Постановка завдання. Дослідити кінетику та механізм електровідновлення гадолінію в галогенідних розплавах за зміни складу електроліту.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для вивчення процесів електрохімічного відновлення гадолінію й електровідновлення іонів гадолінію, бору і кремнію на фоні галогенідних розплавів використано лінійну і циклічну вольтамперометрію [6, с. 453; 7, с. 349]. Експерименти проводили у кварцовій триелектродній комірці в атмосфері очищеного й осушеного аргону.

Електрохімічне відновлення іонів гадолінію в хлоридному розплаві

Електрохімічне відновлення іонів гадолінію в розплаві KCl-NaCl (1 : 1) за 973 К. Виявлено, що серед досліджуваних електродів (W, Ag, скло-вуглець) інертним є лише вольфрамовий, що підтверджено у [8]. Значення потенціалу хвилі відновлення іонів гадолінію на срібному й алюмінієвому електродах перебуває в більш позитивній області потенціалів (приблизно на 200 мВ і 300 мВ відповідно). Зсув потенціалу хвилі відновлення на цих електродах у позитивну область пов'язаний із

процесами сплавоутворення й утворення інтерметалічних сполук. На рис. 1 наведено вольтамперні залежності електрохімічного відновлення іонів гадолінію на вольфрамовому електроді в розплаві NaCl-KCl (1 : 1). За концентрації $GdCl_3$ у розплаві приблизно $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ з'являється хвиля електровідновлення за $E = - (2,25-2,35)$ В щодо скловуглецевого квазіоборотного електрода порівняння.

Характер вольтамперних залежностей, знятих за різних швидкостей поляризації ($0,01 \text{ В/с} < V < 1,0 \text{ В/с}$), дозволяє дійти висновку, що в разі зміни режиму поляризації від стаціонарного до нестационарного появи дифузійного піка не відбувається. Це можна пояснити близькістю потенціалу відновлення комплексних хлоридних іонів гадолінію і потенціалів розряду лужних металів. Також варто зазначити, що висота анодної хвилі на графіках вольтамперних залежностей збільшу-

ється з підвищенням концентрації деполяризатора в розплаві.

Зіставлення вольтамперних кривих, отриманих із використанням квазіоборотного скловуглецевого і хлорсрібного електродів порівняння, демонструє гарний збіг із тією лише різницею, що хвиля відновлення іонів гадолінію в розплаві KCl-NaCl (1 : 1) щодо хлорсрібного електрода розташована приблизно на 200 мВ у більш позитивній області потенціалів, ніж щодо квазіоборотного скловуглецевого електрода.

Електрохімічне відновлення іонів гадолінію в евтектичному розплаві KCl-NaCl-CsCl на вольфрамовому електроді за 823 К. На вольтамперних залежностях, знятих на вольфрамовому електроді за 823 К щодо квазіоборотного скловуглецевого електрода порівняння, спостерігається добре відтворювана хвиля відновлення іонів гадолінію за потенціалів $- (2,25-2,45)$ В. Зростання концентра-

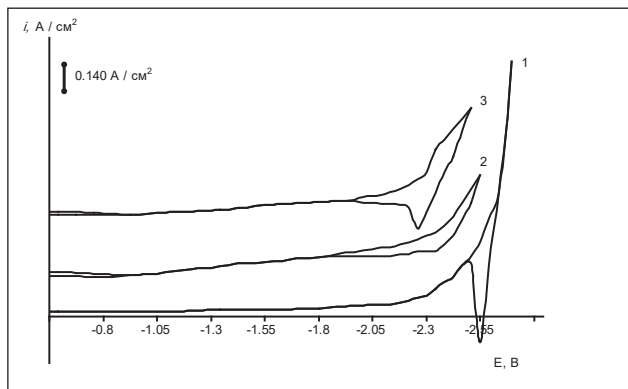


Рис. 1. Циклічні вольтамперні залежності розплаву NaCl-KCl-GdCl₃ за $C(GdCl_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см³: 1 – 0; 2 – 1,5; 3 – 2,8. Катод – W, $T = 973 \text{ К}$, $V = 0,05 \text{ В/с}$. Електрод порівняння – скловуглець

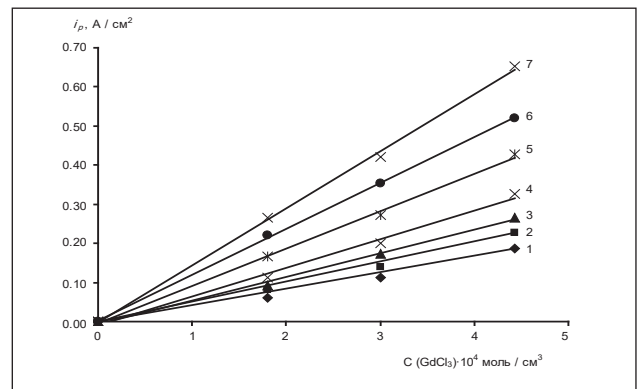


Рис. 2. Залежність струму електровідновлення від концентрації $GdCl_3$ у розплаві KCl-NaCl (1 : 1). Швидкість поляризації, В/с: 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,1; 5 – 0,2; 6 – 0,5; 7 – 1,0. Катод – W, $T = 973 \text{ К}$

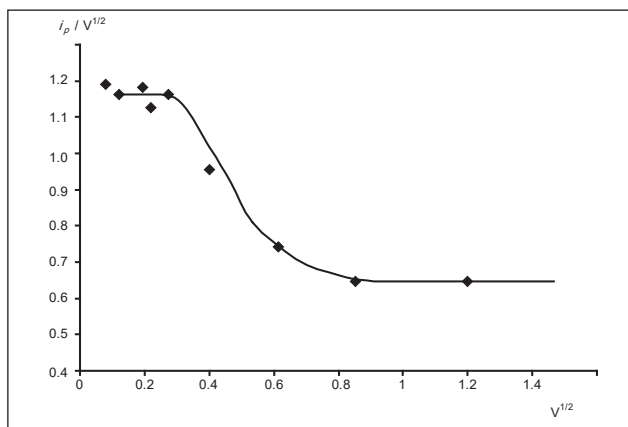


Рис. 3. Залежність $i_p / V^{1/2}$ від $V^{1/2}$ електровідновлення гадолінію в розплаві KCl-NaCl за $C(GdCl_3) = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Катод – W

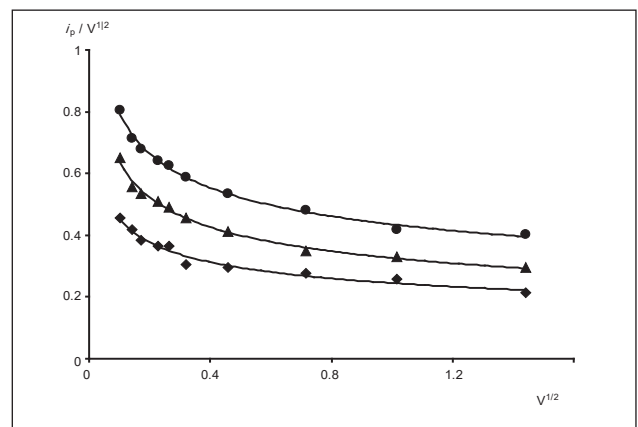


Рис. 4. Залежність $i_p / V^{1/2}$ від $V^{1/2}$ для процесу електровідновлення іонів гадолінію ($Gd^{3+} \rightarrow Gd^0$) на W електроді в розплаві NaCl-KCl-CsCl-GdCl₃ за $T = 823 \text{ К}$ і $C(GdCl_3) \cdot 10^4$, моль/см³: 1 – 2,75; 2 – 3,75; 3 – 4,75

ції трихлориду гадолінію в розплаві спричинює зростання хвилі відновлення. Зміна швидкості поляризації в інтервалі 0,01–1,0 В/с приводить до зміщення значень потенціалу піка і напівпіка в бік більш негативних потенціалів, також збільшується висота хвилі. За значення потенціалу повернення – 2,4 В на анодній гілці спостерігається одна хвиля окиснення виділеного металевого гадолінію.

Електрохімічне відновлення іонів гадолінію на скловуглеці. Особливістю вольтамперних залежностей для іонів гадолінію на скловуглецевому електроді в еквімолярній розплаві KCl-NaCl за температури 973 К є те, що хвилі відновлення перебувають у більш позитивній області потенціалів – (1,6–1,8) Відносно хлорсрібного електрода порівняння. Хвилі відновлення на скловуглеці розтягнуті по осі потенціалів. Також має місце істотна різниця між потенціалами піків катодного й анодного процесів. Накопичувальний електроліз за потенціалів відновлення іонів гадолінію на скловуглецевому електроді та подальше вилуговування продуктів електролізу приводить до газовиділення й утворення вуглеводнів (переважно ацетилену). Цей експериментальний факт підтверджує утворення сполук гадолінію з вуглецем (карбідів), що пояснює істотну деполаризацію під час електровідновлення іонів гадолінію на скловуглецевому електроді.

У низькотемпературному евтектичному розплаві KCl-NaCl-CsCl потенціал хвилі відновлення гадолінію на скловуглецевому електроді перебуває в більш негативній області потенціалів.

Спостерігається зменшення різниці потенціалів піків катодного й анодного процесів, порівняно з такими в еквімолярній розплаві KCl-NaCl. У процесі електровідновлення на скловуглецевому електроді в евтектичному розплаві KCl-NaCl-CsCl (823 К) не відбувається утворення сполук вуглецю і гадолінію.

Аналіз вольтамперних залежностей процесу електрохімічного відновлення гадолінію в хлоридних розплавах

Механізм електровідновлення трихлориду гадолінію на вольфрамовому електроді в розплаві KCl-NaCl за 973 К. Для встановлення характеру і механізму електродного процесу електровідновлення іонів гадолінію в хлоридній розплаві розраховано деякі кінетичні параметри: густину струму, потенціали піка і напівпіка, напівширину піка за різних C ($GdCl_3$) і швидкостях поляризації за загальновідомими діагностичними критеріями. Граничний струм електровідновлення іонів гадолінію прямо пропорційно зростає зі збільшенням концентрації $GdCl_3$ у розплаві (рис. 2).

Ці дані можуть свідчити про дифузійний контроль електрохімічного відновлення в розплаві KCl-NaCl за стаціонарних умов поляризації. На дифузійний контроль електродного процесу вказує і значення співвідношення $i_p/nFC = (1,0-3,0) \cdot 10^{-3}$ см/с для стаціонарних швидкостей поляризації, яке співвимірне з константою дифузії $\chi = D/\delta$, що характеризує спосіб доставки електроактивних часток до поверхні електрода. Характер залежності $i_p/V^{1/2}$ від $V^{1/2}$ дозволяє зробити висновок про дифузійний контроль електро-

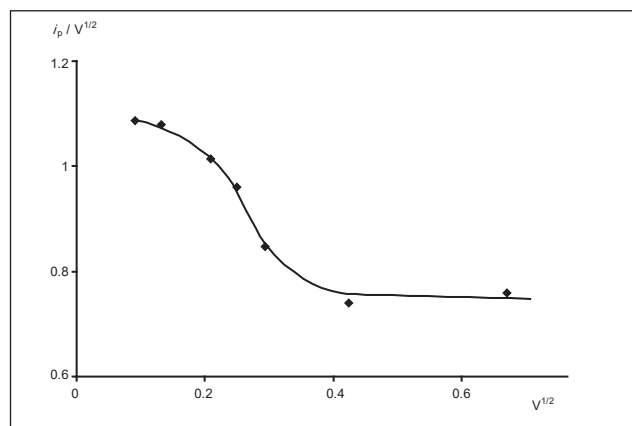


Рис. 5. Залежність $i_p/V^{1/2}$ від $V^{1/2}$ для процесу електровідновлення іонів гадолінію в розплаві CsCl-KCl-NaCl на срібному електроді за 823 К. $C(GdCl_3) = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Електрод порівняння – скловуглець

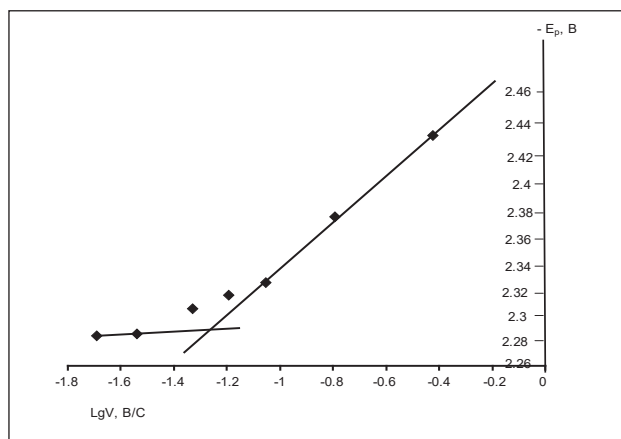


Рис. 6. Графік залежності E_p від $\lg V$ для електровідновлення іонів гадолінію ($Gd^{3+} \rightarrow Gd^0$) на вольфрамовому електроді в розплаві NaCl-KCl-GdCl₃-NaF за 973 К. $C(GdCl_3) = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(NaF) = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, катод – W, Електрод порівняння – скловуглець

дного процесу. Як видно з розрахункових даних (рис. 3), за швидкості поляризації 0,01–0,1 В/с співвідношення $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ залишається сталим.

Для визначення кількості електронів, які переносяться в електродному процесі, виконано аналіз стаціонарних вольтамперних кривих за рівнянням Гейровського-Ільковича [6, с. 129; 7, с. 234]. Використання цього рівняння виправдано нижче-зазначеним: по-перше, експериментальна стаціонарна вольтамперна крива має S-подібну форму; по-друге, у розплаві міститься лише окиснена форма; по-третє, металевий гадоліній, який виділився, може розчинитися в хлоридному розплаві, що містить іони $GdCl_6^{3-}$. Під час аналізу вольтамперних кривих за рівнянням Гейровського-Ільковича в координатах $E - \lg[i/(i_a - i)]$ отримано значення $n = 3,1$.

Значення відношення струмів піків I_{pa} і I_{pc} за електровідновлення на вольфрамовому електроді до швидкостей поляризації 0,1 В/с близьке до 1,0, що є характерним для оборотного електродного процесу.

Розраховані за загальновідомими діагностичними критеріями з напівширини піків ($E_{p/2} - E_p = 2,2RT/nF$) значення числа електронів, які переносяться в електродному процесі, близькі до трьох для інтервалу швидкостей поляризації до 0,1 В/с. Збільшення швидкості поляризації приводить до збільшення ширини хвилі. Під час аналізу напівширини піків для швидкостей поляризації $V > 0,1$ В/с за діагностичними критеріями Мацуди-Аябе $E_{p/2} - E_p = 1,857 \frac{RT}{\alpha n_a F}$ [6, с. 133; 7, с. 238] одержали значення $\alpha n_a = 1,4-1,6$.

Отже, електрохімічне відновлення хлоридних комплексних іонів гадолінію на вольфрамовому електроді в стаціонарних і нестационарних умовах поляризації за швидкості поляризації до 0,1 В/с у хлоридних розплавах лімітується стадією дифузійної доставки і за $V > 0,5$ В/с (нестационарні умови поляризації) – швидкістю переносу заряду.

Виходячи з даних [5, с. 46] щодо будови хлоридних розплавів, до складу яких входять іони гадолінію, електровідновлення $GdCl_6^{3-}$ на вольфрамовому електроді можна представити таким рівнянням реакції: $GdCl_6^{3-} + 3e = Gd + 6Cl^-$.

Виконано розрахунок коефіцієнта дифузії для комплексних іонів $GdCl_6^{3-}$ на основі такого співвідношення:

$$I_p = 0,446 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} n^{3/2} C_{ox} D_{ox}^{1/2} V^{1/2}.$$

Коефіцієнт дифузії іонів $GdCl_6^{3-}$ розраховано для інтервалу швидкостей поляризації, коли значення $i_p/V^{1/2}$ є сталим і електродний процес є обо-

ротним. Розраховані значення коефіцієнта дифузії іонів $GdCl_6^{3-}$ ($0,9 \pm 0,2$) $\cdot 10^{-5}$ см²/с мають один порядок із такими для іонів гадолінію в евтектичному розплаві KCl-LiCl [8, с. 49].

Механізм електровідновлення трихлориду гадолінію на вольфрамовому і срібному електродах за 823 К. Прямопропорційна залежність струму піка від концентрації $GdCl_3$ у досліджуваному розплаві на вольфрамовому і срібному електродах із використанням скловуглецевого електрода порівняння і значення співвідношення $i_p/nFC = (0,2-0,4) \cdot 10^{-3}$ см/с, яке є співвимірним із величиною дифузійної константи χ , свідчить про дифузійний контроль електрохімічного відновлення гадолінію за даних (нестационарних) режимів поляризації.

На рис. 4 і 5 наведено залежності відношення $i_p/V^{1/2}$ від $V^{1/2}$ для процесу електровідновлення Gd^{3+} на вольфрамовому і срібному електродах відповідно (щодо скловуглецевого електрода порівняння) в евтектичному розплаві K,Na,Cs|Cl. За нестационарного режиму поляризації електрода до швидкостей розгортки потенціалу 0,1 В/с спостерігається квазіоборотний процес. За подальшого збільшення швидкості розгортки співвідношення $i_p/V^{1/2}$ прямує до сталого значення, що вказує на перехід до необоротного характеру стадії переносу заряду.

На графіку залежності $E_p - \lg V$ зазначено несталість E_p від швидкості поляризації в інтервалі (0,01–0,1) В/с і зміщення потенціалу електровідновлення іонів гадолінію в область негативних значень із ростом швидкості розгортки потенціалу ($V > 0,2$ В/с), що свідчить про зміну характеру електродного процесу.

Розрахунок числа електронів, які переносяться в електродному процесі, для швидкостей поляризації в інтервалі $V = (0,01-0,05)$ В/с, коли процес оборотний, виконували з даних аналізу нестационарних вольтамперограм за рівнянням:

$$\Delta E = - \frac{2,2RT}{nF} \quad (1)$$

За швидкостей поляризації $> 0,2$ В/с під час переходу до необоротного процесу значення αn_a розраховували за рівнянням Мацуди-Аябе:

$$\Delta E = - \frac{1,857RT}{\alpha n_a F} \quad (2)$$

З даних нестационарних вимірювань в умовах, коли електродний процес оборотний ($V < 0,1$ В/с), було розраховано коефіцієнт дифузії іонів гадолінію з використанням рівняння Рендлса-Шевчика [6; 7]:

$$I_p^c = 0,4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} V^{1/2} \quad (3)$$

(I_p^c – струм катодного піка, А; A – площа зануреної частини електрода, см²; C – концентра-

ція трихлориду гадолінію в розплаві, моль/см³; D – коефіцієнт дифузії, см²/с; V – швидкість розгортки потенціалу, В/с).

Особливості електрохімічного відновлення гадолінію за зміни аніонного складу електроліту. У хлоридних розплавах іони гадолінію існують у вигляді комплексних іонів $GdCl_6^{3-}$, а в хлоридно-фторидних розплавах залежно від концентрації фторид-іонів можливе утворення змішаних комплексів складу $GdFCl_5^{3-}$, $GdF_2Cl_4^{3-}$, $GdF_3Cl_3^{3-}$, $GdF_4Cl_2^{3-}$, GdF_5Cl^{3-} і GdF_6^{3-} . Введення F-іонів у хлоридний розплав приводить до розтягування хвиль на катодній і анодній гілках вольтамперограм уздовж осі потенціалів. З ростом концентрації фторид-іонів спостерігається зникнення хвилі $Gd^{3+} \rightarrow Gd^0$. Подальші дослідження показали, що за збільшення швидкості поляризації відбувається зміна значення потенціалу відновлення електроактивної частки. Воно зсувається в область більш негативних значень. Хвиля відновлення іонів гадолінію водночас зміщується в більш негативну область потенціалів, зливаючися із хвилею розкладання фонового електроліту. Найявне на вольтамперних кривих розширення катодної хвилі розряду $Gd^{3+} \rightarrow Gd^0$, на наш погляд, може свідчити про те, що у відновленні беруть участь кілька електрохімічно активних часток із близькими потенціалами відновлення.

Наведені вище вольтамперні криві, зняті на вольфрамовій основі, та їхній аналіз дозволяють дійти висновку, що зростання C (NaF) у розплаві практично не впливає на струм піка хвилі відновлення гадолінію. Значення співвідношення $i_p/V^{1/2}$ у широкому інтервалі швидкостей поляризації є сталим для електровідновлення іонів гадолінію в хлоридно-фторидному розплаві на вольфрамі.

Із графіка залежності $E_p - \lg V$ (рис. 6) видно несталість потенціалу залежно від швидкості поляризації в інтервалі (0,02–0,5) В/с і зміщення потенціалу електровідновлення іонів гадолінію в область негативних значень із ростом швидкості розгортки потенціалу ($V > 0,2$ В/с), що свідчить про зміну характеру електродного процесу.

Залежність потенціалу відновлення іонів гадолінію від концентрації фторид-іонів обумовлена зміною будови комплексних іонів гадолінію, склад яких змінюється від хлоридних до змішаних хло-

ридно-фторидних комплексів. Координація іонів гадолінію зі фторид-іонами під час титрування фторидом натрію визначає зміни в процесі електровідлення комплексних іонів гадолінію. Введення фторид-іонів у розплав приводить до стабілізації в ньому комплексних іонів GdF_6^{3-} .

Вивільнені F-іони в результаті розряду таких комплексів на електроді залишаються біля поверхні катода, що приводить, у свою чергу, до утворення комплексів із ще більшим заміщенням за F-іонами. Даний факт, на наш погляд, є причиною розтягування хвилі відновлення гадолінію по осі потенціалів. У результаті, за великого надлишку F-іонів утворюються комплексні іони GdF_6^{3-} .

Висновки.

1. Під часи електровідновлення хлоридних комплексів гадолінію в еквімолярному $KCl-NaCl$ (973 К) і евтектичному $KCl-NaCl-CsCl$ (823 К) розплавах срібний і алюмінієвий електроди взаємодіють із гадолінієм, який виділяється. На склоуглевоому електроді спостерігається утворення сполук карбону з гадолінієм. Вольфрамовий електрод є індиферентним електродним матеріалом.

2. Електровідлення металевого гадолінію з галогенідних розплавів на всіх електродах є первинним електрохімічним процесом і відбувається за більш позитивних потенціалів, ніж потенціали розкладу фонового електроліту. Електровідновлення хлоридних комплексів гадолінію за стаціонарних і нестационарних режимів поляризації до $V < 0,1$ В·с⁻¹ лімітується стадією дифузії, а за вищих швидкостей розгортки потенціалу швидкість визначає стадія переносу заряду.

3. Додавання фторид-іонів до хлоридного розплаву приводить до утворення змішаних хлоридно-фторидних і фторидних комплексів гадолінію. За стаціонарних умов поляризації спостерігається перехід від оборотного (за електровідновлення хлоридних комплексів) до необоротного (за електровідновлення фторидних комплексів) процесу.

4. Запропонований механізм електровідновлення гадолінію в галогенідних розплавах дозволить обґрунтовано підійти до вирішення питання електрохімічного синтезу його боридів і силцидів.

Список літератури:

1. Зеликман А., Коршунов Б. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1991. 432 с.
2. Зарецкий А., Иванова Т. *Промышленные технологии и инновации*. Санкт-Петербург: ООО «Питер-Пресс», 2014. 480 с.
3. Wildgoose G., Giovanelli D., Lawrence N., Compton R. *High-Temperature Electrochemistry: A Review*. *Electroanalysis*. 2004. V. 16. P. 421–433.

4. Малишев В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VI A груп і їх сполук в іонних розплавах. Київ: Університет «Україна», 2004. 423 с.
5. Малишев В., Ускова Н., Шахнін Д., Риженко О. Будова й електрохімічна поведінка розплавлених галогенідних систем, що містять йони гадолінію. Металургія. Збірник наукових праць. Запоріжжя: ЗДІА, 2016. Вип. 2 (36). С. 43–48.
6. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа; пер. с англ. М.: Мир, 1974. 552 с.
7. Плэмбек Д. Электрохимические методы анализа; пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
8. Кушхов Х., Узденова А., Салех М., Узденова Л. Исследование электровосстановления ионов гадолиния на различных электродах в расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К. Расплавы. 2014. № 3. С. 43–54.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ГАДОЛИНИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Проведено дослідження електровосстановлення гадолінія в галогенідних розплавах. Доказана інертність матеріала електродів к гадолінію. Установлено, що електровиділення гадолінія из галогенідних расплавов является первичным электрохимическим процессом. Изучены особенности электрохимического восстановления гадолиния при изменении анионного состава электролита.

Ключевые слова: гадолиний, електровосстановлення, расплав, електрод, механізм.

STUDY OF GADOLINIUM IONS ELECTROREDUCTION IN HALIDE MELTS

A study of the electroreduction of gadolinium in halide melts was carried out. The inertness of the electrodes material to gadolinium was proven. It was established that the electrodeposition of gadolinium from halide melts is the primary electrochemical process. The specific features of the gadolinium electroreduction with changing anionic composition of the electrolyte were studied.

Key words: gadolinium, electrodeposition, melt, electrode, mechanism.