

ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ / TECHNOLOGY OF RARE, SCATTERED AND RADIOACTIVE ELEMENTS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.175>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ САМАРИЯ И ИТТЕРБИЯ В РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ LiF-NaF-KF

Научная статья

Смирнова В.В.^{1,*}, Волкович В.А.²¹ ORCID : 0000-0001-6450-816X;² ORCID : 0000-0003-4438-1194;^{1,2} Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (zakharova.viktoria[at]urfu.ru)

Аннотация

Для создания ЖСР необходимо знать поведение компонентов ядерного топлива, а также продуктов деления, образующихся в ходе кампании реактора. В работе в качестве продукта деления рассматривался самарий. Иттербий исследовался для сравнения со схожим в электрохимическом плане самарием и проверки предположения о поведении самария. В работе изучены электрохимические свойства самария (0,9 мас. %, 1,3 мас. %) и иттербия (0,7 мас. %, 1 мас. %) в расплаве LiF–NaF–KF при температуре 550–570 °С. Рабочим электродом и электродом сравнения были вольфрамовые стержни, стеклоглерод служил противэлектродом. В качестве методов исследования выбраны циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрии. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Sm(III и II) и Yb(III и II), число электронов, участвующих в реакциях, сделан вывод об обратимости электрохимических реакций.

Ключевые слова: самарий, иттербий, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SAMARIUM AND YTTERBIUM IN THE MELT EUTECTIC MIXTURE LiF-NaF-KF

Research article

Smirnova V.V.^{1,*}, Volkovich V.A.²¹ ORCID : 0000-0001-6450-816X;² ORCID : 0000-0003-4438-1194;^{1,2} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (zakharova.viktoria[at]urfu.ru)

Abstract

To create LSR, it is necessary to know the behavior of nuclear fuel components, as well as fission products formed during the reactor operation. In the work, samarium was considered as a fission product. Ytterbium was studied to compare with the electrochemically similar samarium and to test the assumptions about the behavior of samarium. In this work, the electrochemical properties of samarium (0.9 wt.%, 1.3 wt.%) and ytterbium (0.7 wt.%, 1 wt.%) in the LiF–NaF–KF melt at a temperature of 550–570 °C were studied. The working and reference electrodes were tungsten rods, glassy carbon served as the counter electrode. Cyclic and square wave voltammetry were chosen as research methods. The diffusion coefficients of Sm(III and II) and Yb(III and II) ions and the number of electrons participating in the reactions were calculated, and a conclusion was drawn about the reversibility of electrochemical reactions.

Keywords: samarium, ytterbium, cyclic voltammetry, square wave voltammetry.

Введение

Жидкосольевой реактор (ЖСР), или реактор с активной зоной в виде солевого расплава, является перспективным типом реакторной установки, позволяющей перейти к замкнутому ядерному топливному циклу. В частности такой реактор может быть использован в качестве «дожигателя» долгоживущих радионуклидов. При этом появляется возможность реализации радиационноэквивалентного обращения с радиоактивными отходами (РАО). Долгоживущие радионуклиды (прежде всего нептуний и трансплутониевые элементы) можно выделить из РАО и трансмутировать («дожигать») в ЖСР, следовательно, захоронение таких отходов будет дешевле, они не требуют глубинного захоронения, их можно хранить приповерхностно.

Активную зону в ЖСР формирует расплавленная смесь из фтористых солей легких металлов и фторидов делящихся материалов. В качестве расплавленной смеси в ранних конструкциях ЖСР использовали фториды лития и бериллия. Но работа с солями бериллия требует обширных мер безопасности и мониторинга здоровья. Кроме того, бериллий относится к редким элементам, его соединения дороги. Смесь LiF–NaF–KF (FLiNaK) исключает токсичные и дорогостоящие компоненты, и имея свойства близкие к LiF–BeF₂, становится перспективной заменой бериллийсодержащих расплавов.

Для создания ЖСР необходимо знать поведение компонентов ядерного топлива. Элементы, относящиеся к редкоземельным металлам, (иттрий и элементы от лантана до тербия) образуются в ядерном топливе в результате реакций деления тяжёлых ядер или радиоактивного распада первичных радионуклидов деления. Основной степенью окисления редкоземельных элементов в галогидных расплавах является +3. Из указанных элементов некоторые также способны образовывать ионы с устойчивой степенью окисления +2. К таким элементам относится, в частности,

самарий. Его поведение хорошо изучено в хлоридных средах [1], [2], [3]. Во фторидных расплавах поведение самария было рассмотрено в нескольких работах [4], [5]. В статье [4] циклические вольтамперограммы снимали на вольфрамовом электроде, электродом сравнения служил никель, погруженный в исследуемый расплав. В электролите на основе FLiNaK при 500 °C было установлено, что процесс восстановления $\text{Sm(III)} \rightarrow \text{Sm(II)}$ протекает при потенциалах около -1 В. Данная реакция была охарактеризована, как необратимая. Из-за низкой воспроизводимости экспериментальных результатов коэффициенты диффузии ионов самария рассчитаны не были. В работе [5] эксперименты проводили в расплаве LiF–BeF₂, рабочим электродом была молибденовая проволока, электродом сравнения была Pt, погруженная в расплав. На циклических вольтамперограммах процесс восстановления был зарегистрирован при потенциале $-0,48$ В (относительно Pt). Коэффициенты диффузии ионов Sm(III) имели порядок 10^{-6} см²/с. В работе [6] электрохимическое поведение самария было рассмотрено в расплавах на основе смеси LiF–CaF₂. Полученные результаты [6] были схожими с работами [4], [5].

Электрохимическое поведение иттербия хорошо изучено в хлоридных расплавах [7], [8]. Однако иттербий во фторидных средах изучен слабо, открытых литературных данных по его поведению в расплаве FLiNaK найти не удалось. Тем не менее, имеются исследования, выполненные в расплаве иного состава, LiF–NaF [9]. Циклические вольтамперограммы были измерены на молибденовом рабочем электроде. Катодный пик перезаряда $\text{Yb(III)} \rightarrow \text{Yb(II)}$ был зарегистрирован при потенциалах примерно на 0,3 В более положительных, чем потенциал разложения растворителя. Доказать обратимость перезаряда авторам [9] не удалось. В статье [10] исследования проводили в расплаве LiF–CaF₂, рабочим электродом был молибденовый стержень, а электродом сравнения платиновая проволока, погруженная в электролит. Восстановление ионов иттербия (III) протекало по одноэлектронной схеме, реакция контролировалась диффузией. Коэффициент диффузии ионов Yb(III) составил $2,57 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Таким образом, анализ литературы показал, что исследования электрохимического поведения самария и иттербия в расплавах на основе фторидов щелочных металлов носят отрывочный характер. Поэтому представляло интерес провести углублённое изучение электрохимического поведения указанных элементов в среде расплавленной смеси FLiNaK, представляющей интерес для практического использования.

Методика эксперимента

В работе в качестве соли растворителя была использована эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия (массовое соотношение LiF:NaF:KF = 29:12:59). Измерения выполняли при помощи потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT 12/30/302. Рабочим электродом служил вольфрамовый стержень диаметром 1,7 мм, площадь поверхности определяли после каждого эксперимента, на основе глубины погружения в расплав. Другой вольфрамовый стержень служил псевдоэлектродом сравнения. В качестве противоиэлектрода использовали стержень из стеклоуглерода. Исследуемый расплав, содержащий ионы Sm/Yb, готовили растворением навесок соответствующих трифторидов. Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода, помещенном в герметично закрывающуюся кварцевую ячейку. Электроды заранее размещали в необходимом положении в резиновой пробке, закрывающей ячейку, чтобы исключить их перемещение в процессе измерений. После сборки ячейку вакуумировали, помещали в высокотемпературную печь, разогретую до рабочей температуры, выдерживали под вакуумом до расплавления соли. Затем ячейку заполняли аргоном (чистотой >99,995 %) и приступали к измерениям. Температуру контролировали термпарой, расположенной вне тигля, но в тесном контакте с его внешней стенкой на уровне середины расплава. После окончания измерений отбирали пробу расплавленного электролита для последующего определения содержания исследуемого фторида металла.

Результаты и обсуждение

Поведение самария и иттербия в расплавленных электролитах на основе эвтектической смеси LiF–NaF–KF было исследовано методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии.

Примеры циклических вольтамперограмм, измеренных при 570 °C в расплаве фторидов лития, натрия и калия, содержащем фторид самария, представлены на рисунке 1.

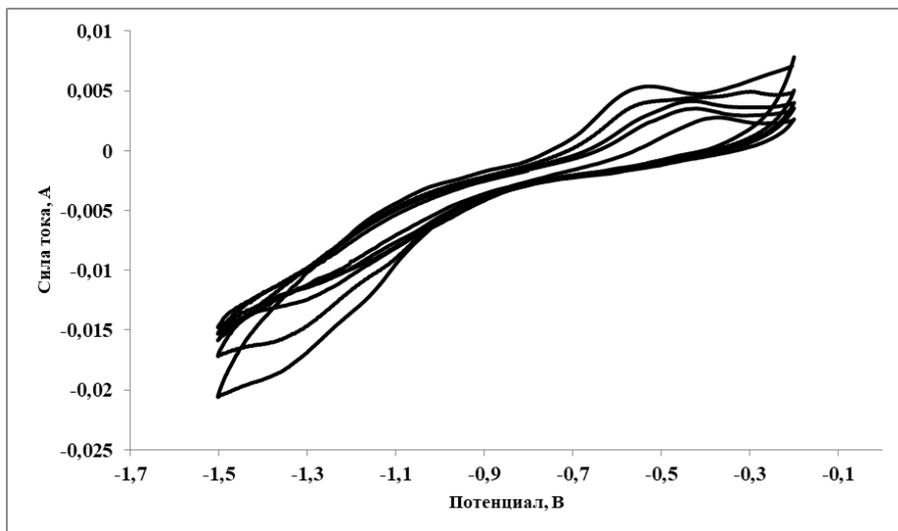


Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве LiF–NaF–KF–SmF₃ (0,9 мас. % Sm) при 570 °С при различных скоростях поляризации рабочего электрода
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.175.1>

Примечание: скорость поляризации рабочего электрода (начиная изнутри): 0,01÷0,09 В/с с шагом 0,02 В/с

На циклических вольтамперограммах присутствует один катодный и один анодный пик. Можно предположить, что наблюдаемый процесс соответствует катодной реакции восстановления ионов Sm(III) до Sm(II) и анодной реакции окисления ионов Sm(II) до Sm(III).

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что полученные вольтамперограммы (рисунок 1) соответствуют обратимому окислительно-восстановительному процессу, контролируемому диффузией ионов самария к поверхности электрода. Число электронов, принимающих участие в электродной реакции для данного процесса, может быть рассчитано исходя из формулы (1)

$$E_P^C - E_{P/2}^C = -2,2 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}, \quad (1)$$

где E_P^C – потенциал пика катодного процесса, В;

$E_{P/2}^C$ – 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, составило примерно 1.

Полученные данные таким образом подтверждают, что наблюдаемый электрохимический процесс, соответствует восстановлению ионов Sm(III) до Sm(II).

Для обратимого, контролируемого массопереносом окислительно-восстановительного электрохимического процесса с участием растворимых окисленного и восстановленного продуктов зависимость между током пика и скоростью поляризации рабочего электрода описывается уравнением Рендлса-Шевчика, которое позволяет рассчитать коэффициенты диффузии электроактивных компонентов. На основании данного уравнения были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов самария в исследуемом расплаве. При температуре 570 °С полученные значения составили $9,4 \cdot 10^{-6}$ и $1,16 \cdot 10^{-5}$ см²/с для ионов Sm(II) и Sm(III), соответственно, аналогичные результаты получены в работе [5].

В качестве дополнительного метода исследования была использована квадратно-волновая вольтамперометрия. Примеры квадратно-волновых вольтамперограмм, измеренных при температуре 560 °С в расплаве FLiNaK, содержащем 1,3 мас. % самария, представлены на рисунке 2.

В отличие от циклических вольтамперограмм, на квадратно-волновых вольтамперограммах присутствовали два катодных пика, около –0,5 и –0,9 В, что указывает на протекание двух катодных реакций при близких значениях потенциалов (разница составила около 0,4 В).

С использованием выражения (2) было рассчитано число электронов, соответствующих катодным реакциям, описываемым пиками А и В.

$$n = \frac{3,52 \cdot R \cdot T}{W_{1/2} \cdot F}, \quad (2)$$

где $W_{1/2}$ – полуширина пика;

R , T и F были определены ранее.

Число электронов для пика А (около $-0,5$ В) и пика В (около $-0,9$ В) составило примерно 1 и 2, соответственно. Таким образом можно предположить, что пик А соответствует восстановлению ионов самария $\text{Sm(III)} \rightarrow \text{Sm(II)}$, а пик В восстановлению $\text{Sm(II)} \rightarrow \text{Sm(0)}$.

Примеры циклических вольтамперограмм, измеренных при 555 оС в расплаве FLiNaK , содержащем фторид иттербия, представлены на рисунке 3.

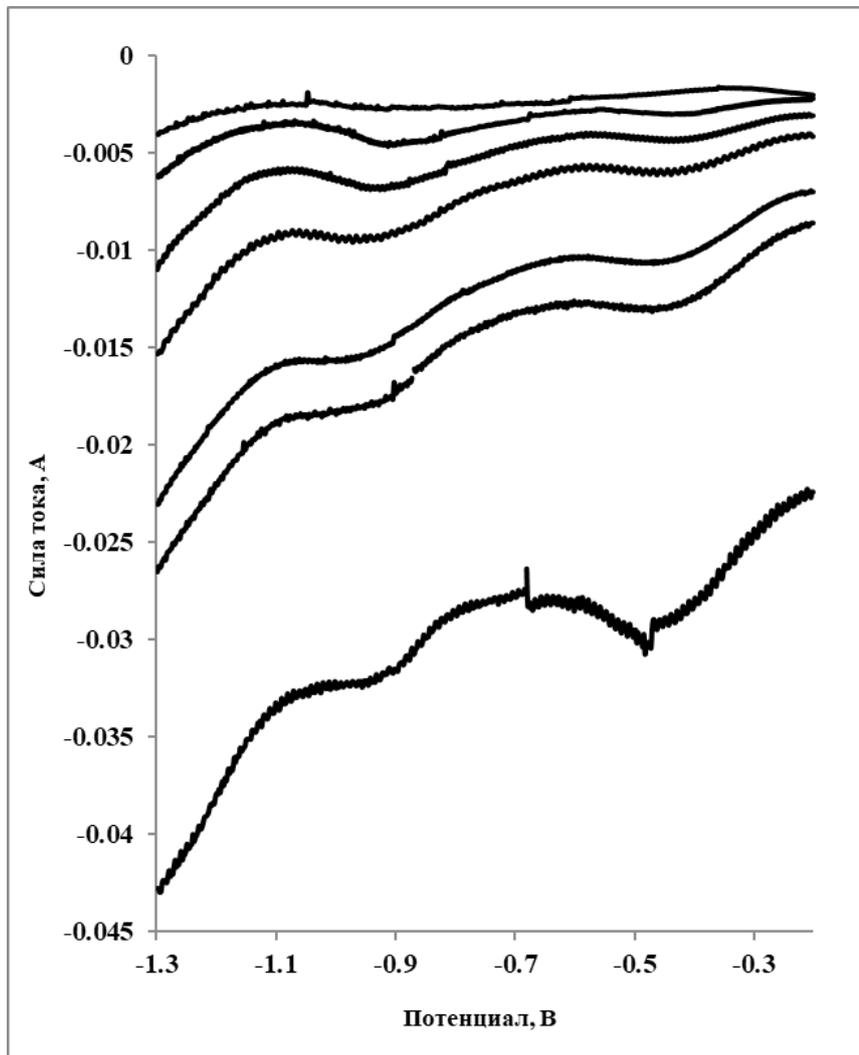


Рисунок 2 - Квадратно-волновые вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве LiF-NaF-KF-SmF_3 при 560 °С при различных частотах, содержание Sm 1,3 мас. %
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.175.2>

Примечание: частота (начиная сверху) - 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100, 120, 240 Гц

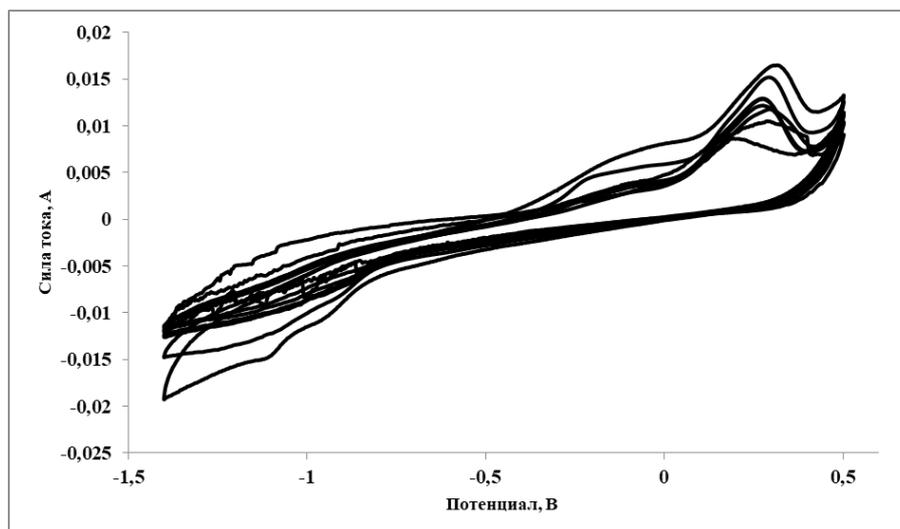


Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве LiF-NaF-KF-YbF_3 при $555\text{ }^\circ\text{C}$ (1 мас. % Yb) при различных скоростях поляризации рабочего электрода

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.175.3>

Примечание: скорость поляризации рабочего электрода (начиная изнутри) - 0,01, 0,02, 0,05, 0,07, 0,09, 0,1, 0,2, 0,5 В/с

Видно, что в целом профили вольтамперограмм на рисунке 3 схожи с полученными ранее для самарийсодержащих расплавов, рисунок 1. Вероятно, что в этом случае наблюдаемый процесс также соответствует обратимой электрохимической реакции восстановления ионов Yb(III) до Yb(II) .

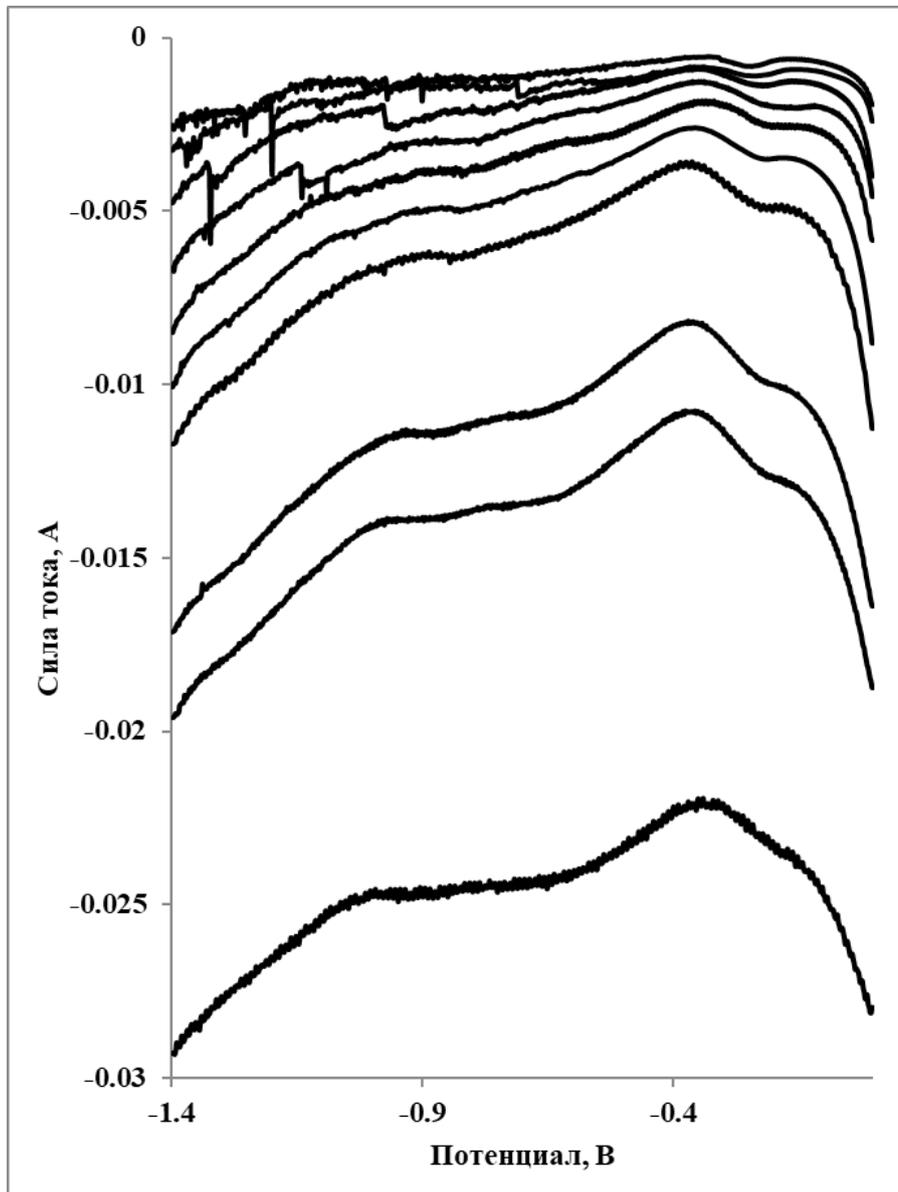


Рисунок 4 - Квадратно-волновые вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве LiF-NaF-KF-YbF_3 (0,7 мас. % Yb) при 555 °C при различных частотах
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.175.4>

Примечание: частота (начиная сверху) - 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100, 120, 240 Гц

Анализ циклических вольтамперограмм показал, что полученные вольтамперограммы соответствуют обратимому окислительно-восстановительному процессу, контролируруемому диффузией ионов иттербия к поверхности электрода. Рассчитанное, по формуле (1), число электронов, принимающих участие в процессе восстановления, составило примерно 1. Полученные данные подтверждают, что основной наблюдаемый электрохимический процесс, соответствует восстановлению ионов Yb(III) до Yb(II) . Коэффициенты диффузии ионов иттербия рассчитывали по уравнению Рендлса-Шевчика. Полученные значения коэффициентов диффузии составили при 555 °C $2,77 \cdot 10^{-4}$ и $8,41 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ для ионов Yb(II) и Yb(III) , соответственно. Следует отметить, что коэффициенты диффузии ионов иттербия получились существенно выше, чем ионов самария.

Примеры квадратно-волновых вольтамперограмм, измеренных при температуре 560 °C в расплаве LiF-NaF-KF , содержащем 0,7 мас. % иттербия, представлены на рисунке 4.

Как и в случае самарийсодержащих расплавов, на квадратно-волновых вольтамперограммах видны два катодных пика, соответствующие двум процессам, обозначенным А и В, при потенциалах около $-0,2$ и $-0,7$ В, соответственно. Число электронов для пиков А и В было рассчитано по формуле (2). Полученные значения составили для пика А около трёх и пика В около единицы. В соответствии с этими величинами можно сделать предположение, что пик А соответствует восстановлению $\text{Yb(III)} \rightarrow \text{Yb(0)}$, а пик В восстановлению $\text{Yb(III)} \rightarrow \text{Yb(II)}$.

Заключение

В ходе выполнения работы было исследовано поведение ионов самария и иттербия в расплавах на основе тройной эвтектической смеси фторидов лития, натрия и калия. На основании результатов циклической вольтамперометрии показано, что процесс восстановления ионов самария и иттербия протекает в две стадии, первой является перезаряд $\text{Me(III)} \rightarrow \text{Me(II)}$. Определены механизм протекания реакций и коэффициенты диффузии.

Проведённые эксперименты выявили некоторые общие черты, но и некоторые отличия в электрохимическом поведении самария и иттербия. Необходимо проведение дополнительных исследований для уточнения механизмов катодного восстановления ионов Sm(III) и Yb(III) в расплавах FLiNaK , в том числе уточнение числа электронов, принимающих участие в различных процессах.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Volkovich V.A. 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. — Iss. 4. — P. 617-634.
2. Tropin O.A. 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. — AIP Publishing LLC, 2018. — Vol. 2015. — № 1. — P. 020105.
3. Castrillejo Y. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes / Y. Castrillejo, P. Fernández, J. Medina et al. // Electrochimica Acta. — 2011. — Vol. 56. — №. 24. — P. 8638-8644.
4. Straka M. Cyclic voltammetry of samarium in the molten system $\text{FLiNaK} - \text{SmF}_3$ / M. Straka, M. Korenko, J. Uhlíř et al. // Current Topics in Electrochemistry. — 2011. — Vol. 16. — Iss. 25.
5. Straka M. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture / M. Straka, M. Korenko, F. Lisý et al. // Journal of Rare Earths. — 2011. — Vol. 29. — Iss. 8.
6. Massot L. Cathodic behaviour of samarium(III) in $\text{LiF} - \text{CaF}_2$ media on molybdenum and nickel electrodes / L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — Iss. 28.
7. Смоленский В.В. Электрохимическое поведение иттербия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Л. Бове // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80. — №. 10. — С. 1632-1637.
8. Иванов А.Б. Электрохимическое и спектроскопическое исследование поведения иттербия в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия / А.Б. Иванов, А.А. Соболев, В.А. Волкович и др. // Расплавы. — 2015. — №. 1. — С. 55-63.
9. Ignatiev V. Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th—U support: Fuel cycle flexibility and key material properties / V. Ignatiev, O. Feynberg, I. Gnidoi et al. // Annals of Nuclear Energy. — 2014. — Vol. 64. — P. 408-420.
10. Massot L. Electrochemical co-deposition of Erbium and Ytterbium in molten $\text{LiF} - \text{CaF}_2$: An original way for lanthanides extraction on inert electrode / L. Massot, H. Meskine, M. Gibilaro et al. // Journal of Fluorine Chemistry. — 2022. — Vol. 257-258.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Volkovich V.A. 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. — Iss. 4. — P. 617-634.
2. Tropin O.A. 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. — AIP Publishing LLC, 2018. — Vol. 2015. — № 1. — P. 020105.
3. Castrillejo Y. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes / Y. Castrillejo, P. Fernández, J. Medina et al. // Electrochimica Acta. — 2011. — Vol. 56. — №. 24. — P. 8638-8644.
4. Straka M. Cyclic voltammetry of samarium in the molten system $\text{FLiNaK} - \text{SmF}_3$ / M. Straka, M. Korenko, J. Uhlíř et al. // Current Topics in Electrochemistry. — 2011. — Vol. 16. — Iss. 25.
5. Straka M. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture / M. Straka, M. Korenko, F. Lisý et al. // Journal of Rare Earths. — 2011. — Vol. 29. — Iss. 8.
6. Massot L. Cathodic behaviour of samarium(III) in $\text{LiF} - \text{CaF}_2$ media on molybdenum and nickel electrodes / L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — Iss. 28.
7. Smolenskij V.V. Jelektrohimicheskoe povedenie itterbija v jekvimol'nom rasplave hloridov natrija i kalija [Electrochemical behavior of ytterbium in an equimolar melt of sodium and potassium chlorides] / V.V. Smolenskij, A.V.

Novoselova, A.L. Bove // Zhurnal prikladnoj himii [Journal of Applied Chemistry]. — 2007. — Vol. 80. — №. 10. — P. 1632-1637. [in Russian]

8. Ivanov A.B. Jelektrohimičeskoe i spektrojelektrohimičeskoe issledovanie povedenija itterbija v rasplave jevtektičeskoj smesi hloridov natrija i cezija [Electrochemical and spectroelectrochemical study of the behavior of ytterbium in a melt of a eutectic mixture of sodium and cesium chlorides] / A.B. Ivanov, A.A. Sobolev, V.A. Volkovich et al. // Rasplavy [Melts]. — 2015. — №. 1. — P. 55-63. [in Russian]

9. Ignatiev V. Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th—U support: Fuel cycle flexibility and key material properties / V. Ignatiev, O. Feynberg, I. Gnidoi et al. // Annals of Nuclear Energy. — 2014. — Vol. 64. — P. 408-420.

10. Massot L. Electrochemical co-deposition of Erbium and Ytterbium in molten LiF-CaF₂: An original way for lanthanides extraction on inert electrode / L. Massot, H. Meskine, M. Gibilaro et al. // Journal of Fluorine Chemistry. — 2022. — Vol. 257-258.