

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Исследован механизм электровосстановления ионов лантана на фоне хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов при 973 К с использованием вольтамперометрии при стационарных и нестационарных условиях поляризации на серебряном и платиновом электродах. Анализ стационарных и нестационарных волн в хлоридных расплавах по общеизвестным критериям свидетельствует о протекании трехэлектронного процесса, контролируемого диффузией. Установлено, что введение фторид-иона приводит к смещению волны восстановления лантана в более отрицательную область и растягиванию волны по оси потенциалов, что свидетельствует о восстановлении смешанных разнолигандных комплексов, это подтверждается и характером анодной ветви циклических вольтамперограмм. При большом избытке фторид-ионов происходит необратимое восстановление фторидных комплексов La. В работе приводится расчет коэффициента диффузии.

В связи с большим интересом к электрохимическому поведению лантана актуально выяснение механизма электровосстановления ионов лантана, как правило, находящихся в расплаве в виде комплексных ионов различного состава [1—7]. Преобладающее большинство электрохимиков занимается исследованием влияния комплексообразования на механизм и кинетику электродных процессов в расплавах и их приложением в практических электрохимических процессах. Решение этих вопросов открывает широкие возможности интенсификации высокотемпературной гальванотехники, электрометаллургии и высокотемпературного электрохимического синтеза. Однако анализ литературы показывает, что данных по химическому и электрохимическому поведению лантана в ионных расплавах недостаточно для получения полной картины механизма и характера электродных процессов. Поэтому целью настоящей работы является выяснение механизма процесса электровосстановления ионов лантана на фоне галогенидных расплавов.

Исследование электрохимического поведения ионов La^{3+} проводилось вольтамперометрическим методом при стационарных и нестационарных режимах поляризации в трехэлектродной герметичной кварцевой ячейке. Ввиду большой склонности LaCl_3 к гидролизу необходимо гарантировать отсутствие влаги и кислорода. Для этого была использована линия очистки аргона от следов влаги и кислорода. В качестве рабочих электродов применялись полупогруженные серебряный и платиновый электроды. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения был использован квазиобратимый стеклоуглеродный электрод. Вольтамперные зависимости снимали на фоне эквимольного расплава NaCl—KCl—NaF при $T=973$ К. Фоновый электродлит готовили сплавлением предварительно пе-

рекристаллизованных и высушенных под вакуумом при $T=423—473$ К хлоридов натрия и калия с последующим плавлением в атмосфере аргона. Ион лантана вводили в расплав в виде безводного хлорида лантана, полученного по известной методике [8]. Все операции с солью проводили в сухом боксе.

При добавлении LaCl_3 порядка 10^{-4} моль/см³ при потенциалах $(-1.75)–(-1.90)$ В на вольтамперной зависимости появляется волна восстановления ионов лантана. На рис. 1. представлены циклические хроновольтамперограммы расплава KCl—NaCl—LaCl_3 на серебряном электроде при различных скоростях поляризации. Скорость поляризации менялась от 0.005 до 20.0 В/с. Увеличение скорости поляризации приводит к смещению потенциала пика и полупика в область более отрицательных значений и к растягиванию волны по оси потенциалов.

Известно [9] влияние F^- -иона на равновесные потенциалы в хлоридно-фторидных расплавах. Проведенные вольтамперные измерения показывают существенное влияние F^- -иона на механизм и характер электродного процесса (рис. 2). Так, увеличение концентрации F^- -иона в расплаве смещает равновесный потенциал лантана в отрицательную область. При добавлении NaF наблюдается сдвиг волны электровосстановления в более отрицательную область потенциалов, к тому же введение F^- -иона растягивает волну по оси потенциалов. При содержании фтора до 5-кратного избытка наблюдается тенденция раздвоения волны. При 10-кратном избытке F^- -ионов на катодной ветви наблюдается одна волна, растянутая по оси потенциалов. Введение F^- -иона растягивает по оси потенциалов анодную волну, смещая ее в положительную область. При этом наблюдаются две волны анодного растворения. Характер изменения электродного процесса при титровании F^- -ионом хлоридных комплексов лан-

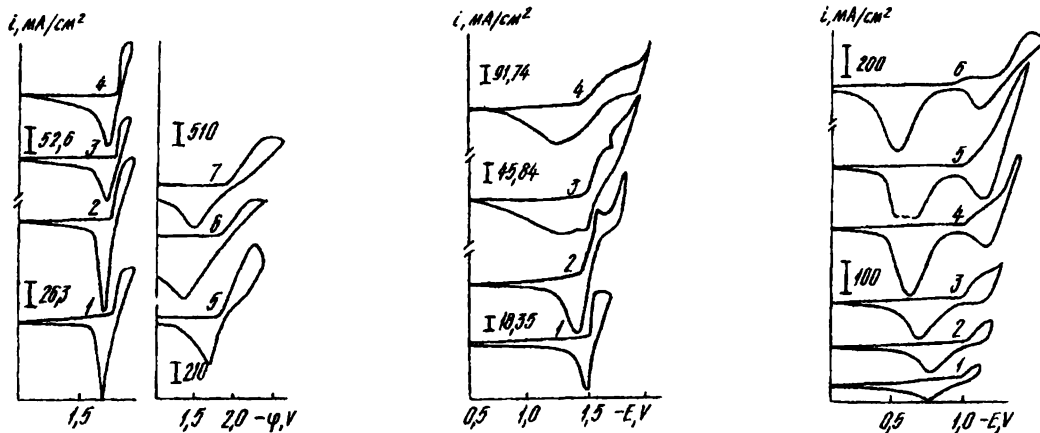


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl—KCl—LaCl₃ на серебряном электроде при различных скоростях поляризации V , В/с: 1 — 0.005; 2 — 0.01; 3 — 0.02; 4 — 0.05; 5 — 5.0; 6 — 10.0; 7 — 20.0. $C(\text{LaCl}_3) = 3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; здесь и на рис. 2, 3 $T = 973$ К.

Рис. 2. Вольтамперные зависимости расплава NaCl—KCl—LaCl₃ на серебряном электроде при последовательном добавлении NaF. $C(\text{NaF})$, моль/см³·10⁴: 1 — 0; 2 — 3.2; 3 — 8.0; 4 — 8.0. $C(\text{LaCl}_3) = 1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; $V = 0.1$ В/с.

Рис. 3. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl—KCl—LaCl₃ на платиновом электроде при различных потенциалах возврата φ , В: 1 — 1.1; 2 — 1.2; 3 — 1.3; 4 — 1.4; 5 — 1.5; 6 — 1.7; $C(\text{LaCl}_3) = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Т а б л и ц а 1

Электрохимические параметры электровосстановления LaCl₃ в расплаве NaCl—KCl (1:1) на серебряном электроде ($T = 973$ К)

$C(\text{LaCl}_3)$, моль/см ³ ·10 ⁴	V , В/с	i_p , мА/см ²	$-\varphi_p$	$-\varphi_{p2}$	$\Delta\varphi$	n
			В			
0.918	0.05	36.8	1.920	1.860	0.060	3.1
	0.1	52.6	1.950	1.890	0.060	3.1
	0.2	65.8	1.955	1.900	0.055	3.4
1.76	0.05	88.1	1.730	1.670	0.060	3.1
	0.1	114.5	1.925	1.865	0.060	3.1
	0.2	155.2	1.900	1.835	0.065	2.1
2.55	0.5	223.6	1.850	1.670	0.180	1.8
	0.05	111.8	1.875	1.820	0.055	3.4
	0.1	151.3	1.870	1.810	0.060	3.1
3.56	0.2	197.3	1.885	1.810	0.075	2.1
	0.5	296.05	1.920	1.820	0.100	1.8
	0.01	52.6	1.815	1.765	0.050	3.1
3.56	0.02	71.1	1.810	1.775	0.035	3.1
	0.05	113.4	1.860	1.780	0.080	2.3
	0.1	168.4	1.860	1.800	0.060	3.1
	0.2	227.6	1.870	1.800	0.070	2.6
	0.5	328.9	1.900	1.800	0.100	1.8
	1.0	463.2	1.940	1.810	0.130	1.4
	2.0	631.6	2.170	2.000	0.170	1.1
	5.0	1010.5	2.280	2.060	0.220	0.8
	10.0	1431.5	2.400	2.140	0.260	0.7
	20.0	1842.1	2.550	2.220	0.330	0.6

тана обусловлен процессами координации ионов лантана с F⁻-ионами.

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы расплава KCl—NaCl (1:1)—LaCl₃ при различных потенциалах возврата. Заметна значительная разница в потенциалах катодного и анодного процессов. Добавка небольших количеств LaCl₃ приводит к появлению при (-1.45)—(-1.65) В волны восстановления. Дальнейшее увеличение концентрации LaCl₃ приводит к увеличению высоты волны. Волны восстановления на платиновом электроде более растянуты по оси потенциала по сравнению с волнами восстановления, полученными на серебряном электроде.

Для выяснения механизма электровосстановления ионов лантана в хлоридном расплаве были проанализированы вольтамперные зависимости, полученные на серебряном электроде. Рассчитаны значения тока, потенциалов пика и полупика, полуширины пика при различных концентрациях LaCl₃ и скорости поляризации, а также число электронов, переносимых в электродном процессе (табл. 1). Наблюдается прямо пропорциональная зависимость тока электровосстановления от концентрации LaCl₃ в расплаве при

Т а б л и ц а 2

Электрохимические параметры электровосстановления LaCl_3 в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1 : 1) на платиновом электроде ($T = 973 \text{ K}$)

$C(\text{LaCl}_3)$, моль/см ³ ·10 ⁴	V , В/с	i_p , мА/см ²	$-\varphi_p$	$-\varphi_{p2}$	$\Delta\varphi$	αn_α
			В			
0.918	0.05	82.8	1.68	1.54	0.14	1.3
	0.1	99.0	1.52	1.42	0.10	1.8
	0.2	115.2	1.50	1.41	0.09	2.6
	0.05	139.4	1.52	1.39	0.13	1.4
	0.02	126.3	1.43	1.32	0.105	1.8
1.76	0.1	156.6	1.69	1.56	0.13	1.4
	0.2	207.1	1.65	1.535	0.15	1.6
	0.5	292.9	1.71	1.565	0.145	1.3
	0.05	217.2	1.49	1.28	0.21	0.75
3.56	0.1	343.4	1.525	1.37	0.155	1.2
	0.2	393.9	1.525	1.42	0.105	1.8
	0.5	545.5	1.560	1.43	0.13	1.4

различных скоростях поляризации, что свидетельствует о диффузионном характере контроля процесса восстановления.

Значения $i_p/V^{1/2}$ остаются постоянными до скоростей 0.2 В/с. Разница между потенциалами катодного и анодного пиков волны восстановления при различных скоростях поляризации соответствует значению $2.3RT/nF$ для трехэлектронной реакции. Анализ полуширин пиков по диагностическим критериям [10, 11] дает число электронов $n=3$ при скоростях поляризации 0.05—0.2 В/с. Анализ стационарных вольтамперных кривых по уравнению Гейровского–Ильковича [12] также дает $n=3$. Таким образом, на основании проведенных исследований, их анализа и литературных данных [13] процесс электровосстановления лантана в хлоридных расплавах можно представить следующей реакцией:



При скоростях поляризации более 0.2 В/с скажется замедленность стадии переноса заряда.

Анализ вольтамперных зависимостей, полученных на платиновом электроде (табл. 2) свидетельствует о необратимом характере стадии переноса заряда, что подтверждается значительным различием потенциалов катодного восстановления и анодного растворения. Здесь также наблюдается прямо пропорциональная зависимость плотности тока от концентрации LaCl_3 , что свидетельствует о диффузионном контроле процесса электровосстановления. Диффузионный

контроль электронного процесса подтверждается также и зависимостью $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$.

Наблюдается постоянство соотношения $i_p/V^{1/2}$ в широком интервале скоростей поляризации (табл. 2). На платиновом электроде электровосстановление хлоридных комплексов лантана (2) протекает на 100—200 мВ положительнее, чем на серебряном электроде, и, кроме того, осложнено процессом сплавообразования с материалом электрода. Первая волна — это выделение лантана на чистой поверхности платины с образованием сплава, а вторая — выделение лантана на поверхности сплава. Таким образом, электровосстановление лантана в хлоридных расплавах лимитируется как стадией диффузионной доставки, так и скоростью переноса заряда:



При соотношении $C(\text{LaCl}_3):C(\text{NaF})=1:1$ на вольтамперных зависимостях наблюдается значительное уширение волны, высота которой растет с увеличением концентрации F^- -иона, что может свидетельствовать о восстановлении различных электрохимически активных частиц с близкими потенциалами восстановления. Это могут быть частицы с последовательным замещением Cl^- -иона F^- -ионом во внешней координации, что иллюстрируется увеличением наклона вольтамперных зависимостей и разности потенциалов пиков катодных и анодных процессов. Происходит переход от обратимого к необратимому характеру восстановления. Итак, при небольшом избытке F^- -иона:



Освобождающиеся F^- -ионы накапливаются у поверхности электрода, что приводит к образованию комплексов с большим замещением по F^- -иону. При большом избытке F^- -иона



Согласно [7—9], в хлоридно-фторидных расплавах возможно образование нескольких смешанных комплексов в зависимости от активности фторид-иона: LaFCl_5^{3-} , $\text{LaF}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{LaF}_3\text{Cl}_3^-$, $\text{LaF}_3\text{Cl}_2^{2-}$, $\text{LaF}_3\text{Cl}_3^{3-}$, LaF_6^{3-} .

Определены коэффициенты диффузии ионов лантана при $T=973$ К. Нами использовалось уравнение Делахея для случая необратимого электродного процесса с выделением на электроде нерастворимого осадка:

$$I_p = 0.496 n F C D^{1/2} \{ \alpha n_{\alpha} F V / RT \}^{1/2}. \quad (7)$$

Расчет производили из значений соотношения $I_p/V^{1/2}$ (табл. 1) при больших V :

$$D = 1.28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Рассчитанное значение коэффициента диффузии для хлоридных комплексов лантана хорошо согласуется со значениями, полученными другими методами [14].

РЕЗЮМЕ. Досліджено механізм електровідновлення іонів лантану на фоні хлоридних та хлоридно-фторидних розплавів при 973 К з використанням вольтамперометрії при стаціонарних і нестаціонарних умовах поляризації на срібному та платиновому електродах. Аналіз стаціонарних і нестаціонарних хвиль у хлоридних розплавах за загальноновідомими критеріями свідчить про протікання трьохелектронного процесу, контрольованого дифузією. Встановлено, що введення фторид-іону приводить до зміщення хвилі відновлення лантану в більш від'ємну область та розтягування хвилі по осі потенціалів, що свідчить про відновлення змішаних різнолігандних комплексів, це підтверджується і характером анодної гілки циклічних вольтамперограм. При більшому надлишку фторид-іонів відбувається незворотнє відновлення фторидних комплексів La. В роботі наводиться розрахунок коефіцієнтів дифузії.

SUMMARY. The mechanism of electroreduction of lanthanum ions in chloride and chloride-fluoride melts at 973 K using voltammetry under unsteady-state and unsteady-state polarization conditions on a silver and platinum electrode has been investigated. Analysis of stationary and nonstationary waves in chloride melts according to generally known criteria shows the occurrence of a diffusion-controlled three-electron process.

Addition of fluoride ion leads to a shift of lanthanum reduction wave towards more negative region and to an extension of the wave along the potential axis, indicating the reduction of mixed ligand complexes; this is also corroborated by the shape of the anodic branch of cyclic voltammograms. When the excess of fluoride ions is large, an irreversible reduction of La fluoride complexes takes place. The paper gives a calculation of diffusion coefficient.

1. *Правоверов Н. А., Беляева В. И.* О растворимости лантана в серебре // Изв. АН СССР. Металлы. -1967. -№ 4. -С. 199—201.
2. *Смирнов М. В., Усов П. М., Краснов Ю. Н., Хаземова Т. Ф.* Взаимодействие металлического лантана с его трихлоридом // Тр. 2-го Всесоюз. совещ. по физической химии расплавленных солей. -М.: Металлургия, 1965. -С. 254—258.
3. *Степанов В. П.* Межфазные явления в ионных солевых расплавах. -Екатеринбург: УИФ "Наука", 1993.
4. *Thoma R. E., Insley H., Herbert G. M.* // Ibid. -1966. -5. -Р. 1222.
5. *Коршунов Б. Г., Дробот Д. В.* // Журн. неорган. химии. -1964. -9. -Р. 222.
6. *Смирнов М. В., Степанов В. П., Хохлов В. А.* // Расплавы. -1987. -1, вып. 1. -С. 64—74.
7. *Gaune-Escard.* Thermochemistry, physico-chemical properties and modeling of the liquid $MX-LnX_3$ mixtures ($M = \text{Alkali}$, $Ln = \text{Rare Earth}$, $X = \text{Halide}$) // Electrochem. Soc. Proceed. Vol. 96-97. -P. 439—465.
8. *Taylor M. D., Carter P. C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1962. -24. -Р. 387.
9. *Смирнов М. В., Краснов Ю. Н., Хаземов Ф. Ф., Комаров В. Е.* // Тр. Ин-та электрохимии УФАИ СССР. -1965. -Вып. 6. -С. 29.
10. *Matsuda H., Ayabe I.* // Z. Electrochem. -1955. -59, № 6. -Р. 494—503.
11. *Delahay P.* // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 5. -Р. 1190.
12. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. -М.: Мир, 1985. -С. 331—333.
13. *Papatheodorou G. N.* // J. Inorg. Chem. Lett. -1975. -11. -Р. 483—490.
14. *Smirnov M. V., Krasnov Yu. N., Komarov V. E., Alekseev V. N.* // Transactions of the Institute of Electrochemistry: Urals Acad. of Sciences. -1968. -Vol. 6, 47.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик

Поступила 20.04.99

УДК 669.871.4

В. Ф. Козин, А. А. Омельчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВАХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ НИЗШИХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Приведены результаты исследований по разделению галлия и сопутствующих ему примесных металлов методом тонкослойного электролиза в галогенидных расплавах его соединений низших степеней окисления в электролизере с галлиевыми биполярными электродами. Для разделения жидких металлических электродов в электролизере использована диафрагма из β -глинозема, модифицированная катионами одновалентного галлия. Показано, что массообмен между электродами реализуется за счет соединений одновалентного галлия. Данный метод позволяет получать галлий высокой степени чистоты при низком удельном расходе электролита и электроэнергии.

© В. Ф. Козин, А. А. Омельчук, 2000