

УДК 544-971:546.65

**ТЕРМОДИНАМИКА ХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ  
ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ**

© 2019 г. *Е. А. Харина<sup>а</sup>, \* Р. Ю. Кайченкова<sup>а</sup>, А. С. Дедюхин<sup>а</sup>, А. В. Щетинский<sup>а</sup>,  
Л. Ф. Ямщиков<sup>а</sup>, В. А. Волкович<sup>а</sup>*

<sup>а</sup>*Уральский Федеральный Университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

*\*e-mail: ekaterina.mitenkova@gmail.com*

Поступила в редакцию 26.07.2018

После доработки 06.08.2018

Принята к публикации 15.08.2018

В данной работе на основе экспериментальных данных по определению равновесных потенциалов ряда редкоземельных металлов, а именно лантана, неодима, празеодима, гадолиния, гольмия и эрбия, в эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия были получены температурные зависимости условных стандартных потенциалов этих металлов и рассчитаны термодинамические характеристики образования их хлоридов в расплаве.

*Ключевые слова:* редкоземельные металлы, расплавы, хлориды, условный стандартный потенциал, метод ЭДС.

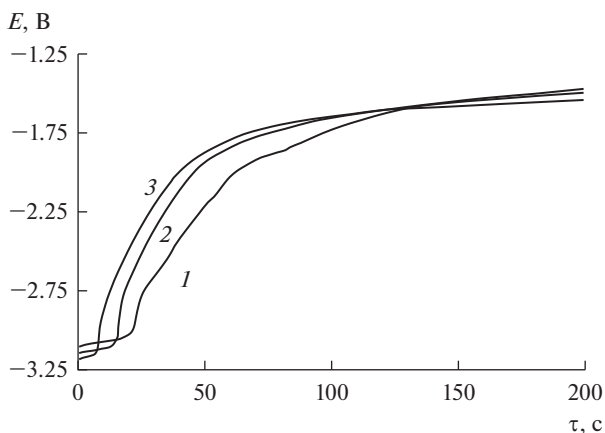
DOI: 10.1134/S0235010619010079

### ВВЕДЕНИЕ

Моделирование и разработка пирохимических методов обращения с отработавшим ядерным топливом предполагает наличие данных о физико-химических свойствах солевых расплавов, которые могут быть использованы в качестве рабочей среды. РЗМ представляют значительную группу продуктов деления и знание термодинамических свойств их хлоридов в хлоридных расплавах необходимо для разработки процессов разделения этих элементов и делящихся материалов. Одним из методов, используемых для определения термодинамических характеристик компонентов расплавов является метод ЭДС.

В литературе имеются сведения о термодинамических свойствах трихлоридов РЗМ в расплавленных бинарных смесях хлоридов щелочных металлов. Широко исследованы электрохимические и термодинамические свойства РЗМ в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия [1–17]. Также изучалось поведение лантана и неодима в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия [18, 19]. Некоторые авторы исследовали свойства лантана в расплаве NaCl–CsCl [20]. В работе [21] автор изучал поведение неодима в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия.

Эвтектическая смесь хлоридов лития, калия и цезия обладает самой низкой температурой плавления среди смесей хлоридов щелочных металлов, работа в данном электролите позволяет определить свойства РЗМ в широком интервале температур. Однако, свойства РЗМ в ней мало изучены, поэтому представляло интерес изучить поведение РЗМ в данном солевом расплаве в широком интервале температур. В соответствии с этим целью данной работы было определение термодинамических характеристик трихлоридов РЗМ (La, Nd, Pr, Gd, Ho, Er), а именно энергии Гиббса образования и тепловых эффектов их смешения с солю-растворителем – эвтектической смесью хлоридов лития, калия и цезия методом ЭДС.



**Рис. 1.** Хронопотенциметрические кривые молибденового катода в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-LaCl}_3$ . Концентрация  $[\text{La}^{3+}] = 4$  мас. %. Потенциал поляризации:  $-3.25$  В. Время поляризации: 30 с. Температура, К: 1 – 896, 2 – 779, 3 – 735.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение равновесных потенциалов  $\text{Ln(III)/Ln}$  в эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия проводили методом квазистационарных потенциометрических измерений э.д.с. с использованием гальванического элемента (1).



Эксперименты проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [22]. Потенциометрию при нулевом токе вели в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали молибден, который не образует сплавов с лантаном в исследуемом температурном интервале. Противозлектродом служил стеклоуглерод. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорного электрода сравнения при помощи потенциостат/гальваностат Autolab 302N с программным обеспечением GPES 4.9.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рабочий электрод поляризовали до осаждения металлического лантаноида. После выключения поляризационного тока регистрировали плато на хронопотенциограмме (рис. 1). Значения потенциала плато принимали за равновесное. Условный стандартный потенциал рассчитывался через уравнение 2.

$$E_{\text{Ln(III)/Ln}}^* = E_{\text{Ln(III)/Ln}}^p - \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ln}^{3+}]. \quad (2)$$

Температурные зависимости условного стандартного потенциала были использованы для расчета изменения свободной энергии Гиббса образования трихлоридов лантаноидов из компонентов в данном расплаве. На рис. 2 приведена температурная зависимость энергии Гиббса образования трихлорида лантана.

Для неодима, празеодима, гадолиния, гольмия и эрбия температурные зависимости образования их хлоридов имеют аналогичный характер.

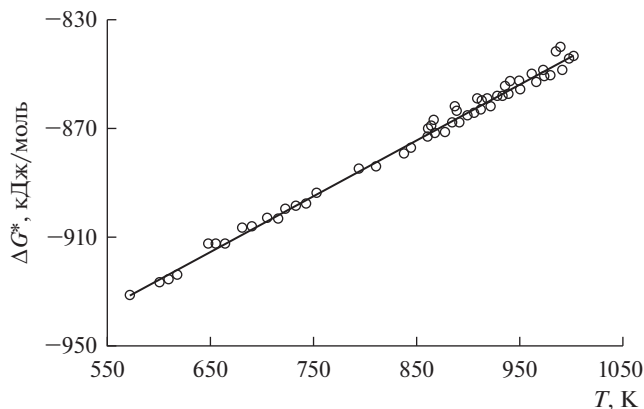


Рис. 2. Температурная зависимость энергии Гиббса образования  $\text{LaCl}_3$  в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ .

При обработке рассчитанных значений  $\Delta G_{\text{LnCl}_3}$  методом наименьших квадратов были получены следующие уравнения (3)–(8):

$$\Delta G_{\text{LaCl}_3(\text{расп})}^* = -(1049 \pm 2) + (0.206 \pm 0.002) \cdot T \pm 2, \text{ кДж/моль (572–1003 К)}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{NdCl}_3(\text{расп})}^* = -(1031 \pm 3) + (0.192 \pm 0.003) \cdot T \pm 2, \text{ кДж/моль (674–1025 К)}, \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{PrCl}_3(\text{расп})}^* = -(1038 \pm 3) + (0.193 \pm 0.003) \cdot T \pm 1, \text{ кДж/моль (673–1013 К)}, \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{GdCl}_3(\text{расп})}^* = -(990 \pm 2) + (0.144 \pm 0.003) \cdot T \pm 1, \text{ кДж/моль (668–976 К)}, \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{HoCl}_3(\text{расп})}^* = -(1011 \pm 5) + (0.174 \pm 0.005) \cdot T \pm 1, \text{ кДж/моль (708–978 К)}, \quad (7)$$

$$\Delta G_{\text{ErCl}_3(\text{расп})}^* = -(970 \pm 5) + (0.120 \pm 0.006) \cdot T \pm 1, \text{ кДж/моль (715–976 К)}. \quad (8)$$

Сопоставление рассчитанных и стандартных значений позволило определить изменение энтальпии смешения трихлоридов РЗМ и эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  (9)–(14):

$$\Delta H_{\text{LaCl}_3(\text{см})}^* = -89 \text{ кДж/моль}, \quad (9)$$

$$\Delta H_{\text{NdCl}_3(\text{см})}^* = -99 \text{ кДж/моль}, \quad (10)$$

$$\Delta H_{\text{PrCl}_3(\text{см})}^* = -92 \text{ кДж/моль}, \quad (11)$$

$$\Delta H_{\text{GdCl}_3(\text{см})}^* = -77 \text{ кДж/моль}, \quad (12)$$

$$\Delta H_{\text{HoCl}_3(\text{см})}^* = -91 \text{ кДж/моль}, \quad (13)$$

$$\Delta H_{\text{ErCl}_3(\text{см})}^* = -67 \text{ кДж/моль}. \quad (14)$$

Величина теплового эффекта смешения указывает на упрочнение связей между  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$  при растворении индивидуальных солей в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$  за счет образования комплексных группировок типа  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода квазистационарных потенциометрических измерений ЭДС были определены термодинамические характеристики некоторых РЗМ, такие как свободная энергия Гиббса образования трихлоридов лантаноидов и тепловые эффекты их смешения с солью растворителем — эвтектической смесью хлоридов лития, калия и цезия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang H., Pesic B. Electrochemical behavior of  $\text{LaCl}_3$  and morphology of la deposit on molybdenum substrate in molten  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  eutectic salt // *Electrochemical Acta*. 2014. **114**. P. 120–130.
2. Picard G.S., Mottot Y.E., Trémillon B.L. Acidic and redox properties of some lanthanide ions in molten  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  eutectic // *ECS Trans.* 1986. **86**. № 1. P. 189–204.
3. Смирнов М. В., Краснов Ю. Н., Хаземов Ф. Ф. Взаимодействие трихлорида лантана с расплавленной эвтектической смесью хлоридов лития и калия // *Труды Института электрохимии УФАН СССР*. 1964. № 5. С. 53–60.
4. Lantelme F., Berghoute Y. Electrochemical studies of  $\text{LaCl}_3$  and  $\text{GdCl}_3$  dissolved in fused  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  // *J. Electrochem. Soc.* 1999. **146**. № 11. P. 4137–4144.
5. Lantelme F., Cartailier T., Berghoute Y., Hamdani M. Physicochemical Properties of Lanthanide and Yttrium Solutions in Fused Salts and Alloy Formation with Nickel // *J. Electrochem. Soc.* 2001. **148**. P. C604–C615.
6. Yang L., Hudson R.G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  eutectic melt // *Trans. Metal. Soc. AIME*. 1959. **215**. P. 589–601.
7. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy P., Nagarajan K. Electrochemical behaviour of  $\text{LaCl}_3$  at tungsten and aluminium cathodes in  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  eutectic melt // *Electrochemical Acta*. 2012. **59**. P. 245–255.
8. Masset P., Konings R., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. Thermochemical properties of lanthanides ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) and actinides ( $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$ ) in the molten  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  eutectic // *J. of Nuclear Materials*. 2005. **344**. P. 173–179.
9. Roy J.J., Grantham L.F., McCoy L.R., Chemla Ed.M., Devilliers D. Standard potentials of lanthanide and actinide trichlorides in molten eutectic  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  electrolyte // *Molten salt chemistry and technology: Mater. Science Forum. Switzerland-Germany-UK-USA: Copyright Trans. Tech Publicatios*. 1991. **73–75**. P. 547–554.
10. Fusselman S.F., Roy J.J., Grimmitt D.L., Grantham L.F. Thermodynamic properties for rare earths and americium in pyropartitioning process solvents // *J. Electrochem. Soc.* 1999. **146**. № 7. P. 2573–2580.
11. Picard G.S., Mottot Y.E., Tremillon B.L. Acidic and redox properties of some lanthanide ions in molten  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  eutectic // *Electrochemical Society Extended Abstracts*. 1985. **85–2**. P. 709.
12. Yin T.-Q., Liang Y., Qu J.-M., An P.Li.R.-F., Xue Y., Zhang M.-L., Han W., Wang G.-L., Yan Y.-D. Thermodynamic and electrochemical properties of praseodymium and the formation of Ni-Pr intermetallics in  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. № 13. P. D835–D842.
13. Vandarkuzhali S., Chandra M., Ghosh S., Samanta N., Nedumaran N., Reddy P., Nagarajan K. Investigation on the electrochemical behavior of neodymium chloride at W, Al and Cd electrodes in molten  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  eutectic // *Electrochemical Acta*. 2014. **145**. P. 86–98.
14. Lantelme F., Hamdani M., Berghoute Y. Preparation of Lanthanum, Gadolinium and Alloys from Fused Salt Electrochemistry // in: *Proceedings of EUCHEM 2000, Denmark*. 2000. P. 305–309.

15. Caravaca C., Córdoba de G., Tomás M.J., Rosado M. Electrochemical behaviour of gadolinium ion in molten LiCl–KCl eutectic // *J. of Nuclear Materials*. 2007. **360**. P. 25–31.
16. Liu K., Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Wang L., Wang L., Li Z.-J., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and HoxAl<sub>y</sub> intermetallic compounds in the LiCl–KCl eutectic // *Electrochimica Acta*. 2015. **174**. P. 15–25.
17. Tang H., Pesic B. Electrochemistry of ErCl<sub>3</sub> and morphology of erbium electrodeposits produced on Mo substrate in early stages of electrocrystallization from LiCl–KCl molten salts // *Electrochimica Acta*. 2014. **133**. P. 224–232.
18. Васин Б.Д., Иванов В.А., Щетинский А.В. Потенциометрические исследования лантаносодержащих расплавов на основе эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // *Расплавы*. 2000. № 4. С. 103–107.
19. Васин Б.Д., Иванов В.А., Щетинский А.В. Условные стандартные потенциалы празеодима и неодима в смеси хлоридов натрия и калия // *Расплавы*. 2002. № 6. С. 48–54.
20. Jiao S., Zhu H. An investigation into the electrochemical recovery of rare earth ions in a CsCl-based molten salt // *J. of Hazardous Material*. 2011. **189**. P. 821–826.
21. Новоселова А.В. Электрохимия соединений лантаноидов и термодинамика окислительно-восстановительных реакций в расплавленных хлоридах: дис. на соиск. учен. степ. д-ра хим. наук: 05.17.02 / Новоселова А.В. Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. 2013. 85 с.
22. Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V., Kharina E.A., Shchepin I.E., Volkovich V.A., Yamshchikov L.F., Osipenko A.G. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanum in a chloride melt – Liquid metal system // *ECS Trans*. 2016. **75**. № 15. P. 265–274.

### Thermodynamics of Rare Earth Chlorides in LiCl–KCl–CsCl Eutectic Based Melts

*E. A. Kharina<sup>1</sup>, R. Yu. Kaychenkova<sup>1</sup>, A. S. Dedyukhin<sup>1</sup>, A. V. Shchetinskiy<sup>1</sup>,  
L. F. Yamshchikov<sup>1</sup>, V. A. Volkovich<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Ural Federal University, Mira st., 19, Yekaterinburg, 620002 Russia*

In this paper, the temperature dependences of formal standard potentials of some rare earth metals such as lanthanum, neodymium, praseodymium, gadolinium, holmium and erbium and the thermodynamic characteristics of the formation of their chlorides in molten eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides were calculated using the experimental data on determination of their equilibrium potentials.

*Keywords:* rare earth metals, melts, chlorides, quasi-standard potentials, emf method

#### REFERENCES

1. Tang H., Pesic. Electrochemical behavior of LaCl<sub>3</sub> and morphology of La deposit on molybdenum substrate in molten LiCl–KCl eutectic salt // *Electrochimica Acta*. 2014. **114**. P. 120–130.
2. Picard G.S., Mottot Y.E., Trémillon B.L. Acidic and redox properties of some lanthanide ions in molten LiCl–KCl eutectic // *ECS Trans*. 1986. **86**. № 1. P. 189–204.
3. Smirnov M.V., Krasnov Yu.N., Khazemov F.F. Interaction of lanthanum trichloride with a molten eutectic mixture of lithium and potassium chlorides [*Vzaimodeystviye trikhlorida lanta-na s rasplavlennoy evtekticheskoy smes'yu khloridov litiya i kaliya*] // *Proceedings of the Institute of Electrochemistry of UFAN USSR*. 1964. № 5. P. 53–60. [In Rus.].
4. Lantelme F., Berghoute Y. Electrochemical studies of LaCl<sub>3</sub> and GdCl<sub>3</sub> dissolved in fused LiCl–KCl // *J. Electrochem. Soc*. 1999. **146**. № 11. P. 4137–4144.
5. Lantelme F., Cartailier T., Berghoute Y., Hamdani M. Physicochemical Properties of Lanthanide and Yttrium Solutions in Fused Salts and Alloy Formation with Nickel // *J. Electrochem. Soc*. 2001. **148**. P. C604–C615.

6. Yang L., Hudson R.G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl–KCl eutectic melt // *Trans. Metal. Soc. AIME*. 1959. **215**. P. 589–601.
7. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy P., Nagarajan K. Electrochemical behaviour of  $\text{LaCl}_3$  at tungsten and aluminium cathodes in LiCl–KCl eutectic melt // *Electrochemical Acta*. 2012. **59**. P. 245–255.
8. Masset P., Konings R., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. Thermochemical properties of lanthanides (Ln = La, Nd) and actinides (An = U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl–KCl eutectic // *J. of Nuclear Materials*. 2005. **344**. P. 173–179.
9. Roy J.J., Granthem L.F., McCoy L.R., Chemla Ed.M., Devilliers D. Standard potentials of lanthanide and actinide trichlorides in molten eutectic LiCl–KCl electrolyte // *Molten salt chemistry and technology: Mater. Science Forum. Switzerland–Germany–UK–USA: Copyright Trans. Tech Publicatios*. 1991. **73–75**. P. 547–554.
10. Fusselman S.F., Roy J.J., Grimmitt D.L., Grantham L.F. Thermodynamic properties for rare earths and americium in pyropartitioning process solvents // *J. Electrochem. Soc.* 1999. **146**. № 7. P. 2573–2580.
11. Picard G.S., Mottot Y.E., Tremillon B.L. Acidic and redox properties of some lanthanide ions in molten LiCl–KCl eutectic // *Electrochemical Society Extended Abstracts*. 1985. **85–2**. P. 709.
12. Yin T.-Q., Liang Y., Qu J.-M., An P.Li.R.-F., Xue Y., Zhang M.-L., Han W., Wang G.-L., Yan Y.-D. Thermodynamic and electrochemical properties of praseodymium and the formation of Ni–Pr intermetallics in LiCl–KCl melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. № 13. P. D835–D842.
13. Vandarkuzhali S., Chandra M., Ghosh S., Samanta N., Nedumaran N., Reddy P., Nagarajan K. Investigation on the electrochemical behavior of neodymium chloride at W, Al and Cd electrodes in molten LiCl–KCl eutectic // *Electrochemical Acta*. 2014. **145**. P. 86–98.
14. Lantelme F., Hamdani M., Berghoute Y. Preparation of Lanthanum, Gadolinium and Alloys from Fused Salt Electrochemistry // in: *Proceedings of EUCHEM 2000, Denmark*. 2000. P. 305–309.
15. Caravaca C., Córdoba de G., Tomás M.J., Rosado M. Electrochemical behaviour of gadolinium ion in molten LiCl–KCl eutectic // *J. of Nuclear Materials*. 2007. **360**. P. 25–31.
16. Liu K., Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Wang L., Wang L., Li Z.-J., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and HoxAly intermetallic compounds in the LiCl–KCl eutectic // *Electrochimica Acta*. 2015. **174**. P. 15–25.
17. Tang H., Pesic B. Electrochemistry of  $\text{ErCl}_3$  and morphology of erbium electrodeposits produced on Mo substrate in early stages of electrocrystallization from LiCl–KCl molten salts // *Electrochimica Acta*. 2014. **133**. P. 224–232.
18. Vasin B.D., Ivanov V.A., Shchetinskiy A.V. Potentiometric studies of lanthanum-containing melts based on an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides [*Potentsiometricheskiye issledovaniya lan-tansoderzhashchikh rasplavov na osnove ekvimol'noy smesi khloridov natriya i kaliya*] // *Rasplavy*. 2000. № 4. P. 103–107.
19. Vasin B.D., Ivanov V.A., Shchetinskiy A.V. Conventional Standard Potentials of Zeodim and Neodymium in a Mixture of Sodium Chloride and Potassium Chlorides [*Uslovnnyye standartnyye potentsialy pra-zeodima i neodima v smesi khloridov natriya i kaliya*] // *Rasplavy*. 2002. № 6. P. 48–54. [In Rus.].
20. Jiao S., Zhu H. An investigation into the electrochemical recovery of rare earth ions in a CsCl-based molten salt // *J. of Hazardous Material*. 2011. **189**. P. 821–826.
21. Novoselova A.V. Electrochemistry of lanthanide compounds and thermodynamics of redox reactions in molten chlorides [*Elektrokhimiya soyedineniy lantanoidov i termodinamika okisli-tel'novosstanovitel'nykh reaktsiy v rasplavlennykh khloridakh*]: dis. on the competition scholarly step. Dr. chem. Sciences: Ekaterinburg: Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS. 2013. 85 p. [In Rus.].
22. Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V., Kharina E.A., Shchepin I.E., Volkovich V.A., Yamshchikov L.F., Osipenko A.G. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanum in a chloride melt–liquid metal system // *ECS Trans*. 2016. **75**. № 15. P. 265–274.