

УДК 544.42

*О. В. Чернова, С. В. Жуковин, Д. А. Кондратьев*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСПЛАВА NaCl-KCl-НОСl<sub>3</sub> МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их сплавы находят всё большее применение в различных областях техники. Для получения покрытий с РЗМ необходимы сведения о кинетике электродных процессов с их участием в солевых расплавленных средах. В данной работе изучено катодное восстановление ионов гольмия в эквимольном расплаве NaCl-KCl в диапазоне температур 1073-1173 К и концентраций хлорида гольмия 1 – 10% масс. В исследовании использовался метод поляризационных кривых. Поляризационные кривые строились по кривым включения и выключения одноимпульсного гальваностатического метода. Определены кинетические параметры катодного восстановления ионов гольмия в эквимольном расплаве NaCl-KCl (коэффициенты переноса, ток обмена), полученные значения хорошо согласуются между собой. Приведены зависимости кинетических параметров от температуры и концентрации хлорида редкоземельного металла. Предложен механизм восстановления комплексного иона в указанном расплаве:  $\text{HoCl}_6^{3-} = \text{HoCl}_4^- + 2\text{Cl}^-$ ,  $\text{HoCl}_4^- + e \rightarrow \text{HoCl}_4^{2-}$ .

*Ключевые слова:* трихлорид гольмия, расплавы хлоридов, кинетические параметры, метод поляризационных кривых.

Использование РЗМ и их соединений в настоящее время становится всё более широким благодаря их уникальным свойствам. Например, при введении небольших количествах РЗМ в другие металлы и сплавы они придают последним такие свойства, как жаростойкость, жаропрочность, сорбционную, каталитическую активность и коррозионную устойчивость. Перспективным и простым способом придания вышеперечисленных свойств является обработка поверхности металлических изделий в расплавах солей редкоземельных металлов. Процесс

получения таких покрытий имеет электрохимическую природу, поэтому весьма важно знать кинетику и механизм электродных процессов РЗМ в солевых расплавленных смесях. В то же время вопросы электрохимии редкоземельных металлов и их соединений в расплавленных галогенидах щелочных металлов недостаточно изучены.

Опыты проводили в ячейке из оптического кварца, в которую помещали тигель из стеклоуглерода с приготовленной эквимольной смесью NaCl–KCl и определенным содержанием хлорида гольмия, концентрацию которого изменяли от 1 до 10 масс.%. Тигель подвешивали с помощью молибденовых держателей к пробке из вакуумной резины. Рабочим электродом был молибден, вспомогательным электродом – стеклоуглерод. Во время опытов использовали свинцовый электрод сравнения. После расплавления солевой смеси ячейку заполняли аргоном. Эксперимент проводили в диапазоне температур 1073–1173К. Температуру расплава измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Измерения проводили на потенциостате IPC-ProM.

Особое внимание в работе уделяли приготовлению исходных реагентов и очистке аргона. Кислород и кислородсодержащие примеси в расплавленных средах существенно влияют на результаты эксперимента. Они могут попасть в расплав с хлоридами РЗМ или с недостаточно качественной очисткой инертного газа. Трихлориды РЗМ при повышенной температуре взаимодействуют с влагой с образованием оксихлоридов, которые не разлагаются током и уменьшают концентрацию хлорида редкоземельного металла. Кристаллогидрат гольмия обезвоживали с использованием газообразного тетрахлорида углерода. Используемый инертный газ, находящийся в ячейке, для дополнительной очистки, прокачивали через геттер с циркониевой стружкой. Обезвоживание солей РЗМ и очистка аргона проводилась по методикам работ [1, 2, 5], для оценки возможного количества влаги в хлоридах гольмия использовали прибор Shimadzu DTG-60.

Для изучения электродных процессов использовался метод поляризационных кривых. Поляризационные кривые строились по кривым включения и выключения одноимпульсного гальваностатического метода. Кривые включения и выключения  $\Delta E - \tau$  имеют одну волну.

Обработка кривых включения в полулогарифмических координатах  $\Delta E - \lg i$  по уравнению (1) позволяет определить ток обмена ( $i_0$ ) и коэффициент переноса ( $\alpha$ ):

$$\Delta E = -\frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_o + \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_k \quad (1)$$

Значения токов обмена увеличиваются с ростом концентрации хлорида гольмия и температуры (таблица 1). Значения  $\alpha z$  представлены в таблице 2

Таблица 1

Значения  $i_0$ , А/см<sup>2</sup>

Т, К	Концентрация HoCl <sub>3</sub> , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073			0,08		
1098			0,10		
1123	0,06	0,11	0,15	0,17	0,19
1148			0,19		
1173			0,22		

Таблица 2

Значения  $\alpha z$ 

Т, К	Концентрация HoCl <sub>3</sub> , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073			0,47		
1098			0,49		
1123	0,63	0,58	0,56	0,52	0,50
1148			0,59		
1173			0,61		

Из зависимости  $\lg i_0 - \lg C$  по уравнению  $\lg i_0 = \lg I_0 + \nu_0 (1-\alpha) \lg C$  определили стандартный ток обмена  $I_0$ . Значения стандартного тока обмена представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения  $I_0$ , А/см<sup>2</sup>

Т, К	HoCl <sub>3</sub>
1023	1,90
1098	1,95
1123	2,75
1148	3,89
1173	4,47

Значения тока обмена и коэффициентов переноса по кривым выключения определяли по уравнению Хейфеца и Шейнина (3):

$$\ln \left| \frac{d\Delta E}{d\tau} \right| = - \frac{\alpha z F}{RT} \Delta E + \ln \frac{i^0}{c_D} \quad (3)$$

Значения тока обмена для HoCl<sub>3</sub> и коэффициентов переноса представлены в таблице 4 и 5, соответственно.

Таблица 4

Значения  $i_0$ , А/см<sup>2</sup>

Т, К	Концентрация HoCl <sub>3</sub> , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073	0,04	0,06	0,09	0,13	0,15
1098	0,06	0,09	0,11	0,15	0,16
1123	0,07	0,12	0,16	0,18	0,20
1148	0,09	0,14	0,20	0,20	0,21
1173	0,10	0,15	0,24	0,25	0,25

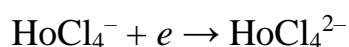
Значения  $\alpha z$  и  $i_0$  полученные из кривых включения и выключения хорошо согласуются между собой.

Таблица 5

Значения  $\alpha z$ 

Т, К	Концентрация HoCl <sub>3</sub> , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073			0,48		
1098			0,52		
1123	0,62	0,60	0,58	0,55	0,52
1148			0,60		
1173			0,61		

В расплавленных хлоридах РЗМ существуют преимущественно в виде комплексов LnCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> [3, 4]. На основании полученных данных можно предположить, что механизм катодного восстановления гольмия в эквимольном расплаве NaCl–KCl происходит в две стадии:



## Список литературы

1. Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. Методические особенности электрохимического исследования галогенидных расплавов, содержащих редкие элементы // Расплавы. 1993. № 2. С. 17–27.
2. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 416 с.
3. Смирнов М. В., Чеботин В. Н. и др. активность ионов в расплавленных солях // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1970. Вып. 16. С. 3–16.
4. Dienstbach F., Blachnik R. Mischungsenthalpien vor geschmolzenen Alkali-halogenid – Lanthanoidenhalogenid – systemtn. // Z. Anorg. Und allg. Chem. 1975. Vol. 412. № 2. P. 97–109.
5. Toyior M. D. Preparation of anhydrous lanthanon halides. // Chem. Revs., 1962. Т. 14. № 3. С. 462–464.

**ЧЕРНОВА Ольга Владимировна** – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [olgavc\\_kirov@mail.ru](mailto:olgavc_kirov@mail.ru)

**ЖУКОВИН Сергей Вадимович** – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [zhykovin@mail.ru](mailto:zhykovin@mail.ru)

**КОНДРАТЬЕВ Денис Андреевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [denis512a@mail.ru](mailto:denis512a@mail.ru)