

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

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.171>

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГАЛЛИЯ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ 3LiCl–2KCl И 6NaCl–9KCl–5CsCl

Научная статья

Токарев О.В.^{1,*}, Волкович В.А.²² ORCID : 0000-0003-4438-1194;^{1,2} Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (olegtokarev1999[at]gmail.com)

Аннотация

Целью работы являлось определение температурных зависимостей условных стандартных электродных и окислительно-восстановительных потенциалов галлия для окислительно-восстановительных пар Ga³⁺/Ga, Ga³⁺/Ga⁺, Ga⁺/Ga в хлоридных расплавах. Электрохимические свойства галлия были исследованы в расплавах на основе эвтектических смесей 3LiCl–2KCl и 6NaCl–9KCl–5CsCl в интервале температур 430–700 и 500–760 оС соответственно. В качестве метода исследования была использована потенциометрия нулевого тока. В расплавленных хлоридных электролитах, контактирующих с металлическим галлием было обнаружено присутствие ионов галлия двух степеней окисления, Ga(III) и Ga(I). В результате анализа экспериментальных значений потенциалов были рассчитаны условные стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы галлия, E*(Ga/Ga(III)), E*(Ga/Ga(I)) и E*(Ga(I)/Ga(III)), в расплавленных смесях хлорида щелочных металлов.

Ключевые слова: электрохимия, галлий, электродные потенциалы, окислительно-восстановительные потенциалы, хлоридные расплавы.

TEMPERATURE DEPENDENCES OF ELECTRODE AND REDOX POTENTIALS OF GALLIUM IN MELTS BASED 3LiCl–2KCl AND 6NaCl–9KCl–5CsCl ON EUTECTIC MIXTURES

Research article

Tokarev O.V.^{1,*}, Volkovich V.A.²² ORCID : 0000-0003-4438-1194;^{1,2} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (olegtokarev1999[at]gmail.com)

Abstract

This work was aimed at determining temperature dependences of formal standard electrode and redox potentials of gallium for Ga³⁺/Ga, Ga³⁺/Ga⁺, Ga⁺/Ga redox couples in chloride melts. The electrochemical properties of gallium were studied in melts based on 3LiCl–2KCl and 6NaCl–9KCl–5CsCl eutectic mixtures in the temperature range of 430–700 and 500–760 °C, respectively. The measurements were performed using zero current potentiometry. In molten chloride electrolytes in contact with metallic gallium, the presence of gallium ions in two oxidation states, Ga(III) and Ga(I), were found. As a result of the analysis of the experimentally measured potentials, the formal standard electrode and redox potentials of gallium, E*(Ga/Ga(III)), E*(Ga/Ga(I)) and E*(Ga(I)/Ga(III)), in molten mixtures of alkali metal chlorides.

Keywords: electrochemistry, gallium, electrode potentials, redox potentials, chloride melts.

Введение

В настоящее время для промышленной переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) используют метод жидкостной экстракции, который обладает рядом недостатков. В частности данная технология не позволяет перерабатывать маловыдержанное ОЯТ с высокой глубиной выгорания. Одним из альтернативных подходов к переработке ОЯТ является использование неводных процессов, где в качестве рабочих сред выступают расплавы солей или металлов. Данные среды обладают очень высокой радиационной стойкостью. Кроме того, они не содержат замедлителей нейтронов, что позволяет работать с высококонцентрированными по делящимся материалам системами.

Одним из перспективных неводных методов переработки ОЯТ является селекция компонентов ОЯТ в системе «солевой расплав – жидкий металл (сплав)». Процессы распределения компонентов в данных системах имеют электрохимическую природу. Одним из предпочтительных жидкометаллических электродов является металлический галлий, или же сплавы на его основе [1]. Для прогнозирования поведения рассматриваемой системы необходимо обладать достоверной информацией об электрохимических свойствах всех элементов, участвующих в процессе, в том числе и компонентов металлических сплавов, включая галлий.

В настоящее время наибольшее предпочтение при выборе солевого электролита отдают относительно легкоплавкой эвтектической смеси хлоридов лития и калия, 3LiCl–2KCl. Альтернативным солевым электролитом является более дорогая, но менее гигроскопичная тройная эвтектическая смесь хлоридов натрия калия и цезия.

Представленные в открытой литературе исследования электрохимических свойств галлия содержат противоречивую информацию. Результаты измерения ЭДС гальванического элемента Ga_(ж) |_{распл.} GaCl₂, LiCl–KCl ||_{распл.} LiCl | Cl₂, С, при 923–1067 К согласно выводам авторов [2] показали наличие двух типов ионов галлия.

Данные выводы согласуются с результатами циклических вольтамперометрических измерений, выполненных в расплавах $(3\text{LiCl}-2\text{KCl})-\text{GaCl}_3$ в работах [3], [4]. Исследование термодинамики образования хлоридов галлия в эвтектическом расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ при 300–400 °С также показало присутствие в расплаве, контактирующем с металлическим галлием, двух ионных форм галлия, Ga^{3+} и Ga^+ [5]. Однако полярографические измерения, выполненные в расплаве $(3\text{LiCl}-2\text{KCl})-\text{GaCl}_3$, показали одностадийный процесс восстановления [6].

Неопределенность имеющихся в литературе мнений относительно механизма восстановления ионов галлия в хлоридных расплавах привела к проведению нами дополнительных исследований [7], [8], [9]. По итогу данных работ можно однозначно говорить о наличии в системах $(3\text{LiCl}-2\text{KCl})-\text{GaCl}_3$ и $(6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl})-\text{GaCl}_3$, контактирующих с металлическим галлием, ионов Ga^{3+} и Ga^+ . Полученные в указанных работах циклические вольтамперограммы и катодные поляризационные кривые позволяют говорить о протекании в данных системах трех электрохимических процессов, протекающих при близких значениях потенциалов и соответствующих перезаряду Ga^{3+}/Ga , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^+$, Ga^+/Ga . Однако в литературе отсутствуют достоверные непротиворечивые сведения о величинах условных стандартных электродных и окислительно-восстановительных потенциалов для данных электрохимических процессов.

Поэтому целью настоящей работы являлось установление температурных зависимостей условных стандартных электродных и окислительно-восстановительных потенциалов для электрохимических процессов Ga^{3+}/Ga , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^+$, Ga^+/Ga в расплавах на основе эвтектических смесей $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$.

Методы и принципы исследования

Эксперименты проводили в расплавах на основе эвтектических смесей $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ (58 моль. % LiCl , $T_{\text{пл.}} = 352$ °С) и $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$ (30 мол. % NaCl , 24,5 моль. % KCl , $T_{\text{пл.}} = 480$ °С). Смеси требуемого состава были приготовлены из сплавлением навесок индивидуальных хлоридов щелочных металлов. Хлориды лития, натрия, калия и цезия квалификации х.ч. или ос.ч. предварительно подвергали дополнительной очистке по методике, описанной ранее [10]. Расплавы, содержащие хлорид галлия, были получены взаимодействием металлического галлия (чистотой 99,999%) с хлористым водородом в среде соответствующей расплавленной соли.

Хронопотенциометрические измерения проводили с использованием потенциостата/гальваностата AUTOLAB PG302N. Эксперименты выполняли в стандартных двухэлектродных ячейках в атмосфере аргона (99,998 %). Конструкция электрохимической ячейки схематически представлена на рисунке 1. Рабочим электродом выступал металлический галлий. В качестве токоподвода к галлию использовали вольфрамовую проволоку, которую защищали от контакта с солевым электролитом керамической соломкой. Хлорный электрод сравнения состоял из графитовой трубки, погруженной в исследуемый расплав, находящийся в кварцевом чехле, закрытом с нижнего конца диафрагмой из асбеста. Асбест предварительно прокаливали при 700 °С. В графитовую трубку поступал непрерывный ток хлора, который получали электролизом расплавленного хлорида свинца.

Эксперименты в расплаве на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ проводили в диапазоне температур 430–700 °С. Для расплавов на основе тройной эвтектической смеси $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$ измерения проводили в интервале 500–760 °С.

После каждого эксперимента пробу электролита отбирали в кварцевый капилляр для последующего химического анализа (определения концентрации ионов галлия в солевом расплаве).

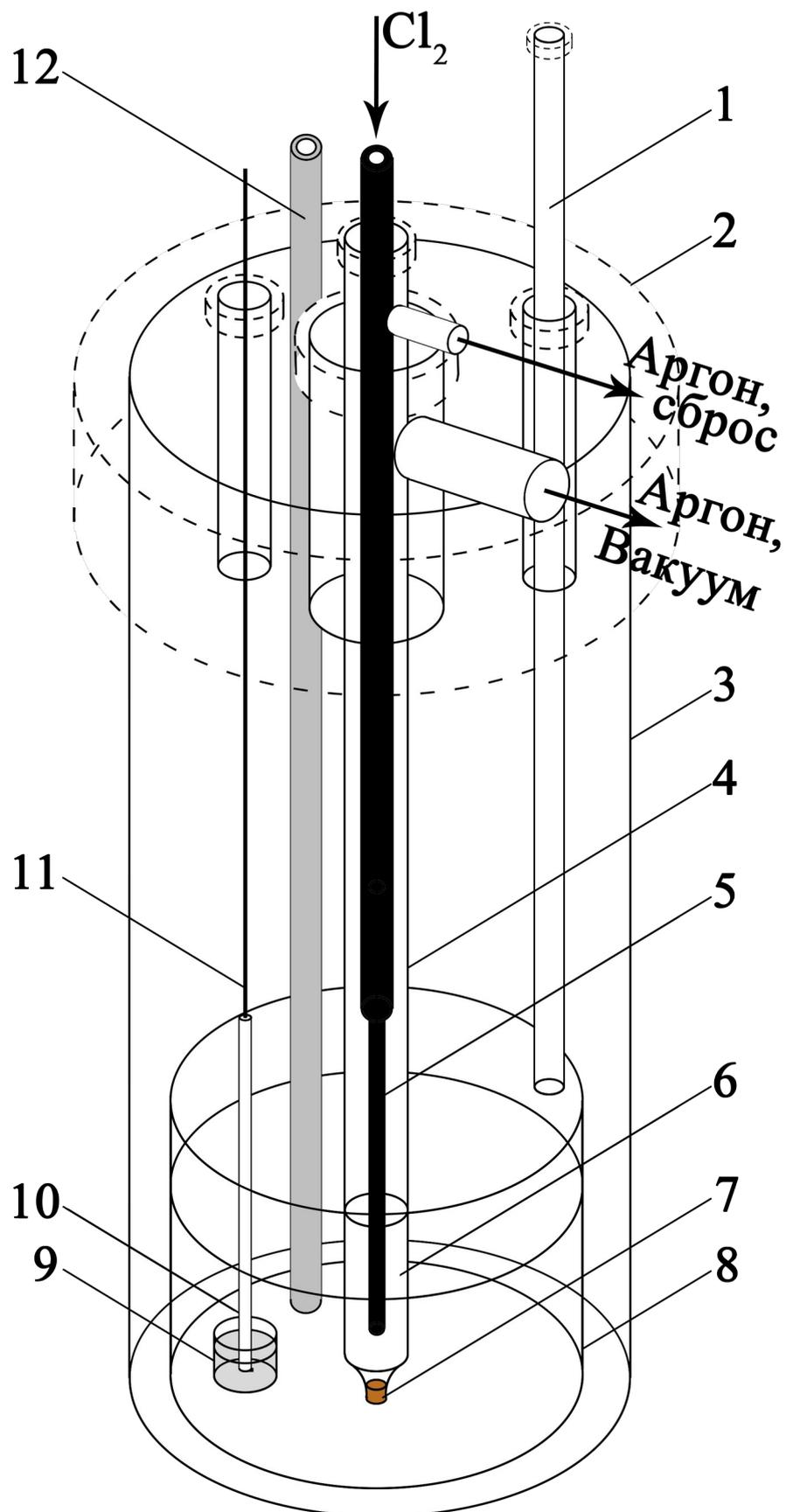


Рисунок 1 - Конструкция электрохимической ячейки для хронопотенциометрических измерений:

1 – кварцевый капилляр для пробоотбора; 2 – пробка из вакуумной резины; 3 – кварцевая ячейка; 4 – чехол хлорного электрода; 5 – графитовая трубка для подачи Cl_2 ; 6 – соль-растворитель; 7 – диафрагма из асбеста; 8 – тигель из оксида алюминия с соевым электролитом; 9 – тигель из оксида бериллия с Ga; 10 – алундовый чехол для токоподвода рабочего электрода; 11 – вольфрамовый токоподвод рабочего электрода; 12 – чехол из оксида алюминия для термопары

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.171.1>

Основные результаты

Пример хронопотенциограммы, зарегистрированной в расплаве на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия, представлен на рисунке 2. По участку стабилизации потенциала (когда значение потенциала в течение 10 минут оставалось неизменным в пределах ± 2 мВ и не имело тенденции к монотонному смещению) определяли электродные потенциалы галлия.

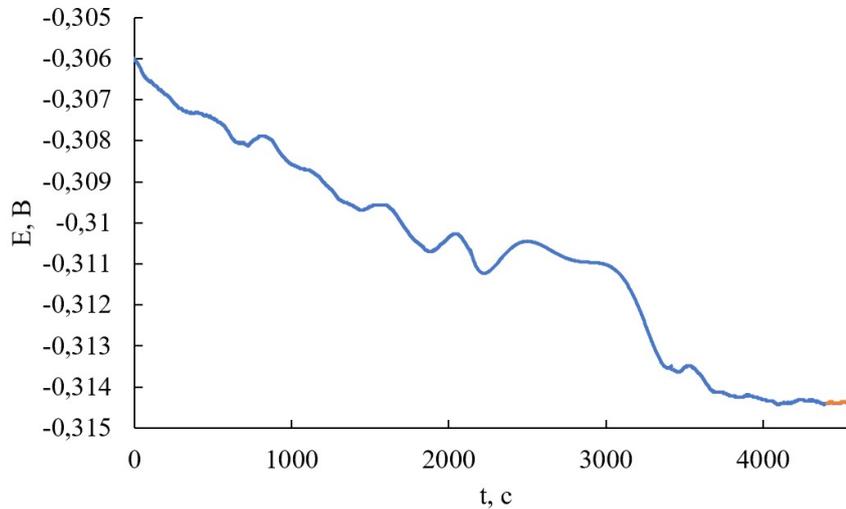


Рисунок 2 - Пример хронопотенциометрической кривой для электролита $(3\text{LiCl}-2\text{KCl})-\text{GaCl}_3$ измеренной при температуре 550°C

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.171.2>

На основании полученных данных далее были рассчитаны условные стандартные электродные потенциалы, в предположении, что степень окисления ионов галлия в солевом электролите в равновесии с металлом была равна трем или единице. Полученные таким образом температурные зависимости условных стандартных электродных потенциалов галлия $E^*_{\text{Ga}/\text{Ga(III)}}$ и $E^*_{\text{Ga}/\text{Ga(I)}}$ в расплавах на основе эвтектических смесей $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$ представлены на рисунках 3а и 3б, соответственно.

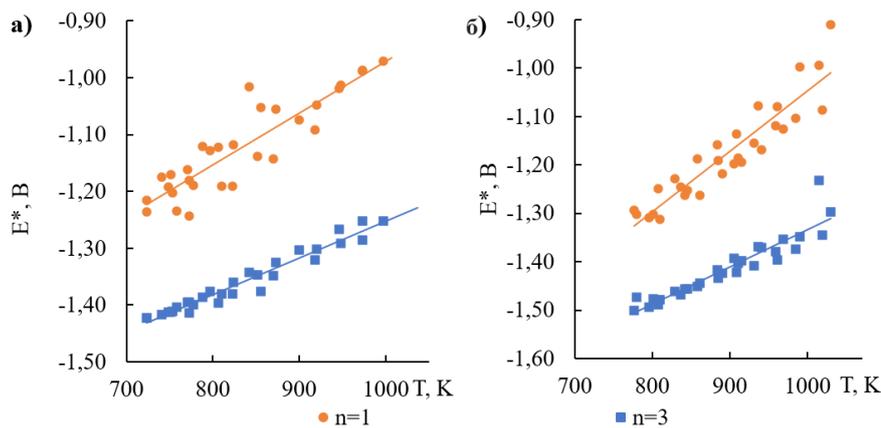


Рисунок 3 - Температурные зависимости условного стандартного электродного потенциала галлия для электролитов на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ (а) и $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$ (б) относительно хлорного электрода сравнения, рассчитанные в предположении присутствия в расплаве ионов Ga^+ и Ga^{3+}

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.171.3>

Поскольку в реальных системах одновременно присутствуют ионы Ga^{3+} и Ga^+ , реальная концентрация каждого типа ионов не равняется общей концентрации галлия в системе. Поэтому рассчитанные выше зависимости условных стандартных потенциалов являются ориентировочными, $E^*_{\text{Ga}^{n+}/\text{Ga}_{оп}}$:

$$E^*_{\text{Ga}^{n+}/\text{Ga}_{нст}} = E^*_{\text{Ga}^{n+}/\text{Ga}_{оп}} - R \cdot T \cdot \ln(X)/(zF), \quad (1)$$

где X – доля ионов Ga^{n+} , $X = \frac{[\text{Ga}^{n+}]}{[\text{Ga}]}$.

В случае сравнения равновесных электродных потенциалов двух параллельных измерений, выполненных при одинаковой температуре, из уравнения Нернста следует:

$$E_1 - R \cdot T \cdot \ln(X_1 \cdot [Ga]_1)/F = E_2 - R \cdot T \cdot \ln(X_2 \cdot [Ga]_2)/F, \quad (2)$$

Совершив необходимые преобразования получим:

$$X_2/X_1 = \exp(F \cdot (E_2 - E_1)/(R \cdot T)) \cdot [Ga]_1/[Ga]_2, \quad (3)$$

Объединив данные, полученные в ходе различных измерений, выполненных в рамках данного исследования, а также результаты предыдущих работ [7], [8], [10], [11], [13], был получен массив значений потенциалов при различных температурах и концентрациях галлия в системе. Приняв погрешность определения температуры расплава 10 °С, данный массив был разбит на группы по температуре. Для каждой группы были рассчитаны X_1/X_2 .

Поскольку зависимости $E_{Ga^{3+}/Ga_{ист}}^* = f(T)$, $E_{Ga^+/Ga_{ист}}^* = f(T)$ имеют линейный характер коэффициент корреляции истинных значений условных стандартных электродных потенциалов и температуры равен единице. Отсюда целесообразно сделать вывод, что чем ближе коэффициенты корреляции получаемых зависимостей к единице, тем ближе они к идеальному случаю.

С помощью функции поиска решения в программном обеспечении Excel, были подобраны значения X_1 , при которых коэффициенты корреляции зависимостей получаемых условных стандартных электродных потенциалов максимальны. Исходя из высказанного ранее предположения, следует что найденные зависимости $E^* = f(T)$ максимально близки к истинным с учетом погрешностей измерения, расчетов, объема выборки, а также всех принятых допущений. Данные зависимости для электролитов (3LiCl–2KCl)–GaCl₃ и (6NaCl–9KCl–5CsCl)–GaCl₃ представлены на рисунках 4а и 4б, соответственно.

Видно, что увеличение среднего радиуса катиона соли-растворителя ожидаемо приводит к смещению значения потенциала в отрицательную область, что связано с увеличением устойчивости комплексных хлоридных ионов галлия в расплаве.

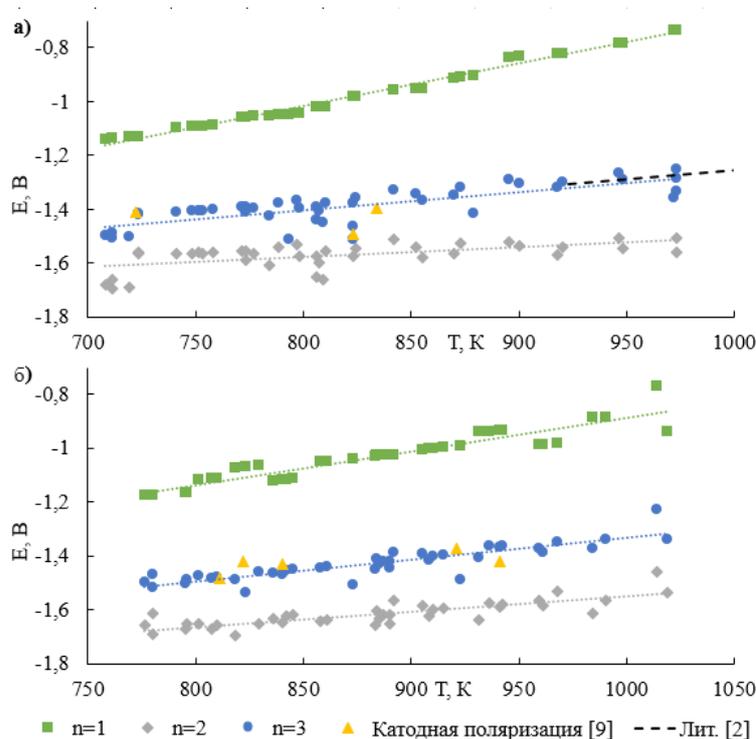


Рисунок 4 - Зависимости условного стандартного электродного потенциала галлия от температуры, для электролитов (3LiCl–2KCl)–GaCl₃ (а) и (6NaCl–9KCl–5CsCl)–GaCl₃ (б) относительно хлорного электрода сравнения

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.171.4>

Примечание: литературные данные для расплава (3LiCl–2KCl)–GaCl₃ [2] показаны пунктирными линиями; треугольные метки указывают на результаты, полученные в результате анализа катодных поляризационных кривых [9]

Исходя из полученных данных были получены уравнения зависимостей $E^* = f(T)$ для электролита (3LiCl–2KCl)–GaCl₃:

$$E_{Ga^+/Ga}^* = 1,6 \cdot T \cdot 10^{-3} - 2,282, \quad (4)$$

$$E_{Ga^{3+}/Ga}^* = 0,7 \cdot T \cdot 10^{-3} - 1,936, \quad (5)$$

$$E_{Ga^{3+}/Ga}^* = 0,4 \cdot T \cdot 10^{-3} - 1,873, \quad (6)$$

и для электролита (6NaCl–9KCl–5CsCl)–GaCl₃:

$$E_{Ga^+/Ga}^* = 1,3 \cdot T \cdot 10^{-3} - 2,140, \quad (7)$$

$$E_{Ga^{3+}/Ga}^* = 0,8 \cdot T \cdot 10^{-3} - 2,143, \quad (8)$$

$$E_{Ga^{3+}/Ga}^* = 0,6 \cdot T \cdot 10^{-3} - 2,122, \quad (9)$$

Заключение

Определены значения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов галлия в расплавах на основе эвтектических смесей 3LiCl–2KCl и 6NaCl–9KCl–5CsCl. Получены температурные зависимости условных стандартных потенциалов для пар Ga/Ga³⁺, Ga⁺/Ga³⁺ и Ga/Ga⁺. Повышение температуры или уменьшение среднего катионного радиуса соли-растворителя приводит к сдвигу значения потенциала в положительную область, указывая на снижение устойчивости комплексных хлоридных ионов галлия в исследованных расплавах.

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

- Volkovich V.A. Thermodynamics of rare earth elements and uranium in gallium based quaternary metallic alloys / V.A. Volkovich, D.S. Maltsev, E.V. Raguzina et al. // *J. Alloys Comp.* — 2019. — № 787. — P. 367-378.
- Усов П.М. Термодинамика образования хлоридов галлия в расплаве / П.М. Усов, Е.А. Салтыкова // *Расплавы.* — 1987. — Т. 1. — Вып. 3. — С. 110-113.
- Liu K. Electrochemical Properties of Uranium on the Liquid Gallium Electrode in LiCl-KCl Eutectic / K. Liu, H.-B. Tang, J.-W. Pang et al. // *Journal of The Electrochemical Society.* — 2016. — P. 554-561.
- Wang Y. Electrolytic Extraction of Yttrium Using Recycle Liquid Gallium Electrode from molten LiCl-KCl / Y. Wang, Q. Liu, S. Zhang et al. // *Separation and Purification Technology.* — 2022.
- Bovet A.L. Thermodynamics of the Formation of Gallium Chlorides in the LiCl-KCl-CsCl Eutectic Melt / A.L. Bovet, V.V. Smolensky, V.S. Mityaev et al. // *Proceedings of the Thirteenth International Symposium on Molten Salts: the Electrochemical Society Proceedings Series.* — Pennington, 2002. — № 19. — P. 380.
- Laitinen H.A. Polarography of metal ions in fused lithium chloride — potassium chloride entectic / H.A. Laitinen, C.H. Lin, W.S. Ferguson // *Anal. Chem.* — 1958. — № 30. — P. 1266-1270.
- Токарев О.В. Электрохимические свойства галлия в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия / О.В. Токарев, Д.С. Мальцев, В.А. Волкович // *Физика. Технологии. Инновации : тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета (Екатеринбург, 18—22 мая 2020 г.).* — Екатеринбург : УрФУ, 2020. — С. 111-112.
- Tokarev O.V. Potentiometric study of gallium-containing chloride melts / O.V. Tokarev, V.A. Volkovich. // *Physics. Technologies. Innovation. FTI-2022 : abstracts of the IX International Youth Scientific Conference dedicated to the 100th anniversary of the birth of Professor S. P. Raspopin, Yekaterinburg, May 16-20, 2022* — Yekaterinburg: UrFU, 2022. — P. 640-641.
- Tokarev O.V. Potentiometric study of gallium containing chloride melts / O.V. Tokarev, V.A. Volkovich // *MENDELEEV 2021, XII International Conference on Chemistry for Young Scientists.* — Saint Petersburg: VVM Publishing, 2021. — P. 343.
- Maltsev D.S. Uranium deposition potentials on solid and liquid cathodes in LiCl—KCl eutectic melt / D.S. Maltsev, V.A. Volkovich, A.B. Ivanov et al. // *AIP Conference Proceedings.* — 2018. — P. 020056(1-6)

Список литературы на английском языке / References in English

- Volkovich V.A. Thermodynamics of rare earth elements and uranium in gallium based quaternary metallic alloys / V.A. Volkovich, D.S. Maltsev, E.V. Raguzina et al. // *J. Alloys Comp.* — 2019. — № 787. — P. 367-378.
- Usov P.M. Termodinamika obrazovanija hloridov gallija v rasplave [Thermodynamics of the formation of gallium chlorides in a melt] / P.M. Usov, E.A. Saltykova // *Rasplavy [Melts].* — 1987. — Vol. 1. — Iss. 3. — P. 110-113. [in Russian]

3. Liu K. Electrochemical Properties of Uranium on the Liquid Gallium Electrode in LiCl-KCl Eutectic / K. Liu, H.-B. Tang, J.-W. Pang et al. // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2016. — P. 554-561.
4. Wang Y. Electrolytic Extraction of Yttrium Using Recycle Liquid Gallium Electrode from molten LiCl-KCl / Y. Wang, Q. Liu, S. Zhang et al. // *Separation and Purification Technology*. — 2022.
5. Bovet A.L. Thermodynamics of the Formation of Gallium Chlorides in the LiCl-KCl-CsCl Eutectic Melt / A.L. Bovet, V.V. Smolensky, V.S. Mityaev et al. // *Proceedings of the Thirteenth International Symposium on Molten Salts: the Electrochemical Society Proceedings Series*. — Pennington, 2002. — № 19. — P. 380.
6. Laitinen H.A. Polarography of metal ions in fused lithium chloride — potassium chloride entectic / H.A. Laitinen, C.H. Lin, W.S. Ferguson // *Anal. Chem.* — 1958. — № 30. — P. 1266-1270.
7. Tokarev O.V. Jelektrohimicheskie svojstva gallija v rasplave jevtekticheskoj smesi hloridov litija i kalija [Electrochemical Properties Of Gallium In The Melt Of A Eutectic Mixture Of Lithium And Potassium Chlorides] / O.V. Tokarev, D.S. Mal'cev, V.A. Volkovich // *Fizika. Tehnologii. Innovacii* [Physics. Technologies. Innovations]: abstracts of the VII International Youth Scientific Conference dedicated to the 100th anniversary of the Ural Federal University (Yekaterinburg, May 18-22, 2020). — Yekaterinburg : UrFU, 2020. — P. 111-112. [in Russian]
8. Tokarev O.V. Potentiometric study of gallium-containing chloride melts / O.V. Tokarev, V.A. Volkovich. // *Physics. Technologies. Innovation. FTI-2022* : abstracts of the IX International Youth Scientific Conference dedicated to the 100th anniversary of the birth of Professor S. P. Raspopin, Yekaterinburg, May 16-20, 2022 — Yekaterinburg: UrFU, 2022. — P. 640-641.
9. Tokarev O.V. Potentiometric study of gallium containing chloride melts / O.V. Tokarev, V.A. Volkovich // *MENDELEEV 2021, XII International Conference on Chemistry for Young Scientists*. — Saint Petersburg: VVM Publishing, 2021. — P. 343.
10. Maltsev D.S. Uranium deposition potentials on solid and liquid cathodes in LiCl—KCl eutectic melt / D.S. Maltsev, V.A. Volkovich, A.B. Ivanov et al. // *AIP Conference Proceedings*. — 2018. — P. 020056(1-6)