

*На правах рукописи*

**НОВОСЕЛОВА Алена Владимировна**

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ И ТЕРМОДИНАМИКА  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ  
В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Официальные оппоненты: **Ямщиков Леонид Фёдорович**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», профессор кафедры редких металлов  
и наноматериалов

**Яценко Сергей Павлович**,  
доктор химических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки и техники РФ,  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
заведующий лабораторией гетерогенных процессов

**Исаев Владимир Александрович**,  
доктор химических наук, старший научный  
сотрудник, ФГБУН Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН, главный научный  
сотрудник лаборатории электродных процессов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физической химии  
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится «11» декабря 2013 года в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: [N.P.Kulik@ihte.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.uran.ru). Факс +7(343)3745992.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан « » октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние десятилетия для многих стран, включая Россию, остается актуальной проблема переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Лантаноиды (Ln) присутствуют в высокоактивных отходах в качестве продуктов деления. Они представляют собой нейтронные яды и при регенерации ОЯТ их необходимо отделять от основных компонентов (U, Pu). Близость электрохимических свойств лантаноидов и актинидов (An) осложняет решение этой задачи. Наиболее эффективными способами переработки являются пироэлектрохимические методы с использованием хлоридных расплавов.

Расплавленные хлориды щелочных металлов являются радиационно-стойкими растворителями и обладают широким спектром физико-химических свойств, позволяющим использовать их в качестве технологических сред при переработке ОЯТ пироэлектрохимическим способом, обеспечивающим разделение продуктов деления с малым временем охлаждения и возвращение урана и плутония в топливный цикл. Для успешной реализации этого способа необходимы надежные и исчерпывающие сведения о физико-химических и, прежде всего, электрохимических и термодинамических свойствах растворов соединений лантаноидов в солях-растворителях в зависимости от их состава, температуры и положения изучаемого элемента в Периодической системе.

К началу выполнения наших систематических работ по электрохимии лантаноидов в хлоридных расплавах отсутствовало ясное представление о закономерных изменениях электрохимических и термодинамических свойств в таких солевых системах из-за их недостаточной изученности и существенного расхождения экспериментальных данных, имеющих в литературе.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с приоритетными направлениями фундаментальных исследований в области химических наук и наук о материалах (Постановление Президиума РАН № 7 от 13.01.1998 г.), Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-

2012 годы (Распоряжение Правительства РФ № 233-р от 27.02.2008 г.), планами научно-исследовательских работ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по темам: «Комплексное физико-химическое исследование галогенидсодержащих ионных и ионно-электронных расплавов» (№№ гос. регистрации 01.98.00 08238), «Комплексное исследование структуры и физико-химических свойств расплавленных солевых электролитов» (№ гос. регистрации 01.2.00 306925), «Фазовые равновесия и самоорганизация ионов в объёме и поверхностном слое расплавленных электролитов под действием температурного и электрического полей» (№ гос. регистрации 01.2.007 01884), «Синергетические аспекты высокотемпературной физической химии расплавленных электролитов» (№ гос. регистрации 01.2.010 00807) и инициативным проектам Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 96-03-32019, 02-03-96455 р\_урал, 04-03-96103 р\_урал).

**Цель работы:** установление и систематизация закономерностей изменения электрохимических и термодинамических свойств расплавленных лантаноидсодержащих хлоридных электролитов в зависимости от состава соли-растворителя и температуры как научной основы инновационных пироэлектрохимических способов переработки отработавшего ядерного топлива и другого редкоземельного сырья.

**Поставленная цель достигалась решением следующих основных задач:**

- исследование кинетики электродных процессов и установление механизма катодного восстановления ионов лантаноидов ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) до металла на инертных и сплавообразующих электродах в расплавленных хлоридных электролитах;
- изучение влияния температуры и катионного состава соли-растворителя на диффузию ионов  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  и способность к комплексообразованию в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их смесях;
- получение надежных экспериментальных данных по электрохимическим и

термодинамическим свойствам окислительно-восстановительных реакций, валентным состояниям лантаноидов цериевой (Nd, Sm, Eu) и иттриевой (Tm, Yb) подгрупп в хлоридных расплавах и установление закономерностей их изменения в зависимости от температуры, ионного потенциала катионов соли-растворителя и положения лантаноида в Периодической системе.

### **Научная новизна.**

1. На основании результатов изучения кинетики электродных процессов установлен механизм катодного восстановления ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  до металла в расплавленных хлоридных электролитах разного катионного состава на инертных и активных электродах.
2. Впервые выведены обобщенные уравнения зависимости коэффициентов диффузии ионов лантаноидов (на примере  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ ) и условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E^*_{\text{Ln(III)/Ln(II)}}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) от температуры и катионного состава соли-растворителя, позволившие прогнозировать их значения в неизученных системах.
3. Впервые методами вольтамперометрии и потенциометрии получены согласующиеся между собой значения условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E^*_{\text{Ln(III)/Ln(II)}}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) в хлоридных расплавах и найдены их зависимости от ионного потенциала катионов соли-растворителя и температуры.
4. Впервые выявлена периодичность изменения экспериментально найденных термодинамических свойств окислительно-восстановительных реакций  $\text{LnCl}_{2(\text{ж.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г.})} \Leftrightarrow \text{LnCl}_{3(\text{ж.})}$  в соответствии с периодическим характером заполнения 4f-орбиталей лантаноидов цериевой и иттриевой подгрупп.

### **Практическая значимость работы.**

1. Полученные электрохимические и термодинамические данные могут быть использованы при разработке перспективной технологии пироэлектрохимической переработки ОЯТ в солевых расплавах как составной

части замкнутого топливного цикла.

2. Рассчитанные кинетические и термодинамические параметры необходимы для усовершенствования электрохимических процессов получения, разделения и рафинирования редкоземельных металлов электролизом хлоридных расплавов.
3. Предложенные эмпирические зависимости кинетических и термодинамических характеристик (коэффициенты диффузии, условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, изменения энергии Гиббса, константы равновесия) от ионного потенциала катионов соли-растворителя и температуры позволяют прогнозировать электрохимические свойства соединений лантаноидов в неизученных системах.
4. Полученные фундаментальные сведения могут быть рекомендованы для использования в качестве справочных данных.

**Методы исследования.** При выполнении работы были использованы информативные электрохимические методы исследования. Они базируются на использовании разнообразных вольтамперометрических методов и измерении электродвижущих сил (ЭДС) гальванических элементов. Потенциометрия при обеспечении близких к равновесным условий дает возможность изучить термодинамические свойства веществ в солевых расплавах при повышенных температурах без сложных дополнительных расчетов. Нестационарные методы позволяют получать эту информацию, а также дополнительные сведения, связанные с кинетикой электродных процессов и транспортными свойствами электролитов, за короткое время, что сводит к минимуму влияние различных побочных процессов на достоверность результатов. Разработаны надежные методики изучения кинетики электродных процессов методами линейной, циклической, квадратно-волновой, полуинтегральной, дифференциально-импульсной вольтамперометрии и определения окислительно-восстановительных потенциалов растворов соединений лантаноидов потенциометрическими методами (ЭДС, хронопотенциометрия) в

хлоридных расплавах в интервале температур от 550 до 1230 К, позволяющие получать хорошо согласующиеся и воспроизводимые данные.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты изучения кинетики электродных процессов и механизма катодного восстановления ионов лантаноидов ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) до металла на инертных и сплавообразующих электродах в расплавленных хлоридных электролитах.
2. Результаты расчета коэффициентов диффузии ионов  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  в хлоридных расплавах разного катионного состава.
3. Результаты прецизионных измерений условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов неодима, самария, европия, тулия, иттербия в расплавленных хлоридах щелочных металлов в зависимости от соотношения концентраций их ионов разных степеней окисления, катионного состава соли-растворителя и температуры.
4. Влияние ионного потенциала катионов соли-растворителя на термодинамические свойства окислительно-восстановительных реакций соединений лантаноидов в расплавленных хлоридах.
5. Периодичность изменения термодинамических свойств соединений лантаноидов цериевой и иттриевой подгрупп в хлоридных расплавах.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на 18 российских и 28 международных конференциях: X Кольском семинаре по электрохимии редких металлов (Апатиты, 2000); EUCHEM Conferences on Molten Salts (Karrebæksminde, Denmark, 2000; Wrocław, Poland, 2004); NATO Advanced Study Institute “Molten Salts: From Fundamental to Applications” (Kas, Turkey, 2001); I Всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики (Нижний Новгород, 2001); III, V научно-технических конференциях молодых ученых и аспирантов (Новомосковск, 2001; 2003); XII, XIV, XV Российских конференциях по физической химии и

электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2001; Екатеринбург, 2007; Нальчик, 2010); 6th, 7th, 9th International Symposia on Molten Salts Chemistry and Technology (Shanghai, China, 2001; Toulouse, France, 2005; Trondheim, Norway, 2011); XIV, XV Международных конференциях по химической термодинамике в России (Санкт-Петербург, 2002; Москва, 2005); Втором семинаре СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002); International Jomar Thonstad Symposium (Trondheim, Norway, 2002); II Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов» (Красноярск, 2003); конференции «Современные аспекты электрокристаллизации металлов» (Екатеринбург, 2005); Первом Российском научном форуме Демидовские чтения на Урале (Екатеринбург, 2006); EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids (Copenhagen, Denmark, 2008); Plutonium Futures – The Science 2008. A Topical Conference on Plutonium and Actinides (Dijon, France, 2008); XII, XIII Российских конференциях «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2008; 2011); 6-ой, 7-ой Международных научно-практических конференциях «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2008; 2009); OECD/NEA 10th, 11th Information Exchange Meetings on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation (Mito, Japan, 2008; San Francisco, USA, 2010); Joint Symposium on Molten Salts (Kobe, Japan, 2008); Международной научно-технической конференции «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (Екатеринбург, 2008); XIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2009); XVII, XVIII International Conferences on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009; Samara, 2011); 6-ой, 7-ой Российских конференциях по радиохимии (Озерск, 2009; Димитровград, 2012); VIII Finnish-Russian Symposium on Radiochemistry (Turku, Finland, 2009); Всероссийской конференции «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург,



2009); Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов (Екатеринбург, 2009); International EU-RUSSIA/CIS Conference on technologies of the future (Madrid, Spain, 2010); 4-ой Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2010); Международном научно-промышленном симпозиуме «Уральская горная школа – регионам» (Екатеринбург, 2010); III International Pyroprocessing Research Conference (Dimitrovgrad, 2010); Международной научно-практической конференции «Уральская горная школа – регионам» (Екатеринбург, 2011; 2012); Российской научно-технической конференции «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (Екатеринбург, 2011); 12th Information Exchange Meeting on Partitioning and Transmutation (Prague, Czech Republic, 2012).

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 45 научных публикациях, включая главу в зарубежной монографии, 26 статей в ведущих международных и российских журналах, рекомендованных ВАК, 18 статей в других периодических изданиях, а также в 58 тезисах докладов российских и международных конференций.

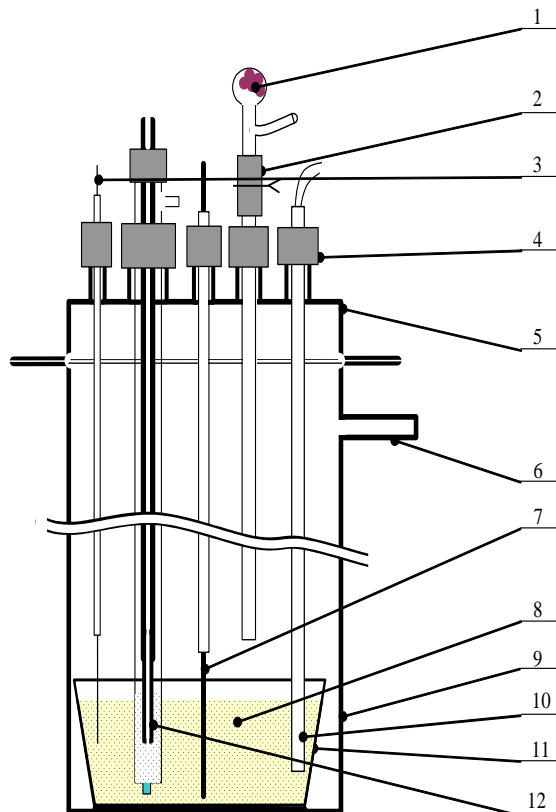
**Личный вклад соискателя.** Постановка задач, очистка реактивов, синтез безводных трихлоридов самария, европия, тулия и иттербия, определение концентрации двухвалентных лантаноидов в застывших солевых плавах, усовершенствование оригинальных ячеек для электрохимических измерений, планирование и проведение высокотемпературных экспериментов, анализ, интерпретация и обобщение полученных результатов, написание научных работ выполнены лично автором.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 249 страницах машинописного текста, содержит 104 рисунка, 47 таблиц, список цитируемой литературы включает 218 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

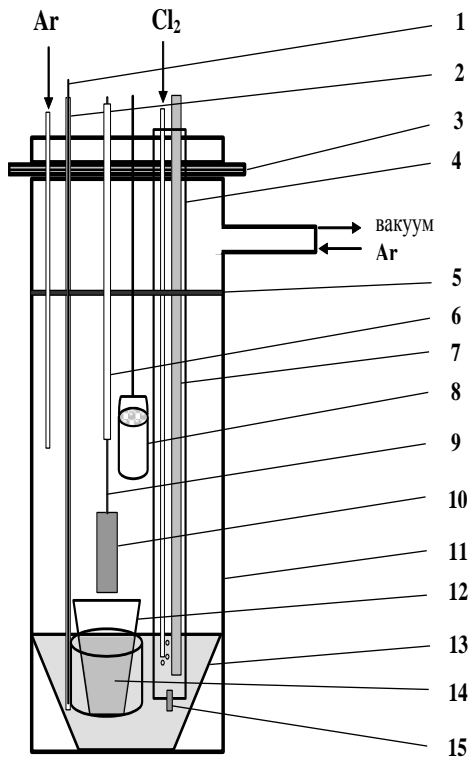
**Во введении** обоснованы актуальность работы, выбор объектов и методов исследования; сформулированы цели и задачи, научная новизна, практическая значимость полученных результатов. Перечислены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о публикациях и апробации результатов, указаны личный вклад автора, структура и объем диссертации.

**В первой главе** рассмотрены электрохимические основы стационарных и нестационарных методов исследования растворов соединений лантаноидов в солевых расплавах. Особое внимание в работе уделено чистоте приготовления исходных реактивов и методикам проведения высокотемпературных экспериментов, исключаям взаимодействие ионов лантаноидов с конструкционными материалами электрохимических ячеек и кислородсодержащими примесями. Принципиальные схемы электрохимических устройств приведены на рис. 1 и 2.



- 1 – навеска деполяризатора;
- 2 – шлюзовое устройство со сбрасывателем;
- 3 – рабочий электрод;
- 4 – уплотнения из вакуумной резины;
- 5 – кварцевая крышка;
- 6 – патрубок;
- 7 – противоэлектрод;
- 8 – солевой расплав;
- 9 – кварцевая пробирка;
- 10 – Pt/Pt-Rh термопара в кварцевом чехле;
- 11 – тигель из стеклоуглерода;
- 12 – хлорный электрод сравнения

Рисунок 1 – Схема экспериментальной ячейки для кинетических исследований

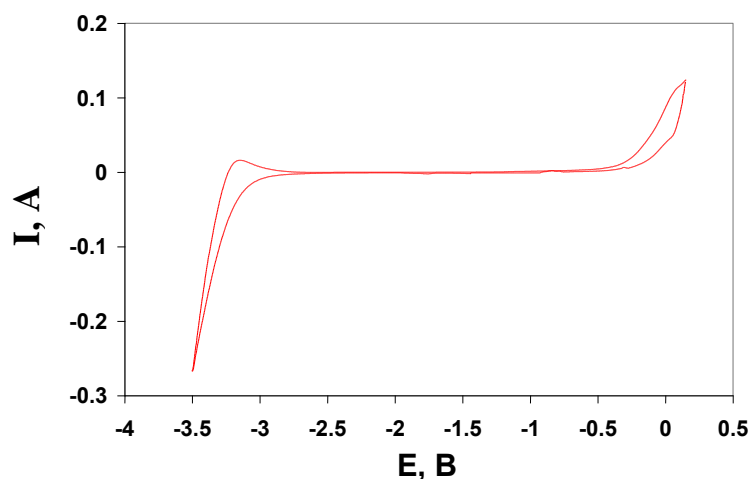


- 1 – термопара;
- 2 – кварцевый чехол термопары;
- 3 – шлиф;
- 4 – кварцевая капсула хлорного электрода сравнения;
- 5 – экран из никеля;
- 6 – фарфоровая экранирующая соломка;
- 7 – угольный стержень спектральной чистоты;
- 8 – геттер с циркониевой стружкой;
- 9 – молибденовый токоподвод;
- 10 – рабочий электрод из стеклоуглерода;
- 11 – кварцевая пробирка с пришлифованной крышкой;
- 12 – тигель из оксида бериллия;
- 13 – тигель с расплавом хлорида щелочного металла;
- 14 – исследуемая солевая система;
- 15 – асбестовая диафрагма.

Рисунок 2 – Схема экспериментальной ячейки для потенциометрических измерений

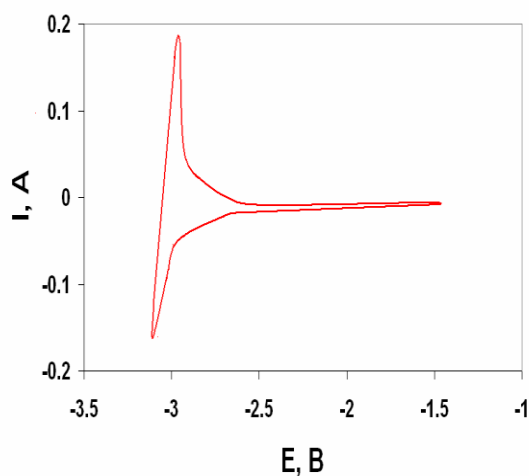
**Вторая глава** посвящена изучению электрохимического поведения ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  на инертных электродах в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Особое внимание уделено механизму электродных процессов. На рис. 3 представлена типичная вольтамперограмма растворителя. Она имеет широкое электрохимическое окно, которое лимитируется восстановлением ионов щелочных металлов соли-растворителя и окислением ионов хлора до газообразного состояния. Совпадение катодной и анодной ветви вольтамперограммы свидетельствует об отсутствии примесей в фоновом электролите.

При введении в фоновый электролит трихлорида неодима или тулия (рис. 5) на циклических вольтамперограммах (ЦВА) фиксируются два катодных пика тока и соответствующие им два анодных пика тока относительно хлорного электрода сравнения. Потенциостатический электролиз при потенциалах первого катодного пика тока не приводил к образованию твердой фазы на поверхности электрода,

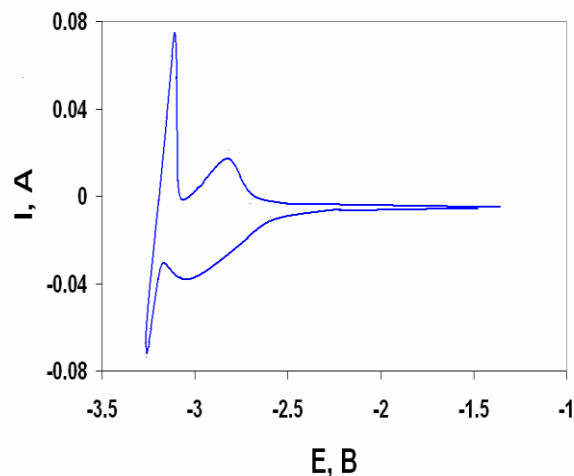


**Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма фонового расплава 3LiCl-2KCl при температуре 723 К и скорости сканирования 0,1 В/с**

а рабочий электрод не претерпевал каких-либо визуальных изменений, в то время как поляризация рабочего электрода при потенциалах второго катодного пика тока приводила к появлению плато на зависимости  $E-t$ , что свидетельствовало об образовании твердой фазы на поверхности катода. Рентгенофазовый анализ (РФА) катодного осадка показал наличие металлического неодима (тулия) на поверхности молибденового катода.



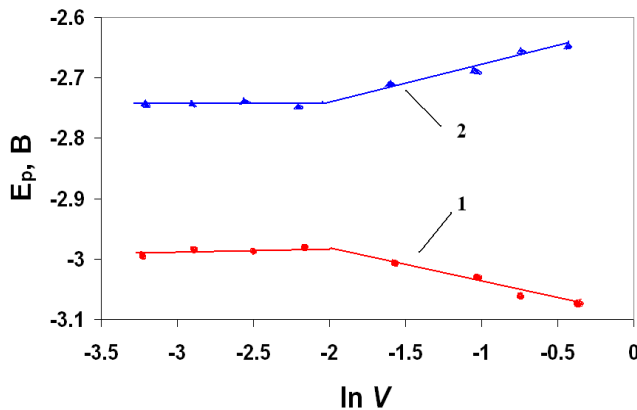
**Рисунок 4 – Циклическая вольтамперограмма расплава LiCl-KCl-CsCl-NdCl<sub>3</sub> ( $m(\text{NdCl}_3) = 0,12$  моль/кг), полученная при температуре 773 К на Мо электроде при скорости сканирования 0,2 В/с**



**Рисунок 5 – Циклическая вольтамперограмма расплава NaCl-2CsCl-TmCl<sub>3</sub> ( $m(\text{TmCl}_3) = 9,83 \cdot 10^{-3}$  моль/кг), полученная при температуре 823 К на Мо электроде при скорости сканирования 0,2 В/с**

Установлено, что для первой стадии процесса зависимость катодного и анодного потенциалов пика тока от логарифма скорости сканирования ( $v$ ) обратима для неодима и частично обратима ( $v < 0,1$  В/с) для тулия (рис. 6). Вторая стадия процесса – необратима как для неодима, так и для тулия.

Методами линейной и квадратно-волновой вольтамперометрии рассчитано число электронов ( $n$ ) электродной реакции первой стадии процесса восстановления ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ . Найдено, что в пределах ошибки эксперимента  $n$  равно единице.



**Рисунок 6 – Зависимости потенциала катодного (1) и анодного (2) пиков для процесса перезаряда от скорости сканирования в расплаве  $\text{NaCl-2CsCl-TmCl}_3$  ( $m(\text{TmCl}_3) = 9,83 \cdot 10^{-2}$  моль/кг), полученные при 823 К на Мо рабочем электроде**

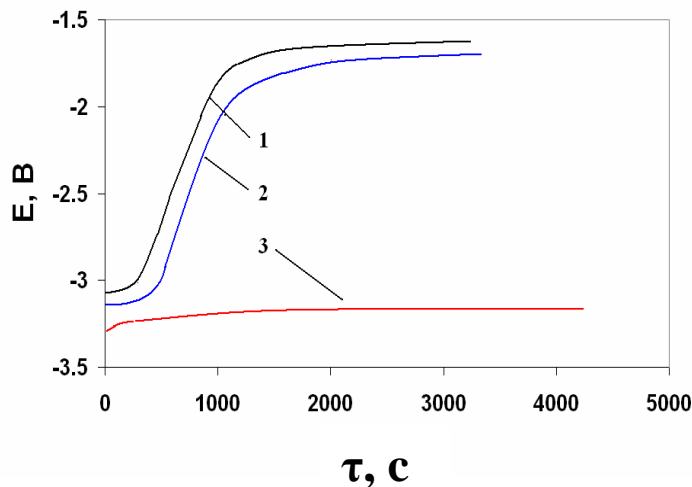
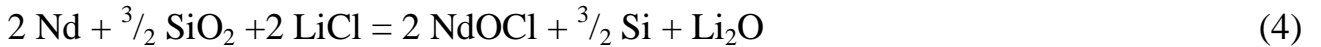
На основе стандартных диагностических критериев и теории циклической вольтамперометрии электродные процессы восстановления ионов  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) до  $\text{Nd}^{2+}$  ( $\text{Tm}^{2+}$ ) являются обратимыми для неодима (частично обратимыми для тулия) и контролируются массопереносом. Процессы электрохимического выделения металлов необратимы и контролируются скоростью переноса заряда. Катодные реакции протекают по следующей схеме:



Изучена стабильность образующихся дихлоридов неодима (тулия) в расплавленных хлоридах щелочных металлов. На рис. 7 представлены результаты исследований устойчивости ионов неодима(II) в расплавах  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  и  $\text{CsCl}$ .

При высоких температурах (кривые 1, 2) зависимости потенциала  $E_{\text{Nd(III)/Nd(II)}}$  при заданном отношении концентраций  $[\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}]$  смещаются в сторону более электроположительных значений из-за протекания реакций (3) и (4) ( $\Delta G_3 = -59,9$

кДж/моль,  $\Delta G_4 = -348,4$  кДж/моль) и достигают величин стационарного потенциала рабочего электрода за очень короткий промежуток времени при высоких температурах. При низких температурах (кривая 3) реакция диспропорционирования не протекает ( $\Delta G_3 = 22,3$  кДж/моль).



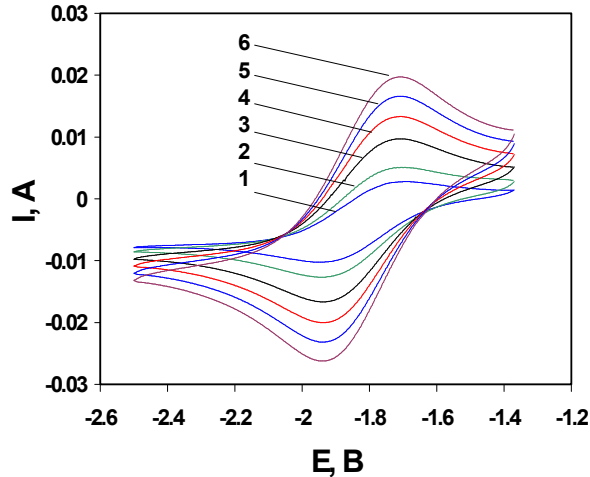
**Рисунок 7 – Равновесные потенциалы  $E_{\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}}$  при разных отношениях концентраций  $[\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}]$  в расплавленных LiCl-KCl-CsCl (1, 3) и CsCl (2) в зависимости от температуры:**  
 1 –  $T = 943$  К,  $\ln[\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}] = 2,344$  ;  
 2 –  $T = 943$  К,  $\ln[\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}] = 1,098$  ;  
 3 –  $T = 558$  К,  $\ln[\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}] = 1,098$

При введении в расплав трихлорида иттербия на ЦВА (рис. 8) наблюдается появление одного катодного и одного анодного пика тока в исследуемом электрохимическом окне. Потенциостатический электролиз при потенциалах катодного пика тока не приводил к образованию твердой фазы на поверхности электрода, а сам рабочий электрод не претерпевал каких-либо визуальных изменений. Аналогичные результаты были зафиксированы во всех исследованных расплавленных хлоридах щелочных металлов.

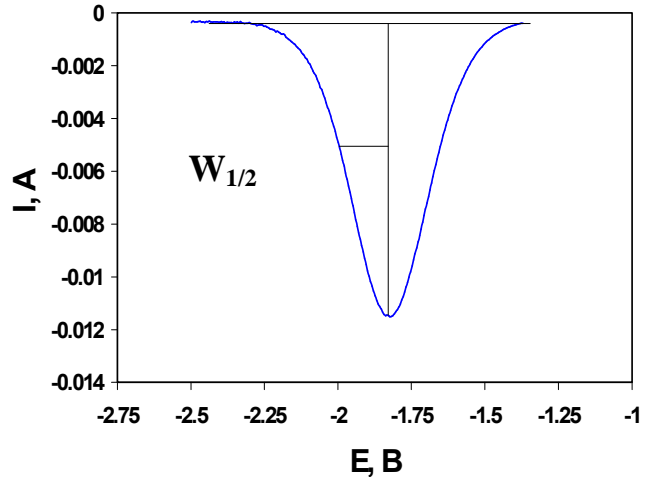
Использование метода квадратно-волновой вольтамперометрии (рис. 9) для расчета  $n$  по уравнению (5) реакции катодного восстановления ионов  $\text{Yb}^{3+}$  показало, что процесс протекает в одну стадию и является одноэлектронным.

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (5)$$

На основе диагностических критериев и теории ЦВА электродный процесс восстановления ионов  $\text{Yb}^{3+}$  до металла можно представить следующей схемой:



**Рисунок 8 – Циклические вольтамперограммы для процесса перезаряда ионов иттербия в расплаве CsCl-YbCl<sub>3</sub> ( $m(\text{YbCl}_3) = 3,70 \cdot 10^{-2}$  моль/кг), полученные при 973 К на W электроде при  $v$ , В/с: 1 – 0,06; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5**



**Рисунок 9 – Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава LiCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> ( $m(\text{YbCl}_3) = 9,41 \cdot 10^{-2}$  моль/кг), полученная при температуре 723 К и частоте 12 Гц на W электроде**

Установлено, что дихлориды тулия и иттербия не принимают участия в реакции диспропорционирования во всем исследуемом интервале температур.

Коэффициенты диффузии ( $D$ ) ионов  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  в расплавленных хлоридах щелочных металлов разного катионного состава рассчитывали по уравнению Рендлса-Шевчика (9) для случая обратимого процесса, используя результаты ЦВА:

$$I_p = 0,446(nF)^{3/2} C_o S \left( \frac{Dv}{RT} \right)^{1/2} \quad (9)$$

В табл. 1 представлены результаты расчета коэффициентов диффузии ионов  $[\text{YbCl}_6]^{3-}$  в электролитах разного состава. Во всех исследуемых системах коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением эффективного радиуса катионов соли-растворителя и с понижением температуры. Это можно объяснить

увеличением прочности комплексных группировок  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  в ряду от  $\text{LiCl}$  к  $\text{CsCl}$  и уменьшением вклада перескокового механизма в общий процесс диффузии.

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии ионов  $[\text{YbCl}_6]^{3-}$  и энергия активации процесса диффузии в расплавленных хлоридах щелочных металлов при разных температурах

Соль-растворитель	T, К	$D \cdot 10^5$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$-E_A$ , кДж/моль
$\text{LiCl-KCl}$ (ЦВА)	723	$1,0 \pm 0,1$	38,3
	848	$2,7 \pm 0,1$	
	973	$5,4 \pm 0,1$	
$\text{NaCl-KCl}$ (ЦВА)	973	$2,8 \pm 0,2$	45,4
	1023	$3,2 \pm 0,2$	
	1073	$4,1 \pm 0,2$	
$\text{NaCl-KCl-CsCl}$ (ЦВА)	793	$0,3 \pm 0,1$	51,3
	873	$0,7 \pm 0,1$	
	973	$1,4 \pm 0,1$	
$\text{NaCl-KCl-CsCl}$ (Полуинтегральная вольтамперометрия)	793	$0,4 \pm 0,1$	50,1
	873	$0,7 \pm 0,1$	
	973	$1,5 \pm 0,1$	
$\text{CsCl}$ (ЦВА)	973	$0,9 \pm 0,1$	54,4
	1023	$1,2 \pm 0,1$	
	1073	$1,7 \pm 0,1$	
$\text{CsCl}$ (Полуинтегральная вольтамперометрия)	973	$0,9 \pm 0,1$	54,4
	1023	$1,3 \pm 0,1$	
	1073	$1,7 \pm 0,1$	
$\text{CsCl}$ (Моделирование методами GPES)	973	$0,9 \pm 0,1$	54,3
	1023	$1,2 \pm 0,1$	
	1073	$1,6 \pm 0,1$	

Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $[\text{YbCl}_6]^{3-}$  от обратной температуры и ионного потенциала катионов соли-растворителя описывается уравнением (10) и графически представлена на рис. 10.

$$\lg D_{[\text{YbCl}_6]^{3-}} = -2,38 - \frac{3596}{T} + \frac{\left(0,0071 + \frac{158}{T}\right)}{r} \pm 0,02 \quad (10)$$



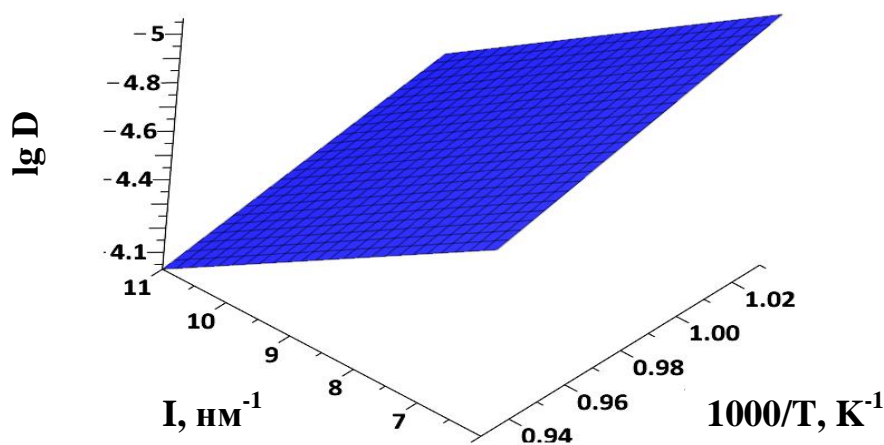


Рисунок 10 – Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $[YbCl_6]^{3-}$  от обратной температуры и ионного потенциала катионов соли-растворителя в расплавленных хлоридах щелочных металлов

Условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы лантаноидов ( $E_{Ln(III)/Ln(II)}^*$ ) рассчитывали по уравнениям (11-13), используя данные циклической вольтамперометрии:

$$E_{Ln(III)/Ln(II)}^* = E_P^C + 1,11 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{D_{Ln(II)}}{D_{Ln(III)}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$E_{Ln(III)/Ln(II)}^* = E_P^A - 1,11 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{D_{Ln(II)}}{D_{Ln(III)}} \right)^{1/2} \quad (12)$$

$$E_{Ln(III)/Ln(II)}^* = \frac{(E_P^C + E_P^A)}{2} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{D_{Ln(II)}}{D_{Ln(III)}} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Температурные зависимости  $E_{Yb(III)/Yb(II)}^*$  описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(1,915 \pm 0,005) + (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} T, B \quad (Li-K)Cl_{\text{ЭВТ}} \quad [723-973 K] \quad (14)$$

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(2,031 \pm 0,005) + (3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} T, B \quad (Na-K)Cl_{\text{ЭКВ}} \quad [973-1075 K] \quad (15)$$

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(2,192 \pm 0,016) + (4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} T, B \quad (Na-K-Cs)Cl_{\text{ЭВТ}} \quad [723-1073 K] \quad (16)$$

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(2,262 \pm 0,004) + (4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} T, B \quad CsCl \quad [973-1079 K] \quad (17)$$

Полученные результаты хорошо согласуются с современными представлениями о влиянии эффективного радиуса катионов соли-растворителя на окислительно-восстановительные потенциалы многих солевых систем, которые содержат многозарядные катионы. При этом наблюдается линейная зависимость  $E^*_{Yb(III)/Yb(II)}$  от ионного потенциала катионов соли-растворителя в пределах погрешности экспериментальных определений.

Зависимость  $E^*_{Yb(III)/Yb(II)}$  от радиуса катионов соли-растворителя при 973 К описывается эмпирическим уравнением:

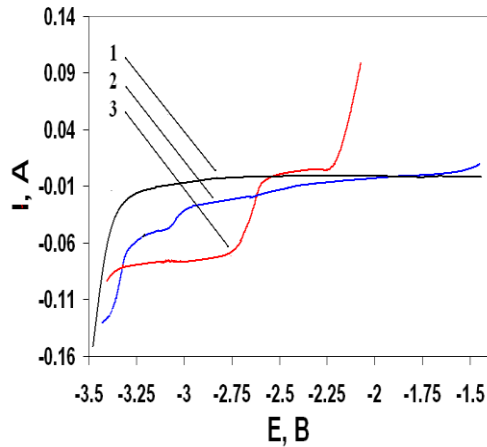
$$E^*_{Yb(III)/Yb(II)} = -(2,289 \pm 0,005) + (0,073 \pm 0,004)/r_{M^+} \pm 0,003 \text{ В} \quad (18)$$

Используя уравнение (18) можно оценить значения  $E^*_{Yb(III)/Yb(II)}$  для неисследованных систем.

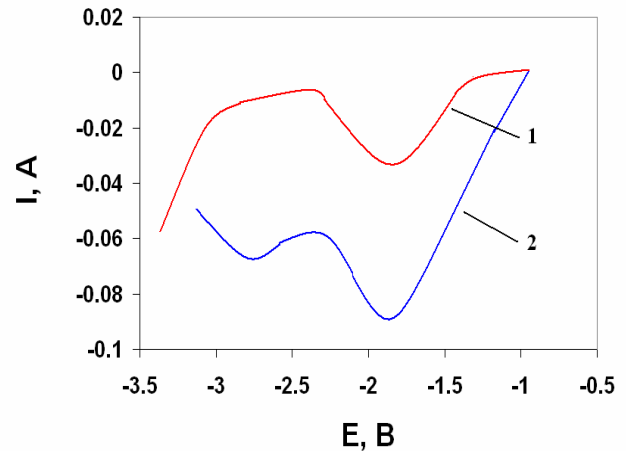
**В третьей главе** приведены результаты исследования электрохимического поведения ионов  $Tm^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  на активном алюминиевом электроде в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Согласно фазовым диаграммам в равновесных условиях в системе Al-Tm образуется пять интерметаллических соединений:  $Al_3Tm$ ,  $Al_2Tm$ ,  $AlTm$ ,  $Al_2Tm_3$ ,  $AlTm_2$ , а в системе Al-Yb – два:  $Al_3Yb$ ,  $Al_2Yb$ .

На рис. 11 и 12 представлены линейные вольтамперограммы катодного восстановления ионов  $Tm^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  на инертном и активном электродах. Замена инертного Мо (W) электрода на активный Al приводит к смене механизма катодного восстановления ионов  $Tm^{3+}$  ( $Yb^{3+}$ ) во всех изученных расплавах (рис. 11, кривые 2, 3; рис. 12, кривые 1, 2), при этом процесс восстановления ионов  $Tm^{3+}$  протекает в одну стадию, а ионов  $Yb^{3+}$  – в две. Для определения механизма исследуемых процессов был использован метод потенциостатического электролиза при потенциалах пика тока восстановления ионов  $Tm^{3+}$  ( $Yb^{3+}$ ). Методом РФА было установлено, что при электролизе тулийсодержащего электролита при потенциале  $-2,6$  В (рис. 11, кривая 3) на поверхности рабочего электрода происходит образование смеси интерметаллидов  $Al_3Tm$  и  $Al_2Tm$  (рис. 13). Одна из причин

отсутствия в катодном продукте соединений  $AlTm$ ,  $Al_2Tm_3$  и  $AlTm_2$  связана с проведением экспериментов в неравновесных условиях, поэтому на рабочем электроде происходит образование, в первую очередь, богатых по алюминию соединений, что и было подтверждено результатами рентгенофазового анализа.



**Рисунок 11 – Линейные вольтамперограммы расплавов  $NaCl-2CsCl$  (1) и  $NaCl-2CsCl-TmCl_3$  (2, 3), полученные при 823 К на  $Mo$  (1, 2) и  $Al$  (3) электродах при  $\nu = 0,01$  В/с**



**Рисунок 12 – Линейные вольтамперограммы расплава  $NaCl-KCl-CsCl-YbCl_3$ , полученные при 873 К на  $W$  (1) и  $Al$  (2) электродах при  $\nu = 0,08$  В/с**

В случае исследования иттербийсодержащего электролита (рис. 12, кривая 2) при потенциале  $-1,8$  В на катоде не наблюдается выделения твердой фазы, а при потенциале  $-2,8$  В происходит образование смеси интерметаллидов  $Al_3Yb$  и  $Al_2Yb$ .

Анализ полученных результатов позволил предложить следующий механизм восстановления ионов  $Tm^{3+}$  ( $Yb^{3+}$ ) в хлоридных расплавах на активном алюминиевом электроде. Для ионов  $Tm^{3+}$  процесс протекает в одну стадию с образованием смеси интерметаллидов  $Al_2Tm$  и  $Al_3Tm$  с деполяризацией около  $0,6$  В по реакции (19), а для ионов  $Yb^{3+}$  – по реакциям (6) и (20):



где  $n$  равно 2 и 3.

При выделении иттербия на алюминии вследствие снижения его активности в сплаве величина деполяризации превышает 0,6 В, что позволяет получать металлический иттербий электролизом хлоридных расплавов.

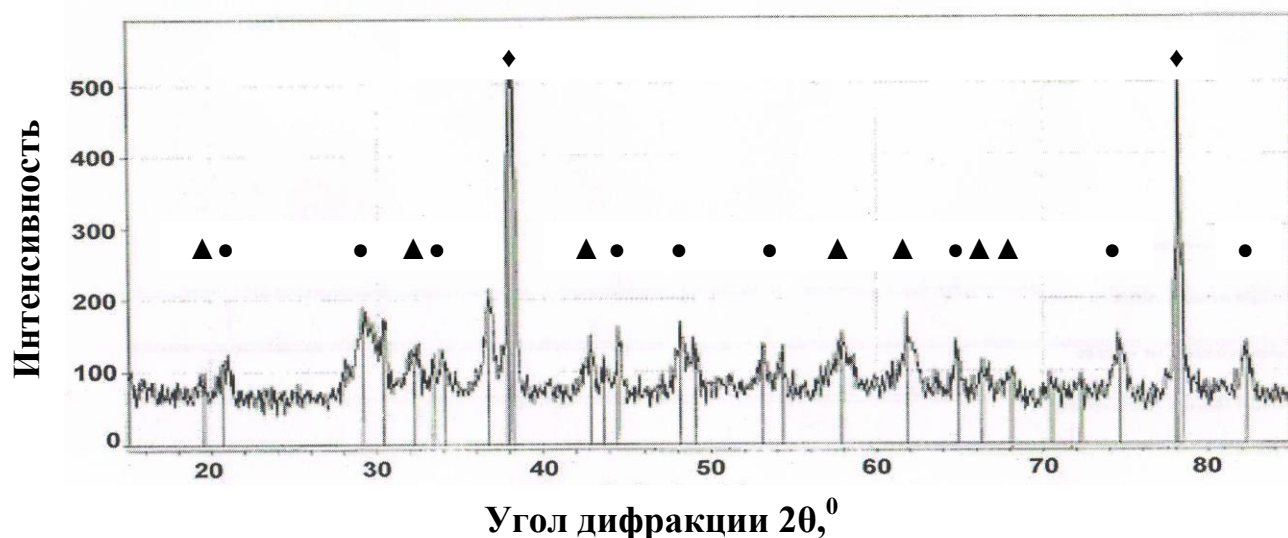
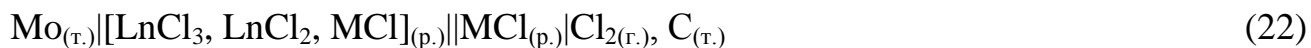


Рисунок 13 – Дифрактограмма катодного осадка, полученного в режиме потенциостатического электролиза при потенциале  $-2,8$  В на активном алюминиевом электроде при температуре 823 К в расплаве  $\text{NaCl-2CsCl-TmCl}_3$ .  
♦ – Al; ● –  $\text{Al}_3\text{Tm}$ ; ▲ –  $\text{Al}_2\text{Tm}$

**Четвертая глава** посвящена потенциометрическому исследованию растворов соединений лантаноидов цериевой подгруппы (Nd, Sm, Eu) в расплавленных хлоридах щелочных металлов и расчету основных термодинамических параметров окислительно-восстановительной реакции:



Измерены электродвижущие силы гальванических элементов



в зависимости от соотношения концентраций три- и дихлорида лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ), катионного состава соли-растворителя и температуры. В измеряемую величину ЭДС наряду с искомой разностью электродных потенциалов входит также термо-ЭДС между молибденовым и угольным токоподводами к электродам ячейки.

Все опытные значения электродвижущих сил приводятся с учетом термо-ЭДС.

Как показали хронопотенциометрические исследования использовать метод электродвижущих сил для изучения реакции  $\text{Nd}^{3+} + \bar{e} = \text{Nd}^{2+}$  возможно только при низких температурах. В связи с этим в качестве растворителя нами была выбрана эвтектическая смесь LiCl-KCl-CsCl с температурой плавления 533 К.

Экспериментальные значения, полученные на индифферентном молибденовом электроде в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl-NdCl<sub>3</sub> при 668 К, показаны на рис. 14. В используемой системе координат окислительно-восстановительный потенциал ( $E_{\text{Nd(III)/Nd(II)}}$ ) линейно зависит от логарифма отношения концентраций трихлорида к дихлориду ( $\ln[\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}]$ ) и описывается уравнением Нернста. Данные, обработанные методом наименьших квадратов, имеют следующий вид:

$$E_{\text{Nd(III)/Nd(II)}} = -(3,291 \pm 0,001) + (0,056 \pm 0,001) \ln([\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}]) \pm 0,001 \text{ В.} \quad (23)$$

Из предлогарифмического коэффициента уравнения (23) определено число электронов, участвующих в электровосстановлении NdCl<sub>3</sub>. Значение  $n$  равно  $1,02 \pm 0,01$  и находится в хорошем согласии с результатами нестационарных методов.

Температурная зависимость условного стандартного редокс-потенциала неодима ( $E_{\text{Nd(III)/Nd(II)}}^*$ ) представлена на рис. 15. В изученном интервале температур она аппроксимируется прямой и описывается эмпирическим уравнением:

$$E_{\text{Nd(III)/Nd(II)}}^* = -(3,855 \pm 0,016) + (8,7 \pm 0,2) \times 10^{-4} T \pm 0,003 \text{ В} \quad [603-723 \text{ К}] \quad (24)$$

Изучение равновесия окислительно-восстановительных реакций можно проводить разными способами. Активность ( $a$  в применении к разбавленным растворам концентрации) ионов лантаноидов разных степеней окисления можно менять, задавая разное парциальное давление хлора над содержащими их хлоридными расплавами. Поэтому существует феноменологическая связь между условными стандартными окислительно-восстановительными потенциалами лантаноидов и парциальным давлением хлора:

$$\frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ln}^{3+}]}{[\text{Ln}^{2+}]} \quad (25)$$

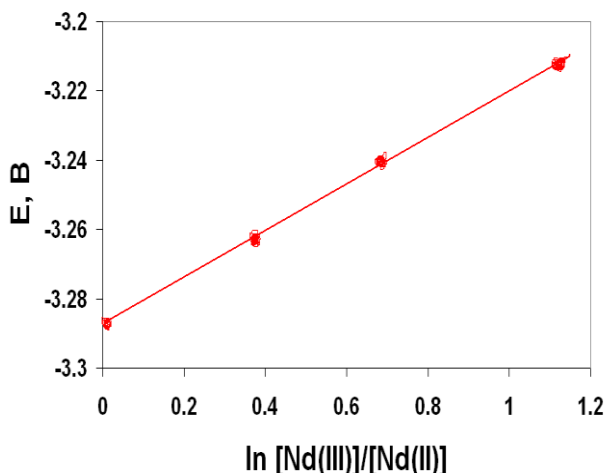


Рисунок 14 – Зависимость окислительно-восстановительного потенциала неодама от логарифма отношения концентраций  $[Nd^{3+}]$  и  $[Nd^{2+}]$  при 668 К в расплавленной эвтектике LiCl-KCl-CsCl. Начальная концентрация  $[Nd^{3+}] = 4,19$  мол. %

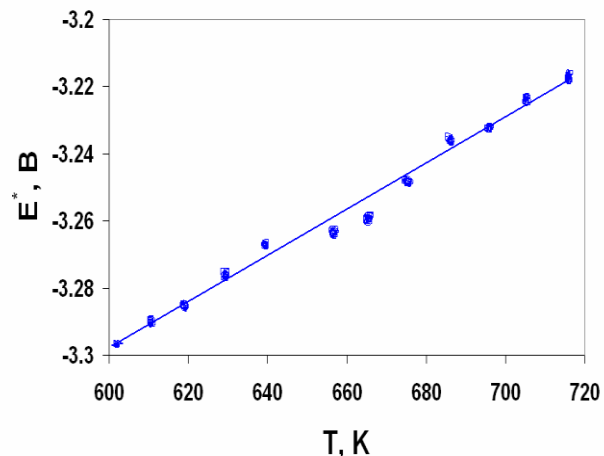


Рисунок 15 – Температурная зависимость условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала  $E^*_{Nd^{3+}/Nd^{2+}}$  в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl. Начальная концентрация  $[Nd^{3+}] = 4,19$  мол. %

Измеренные значения  $E^*_{Nd^{3+}/Nd^{2+}}$  позволяют рассчитать основные термодинамические характеристики окислительно-восстановительной реакции (21). Они представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Условные стандартные значения изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии, коэффициенты активности  $NdCl_3$ , условные константы равновесия реакции (21) и равновесное парциальное давление хлора над расплавленной эвтектической смесью LiCl-KCl-CsCl при разных температурах

Термодинамические характеристики	573 К	623 К	673 К	723 К
$E^*$ , В	- 3,356	- 3,313	- 3,269	- 3,226
$\Delta G^*$ , кДж/моль	- 323,9	- 319,7	- 315,5	- 311,3
$\Delta H^*$ , кДж/моль	- 372,0			
$\Delta S^*$ , Дж/К·моль	- 84,0			
$\gamma_{NdCl_3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
$K^*$	$3,46 \cdot 10^{29}$	$6,54 \cdot 10^{26}$	$3,14 \cdot 10^{24}$	$3,16 \cdot 10^{22}$
$P_{Cl_2}$ , Па	$8,35 \cdot 10^{-60}$	$2,33 \cdot 10^{-54}$	$1,01 \cdot 10^{-49}$	$9,98 \cdot 10^{-46}$

Зависимости окислительно-восстановительных потенциалов самария ( $E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}$ ) и европия ( $E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}$ ) от логарифма отношения концентраций окисленной и восстановленной форм аппроксимируются прямыми линиями и описываются уравнением Нернста. Из предлогарифмических коэффициентов было рассчитано  $n$  электродной реакции (1). Их значения приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Число электронов, принимающих участие в электрохимическом процессе восстановления  $\text{SmCl}_3$  и  $\text{EuCl}_3$  в расплавленных хлоридах

Расплав	$n (\text{Sm}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Sm}^{2+})$	$n (\text{Eu}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Eu}^{2+})$
LiCl	$0,93 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$
NaCl-KCl	$0,90 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,03$
KCl	$0,96 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$
CsCl	$1,01 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,03$

Из этих данных следует, что в изученных расплавах при электрохимическом восстановлении ионов  $\text{Ln}^{3+}$  образуются ионы  $\text{Ln}^{2+}$ . Установлено, что  $\text{SmCl}_2$  и  $\text{EuCl}_2$  не участвуют в реакции диспропорционирования во всем изученном диапазоне температур. Химический анализ застывших солевых плавов, содержащих дихлориды самария (европия), проведенный после опытов, подтверждает результаты измерений. Расхождения между кулонометрическим и аналитическим определениями не превышают 2,5 отн.%. Очевидно, что в исследуемых расплавах в пределах погрешности определений реакция электровосстановления протекает только по схеме (1).

Температурные зависимости условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов самария ( $E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^*$ ) и европия ( $E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^*$ ) описываются эмпирическими уравнениями:

$$E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^* = -(2,173 \pm 0,003) + (59,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В LiCl} \quad [923-1094 \text{ K}] \quad (26)$$

$$E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^* = -(2,698 \pm 0,003) + (76,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В (Na-K)Cl}_{\text{эКВ}} \quad [973-1153 \text{ K}] \quad (27)$$

$$E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^* = -(2,753 \pm 0,006) + (73,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В KCl} \quad [1073-1223 \text{ K}] \quad (28)$$

$$E_{Sm^{3+}/Sm^{2+}}^* = -(2,943 \pm 0,003) + (79,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В CsCl} \quad [973-1173 \text{ К}] \quad (29)$$

$$E_{Eu^{3+}/Eu^{2+}}^* = -(0,761 \pm 0,003) + (37,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В LiCl} \quad [923-1094 \text{ К}] \quad (30)$$

$$E_{Eu^{3+}/Eu^{2+}}^* = -(1,418 \pm 0,001) + (62,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В (Na-K)Cl}_{\text{эКВ}} \quad [973-1153 \text{ К}] \quad (31)$$

$$E_{Eu^{3+}/Eu^{2+}}^* = -(1,556 \pm 0,004) + (66,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В KCl} \quad [1073-1223 \text{ К}] \quad (32)$$

$$E_{Eu^{3+}/Eu^{2+}}^* = -(1,764 \pm 0,003) + (73,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 \text{ В CsCl} \quad [973-1173 \text{ К}] \quad (33)$$

Замена соли-растворителя существенно сказывается на условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалах самария и европия. Этот эффект связан с образованием комплексных ионов  $[LnCl_6]^{3-}$  и  $[LnCl_4]^{2-}$ , вследствие чего меняются коэффициенты активности потенциалопределяющих катионов среды.

Из измеренных значений  $E_{Sm^{3+}/Sm^{2+}}^*$  и  $E_{Eu^{3+}/Eu^{2+}}^*$  рассчитаны основные термодинамические параметры реакции (21), которые представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4 – Термодинамические свойства реакции  $SmCl_{2(ж.)} + \frac{1}{2} Cl_{2(г.)} \Leftrightarrow SmCl_{3(ж.)}$  в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 1073 К

Термодинамические характеристики	LiCl	NaCl-KCl	KCl	CsCl
$E^*$ , В	- 1,536	- 1,880	- 1,996	- 2,087
$\Delta G^*$ , кДж/моль	- 148,2	- 181,5	- 189,8	- 201,3
$\Delta H^*$ , кДж/моль	- 209,7	- 260,3	- 265,6	- 284,0
$\Delta S^*$ , Дж/К·моль	- 57,3	- 73,5	- 70,7	- 77,0
$\gamma_{SmCl_3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
$K^*$	$1,63 \cdot 10^7$	$6,81 \cdot 10^8$	$1,73 \cdot 10^9$	$6,41 \cdot 10^9$
$P_{Cl_2}$ , Па	$3,68 \cdot 10^{-15}$	$2,12 \cdot 10^{-18}$	$3,29 \cdot 10^{-19}$	$2,43 \cdot 10^{-20}$

Зависимости  $E_{Sm^{3+}/Sm^{2+}}^*$  и  $E_{Eu^{3+}/Eu^{2+}}^*$  от ионного потенциала катионов соли-растворителя и температуры описываются уравнениями (34) и (35). Они позволяют оценить значения  $E_{Ln^{3+}/Ln^{2+}}^*$  для тех солевых сред в ряду от LiCl до CsCl (или их смесей), в которых они не были определены экспериментально.



$$E_{Sm(III)/Sm(II)}^* = \left( \frac{-3 \cdot 10^{-5}}{r} + 10^{-3} \right) T + \frac{0,108}{r} - 3,601 \pm 0,006 \quad B \quad (34)$$

$$E_{Eu(III)/Eu(II)}^* = \left( \frac{-5 \cdot 10^{-5}}{r} + 10^{-3} \right) T + \frac{0,139}{r} - 2,576 \pm 0,005 \quad B \quad (35)$$

Таблица 5 – Термодинамические свойства реакции  $\text{EuCl}_{2(\text{ж.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г.})} \Leftrightarrow \text{EuCl}_{3(\text{ж.})}$  в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 1073 К

Термодинамические характеристики	LiCl	NaCl-KCl	KCl	CsCl
$E^*$ , В	-0,359	-0,742	-0,843	-0,981
$\Delta G^*$ , кДж/моль	-34,6	-71,6	-81,4	-94,7
$\Delta H^*$ , кДж/моль	-73,4	-136,8	-150,1	-170,2
$\Delta S^*$ , Дж/К·моль	-36,2	-60,7	-64,1	-70,4
$\gamma_{\text{EuCl}_3}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$K^*$	48,30	$3,07 \cdot 10^3$	$9,13 \cdot 10^3$	$4,06 \cdot 10^4$
$P_{\text{Cl}_2}$ , Па	$4,26 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-8}$	$6,05 \cdot 10^{-10}$

Изменение термодинамических параметров окислительно-восстановительной реакции с увеличением эффективного радиуса катионов соли-растворителя свидетельствует об упрочнении связи Ln—Cl в комплексных группировках  $[\text{LnCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{LnCl}_4]^{2-}$  при переходе от хлорида лития к хлориду цезия. О том, какой из комплексов является более предпочтительным в различных солевых средах и при разных температурах можно судить по условным константам равновесия окислительно-восстановительной реакции (21).

Зависимость  $K^*$  от ионного потенциала катионов соли-растворителя и температуры описывается уравнениями (36) для самария и (37) для европия:

$$\ln K^* = \frac{\left( 40911 - \frac{1137,2}{r} \right)}{T} - \frac{1,213}{r} - 3,947 \pm 0,03 \quad (36)$$

$$\ln K^* = \frac{\left(30072 - \frac{1618,7}{r}\right)}{T} + \frac{0,575}{r} - 12,072 \pm 0,02 \quad (37)$$

На рис. 16 и 17 представлены объемные матрицы  $E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^*$  и  $E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^*$  в зависимости от температуры и ионного потенциала катионов соли-растворителя.

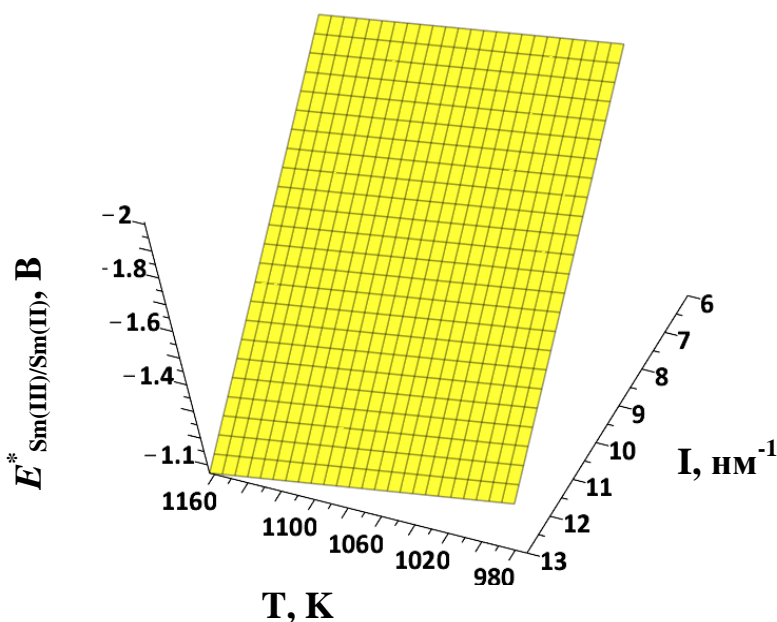


Рисунок 16 – Зависимость условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала самария от температуры и ионного потенциала катионов соли-растворителя

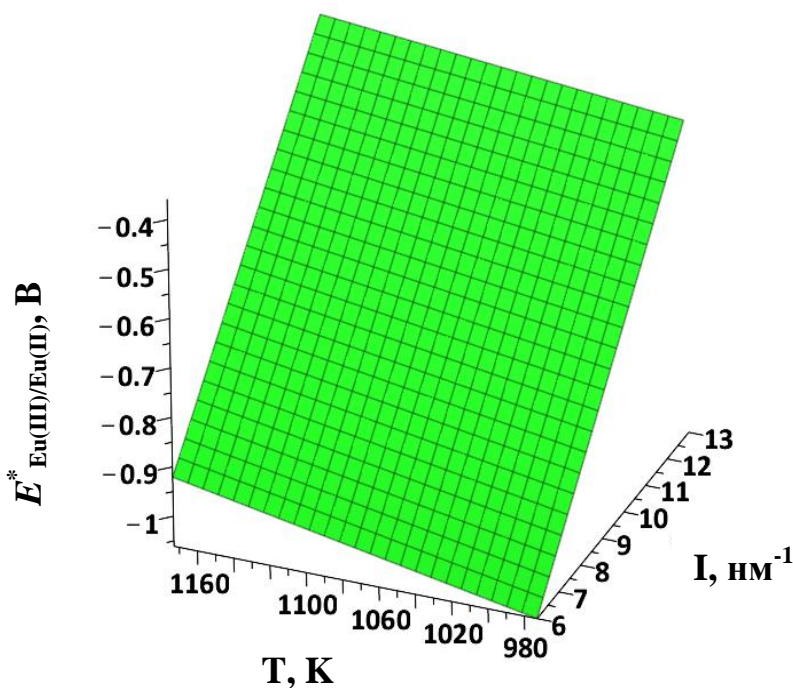
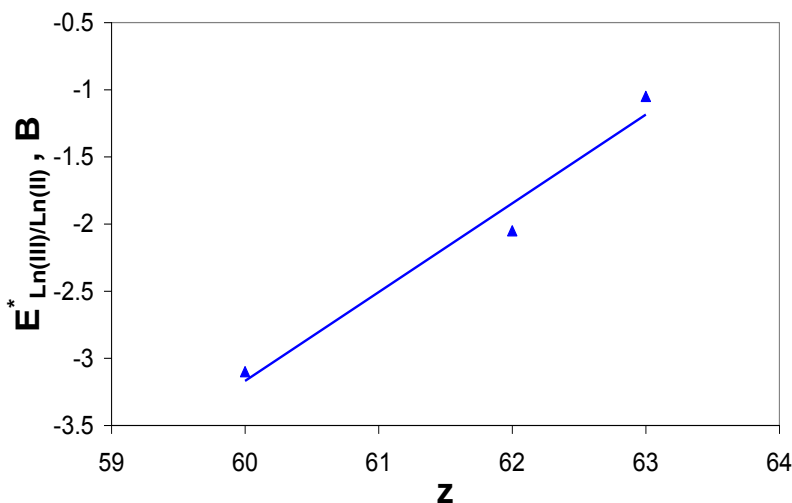


Рисунок 17 – Зависимость условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала европия от температуры и ионного потенциала катионов соли-растворителя

Полученные данные свидетельствуют о том, что с понижением температуры и увеличением эффективного радиуса катионов соли-растворителя  $E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^*$  и

$E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^*$  смещаются в сторону более электроотрицательных значений.

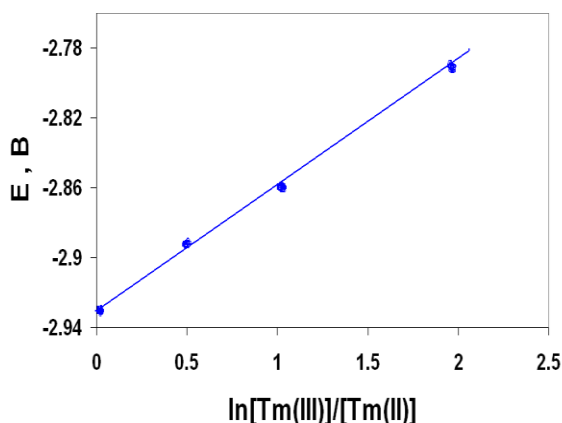
В целом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод о влиянии природы лантаноидов, входящих в состав цериевой подгруппы, на электрохимические и термодинамические свойства. Так, условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы элементов цериевой подгруппы линейно зависят от порядкового номера ( $z$ ) в Периодической системе (рис. 18), при этом с возрастанием порядкового номера химического элемента значения  $E_{\text{Ln(III)/Ln(II)}}^*$  сдвигаются в электроположительную область.



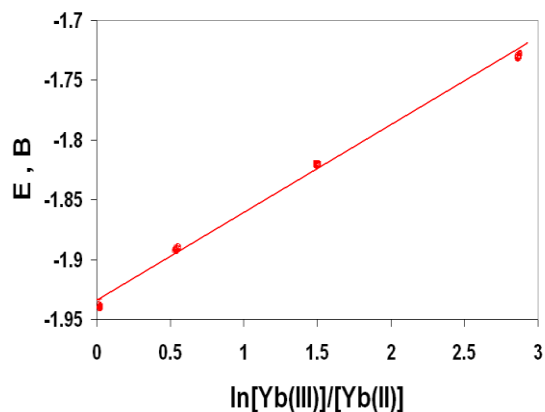
**Рисунок 18 – Зависимость условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов лантаноидов цериевой подгруппы  $E_{\text{Ln(III)/Ln(II)}}^*$  от порядкового номера в расплавленном CsCl при температуре 943 К**

В пятой главе исследованы свойства растворов соединений лантаноидов иттриевой подгруппы (Tm и Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов потенциометрическим методом и рассчитаны основные термодинамические характеристики окислительно-восстановительной реакции (21).

Зависимости окислительно-восстановительных потенциалов тулия ( $E_{\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}}$ ) и иттербия ( $E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}$ ) от логарифма отношения концентраций их ионов разных степеней окисления приведены на рис. 19 и 20. Они аппроксимируются прямыми линиями и описываются уравнением Нернста. Из предлогарифмических коэффициентов было рассчитано  $n$  для процесса восстановления ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  по реакции (1) в разных растворителях. Эти результаты сведены в табл. 6.



**Рисунок 19** – Зависимость окислительно-восстановительного потенциала тулия от отношения концентраций ионов  $[Tm^{3+}]$  и  $[Tm^{2+}]$  при температуре 833 К в эвтектическом расплаве NaCl-2CsCl



**Рисунок 20** – Зависимость окислительно-восстановительного потенциала иттербия от логарифма отношения концентраций ионов  $[Yb^{3+}]$  и  $[Yb^{2+}]$  при температуре 823 К в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl

Таблица 6 – Число электронов, принимающих участие в электрохимическом процессе восстановления ионов  $Tm^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в расплавленных хлоридах

Расплав	$n (Tm^{3+} + e \Leftrightarrow Tm^{2+})$	$n (Yb^{3+} + e \Leftrightarrow Yb^{2+})$
NaCl-KCl <sub>эКВ.</sub>	$1,01 \pm 0,03$	–
NaCl-KCl-CsCl <sub>эВТ.</sub>	$0,99 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$
NaCl-2CsCl <sub>эВТ.</sub>	$0,98 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,01$
CsCl	$1,01 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,01$

Из приведенных данных следует, что в изученных расплавах при электрохимическом восстановлении ионов  $Ln^{3+}$  образуются только ионы  $Ln^{2+}$ .

Экспериментально определены температурные зависимости условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов тулия ( $E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^*$ ) и иттербия ( $E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^*$ ). Они описываются эмпирическими уравнениями:

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -(3,523 \pm 0,004) + (102,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} T \pm 0,006 V \quad (Na-K)Cl_{ЭКВ} \quad [973-1073 K] \quad (38)$$

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -(3,742 \pm 0,006) + (105,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} T \pm 0,003 V \quad (Na-K-Cs)Cl_{эВТ} \quad [823-973K] \quad (39)$$

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -(3,763 \pm 0,013) + (106,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-5} T \pm 0,002 V \quad (Na-Cs)Cl_{эВТ} \quad [833-983K] \quad (40)$$

$$E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^* = -(4,030 \pm 0,030) + (124,0 \pm 2,7) \cdot 10^{-5} T \pm 0,005 B \quad CsCl \quad [973-1123 K] \quad (41)$$

$$E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^* = -(2,580 \pm 0,013) + (80,6 \pm 1,5) \cdot 10^{-5} T \pm 0,003 B \quad (Na-K-Cs)Cl_{эвт} \quad [823-973K] \quad (42)$$

$$E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^* = -(2,576 \pm 0,016) + (78,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} T \pm 0,002 B \quad (Na-Cs)Cl_{эвт} \quad [823-973K] \quad (43)$$

$$E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^* = -(2,464 \pm 0,008) + (65,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} T \pm 0,001 B \quad CsCl \quad [973-1123 K] \quad (44)$$

В ряду от LiCl к CsCl эффективный радиус катиона соли-растворителя увеличивается, а поляризующая способность катионов щелочных металлов к анионам хлора уменьшается, что приводит к смещению условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в сторону более электроотрицательных значений из-за упрочнения комплексных группировок  $[LnCl_6]^{3-}$  и  $[LnCl_4]^{2-}$ , т.е. взаимодействие катионов  $Li^+$  (с малым ионным радиусом) с анионами  $Cl^-$  в расплаве LiCl протекает гораздо сильнее, чем катионов  $Cs^+$  (с бóльшим ионным радиусом) с анионами  $Cl^-$  в расплаве CsCl.

В табл. 7 и 8 представлены рассчитанные термодинамические характеристики окислительно-восстановительных реакций (21) для тулия и иттербия.

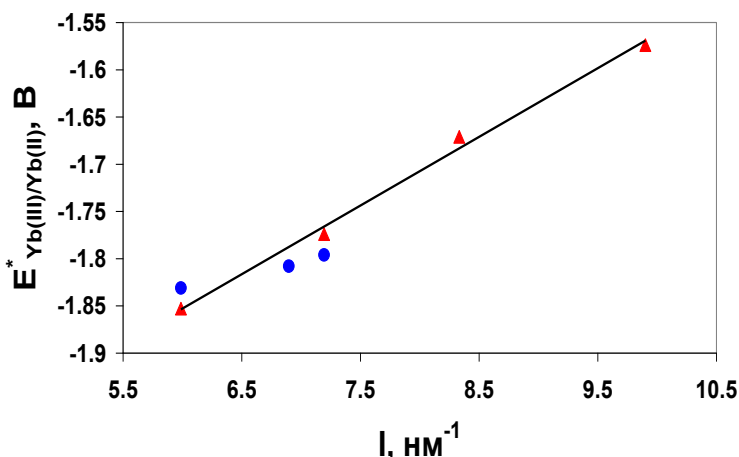
Таблица 7 – Термодинамические данные реакции  $TmCl_{2(ж.)} + \frac{1}{2} Cl_{2(г.)} \Leftrightarrow TmCl_{3(ж.)}$  в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 973 К

Термодинамические характеристики	NaCl-KCl	NaCl-KCl-CsCl	NaCl-2CsCl	CsCl
$E^*$ , В	- 2,529	- 2,721	- 2,733	- 2,822
$\Delta G^*$ , кДж/моль	- 244,1	- 262,6	- 263,6	- 272,3
$\Delta H^*$ , кДж/моль	- 340,0	- 362,6	- 364,2	- 388,8
$\Delta S^*$ , Дж/К моль	- 98,5	- 94,5	- 102,3	- 119,7
$K^*$	$7,76 \cdot 10^{14}$	$1,31 \cdot 10^{14}$	$1,44 \cdot 10^{14}$	$4,40 \cdot 10^{14}$
$P_{Cl_2}$ , Па	$6,11 \cdot 10^{-27}$	$5,86 \cdot 10^{-29}$	$3,50 \cdot 10^{-29}$	$5,61 \cdot 10^{-30}$

Условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы иттербия при 973 К, рассчитанные из данных ЦВА и ЭДС, изменяются линейно в зависимости

от ионного потенциала катионов соли-растворителя в пределах погрешности экспериментальных измерений (рис. 21) и описываются уравнением:

$$E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^* = -(2,272 \pm 0,082) + (0,070 \pm 0,016)/r_M^+ \pm 0,019 \text{ В.} \quad (45)$$



**Рисунок 21 – Зависимость условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов иттербия от ионного потенциала катионов соли-растворителя при 973 К в расплавленных хлоридах щелочных металлов:**  
 ▲ – данные, полученные методом ЦВА;  
 ● – данные, полученные методом ЭДС

Таблица 8 – Термодинамические данные реакции  $YbCl_{2(ж.)} + \frac{1}{2} Cl_{2(г.)} \Leftrightarrow YbCl_{3(ж.)}$  в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 973 К

Термодинамические характеристики	NaCl-KCl-CsCl	NaCl-2CsCl	CsCl
$E^*$ , В	-1,796	-1,815	-1,832
$\Delta G^*$ , кДж/моль	-173,3	-175,1	-176,5
$\Delta H^*$ , кДж/моль	-249,0	-248,6	-237,8
$\Delta S^*$ , Дж/К моль	-77,8	-75,3	-62,7
$\gamma_{YbCl_3}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$K^*$	$2,08 \cdot 10^9$	$2,36 \cdot 10^9$	$3,09 \cdot 10^9$
$P_{Cl_2}$ , Па	$2,31 \cdot 10^{-19}$	$1,75 \cdot 10^{-19}$	$1,16 \cdot 10^{-19}$

На рис. 22 и 23 представлены трехмерные диаграммы  $E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^*$  и  $E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^*$  в зависимости от ионного потенциала катионов соли-растворителя и температуры, которые описываются эмпирическими уравнениями (46) и (47):

$$E_{Tm(III)/Tm(II)}^* = \left( \frac{-1 \cdot 10^{-4}}{r} + 1,8 \cdot 10^{-3} \right) T + \frac{0,21}{r} - 5,270 \pm 0,006 \text{ В} \quad (46)$$

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = \left( \frac{-4 \cdot 10^{-5} T + 0,106}{r} \right) + 8 \cdot 10^{-4} T - 3,019 \pm 0,005 \quad B \quad (47)$$

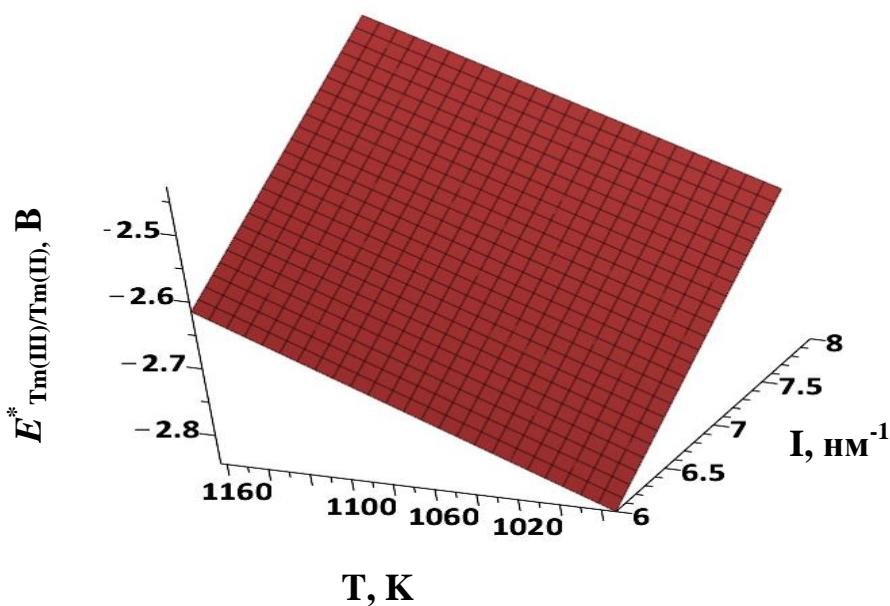


Рисунок 22 –  
Зависимость условных  
стандартных  
окислительно-  
восстановительных  
потенциалов тулия от  
температуры и  
ионного потенциала  
катионов соли-  
растворителя

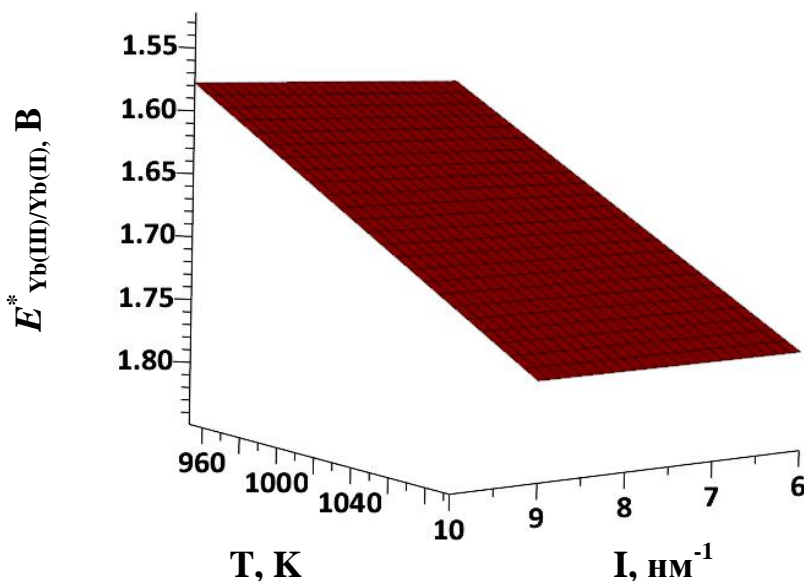


Рисунок 23 –  
Зависимость условных  
стандартных  
окислительно-  
восстановительных  
потенциалов иттербия  
от температуры и  
ионного потенциала  
катионов соли-  
растворителя

Используя уравнения поверхностей легко рассчитать значения  $E_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^*$  и  $E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}^*$  в неизученных хлоридных расплавах при различных температурах.

Зависимости  $K^*$  реакции (21) представлены в виде уравнений (48) для тулия и (49) для иттербия:

$$\ln K^* = \frac{\left(50419 + \frac{725,7}{r}\right)}{T} + \frac{0,989}{r} - 20,127 \pm 0,03 \quad (48)$$

$$\ln K^* = \frac{\left(16957 + \frac{1929,6}{r}\right)}{T} - \frac{2,314}{r} + 6,429 \pm 0,02 \quad (49)$$

**В шестой главе** предложена математическая интерпретация электрохимических и термодинамических свойств растворов соединений лантаноидов в хлоридных расплавах с использованием универсального пакета программ Maple 17.

При составлении и описании модели, заложенной в программное обеспечение Maple 17, основной задачей являлась интерполяция выбранной функции с известными значениями в диапазоне изменения параметров. Эти значения, как правило, находятся в результате эксперимента или в результате вычислений.

Обобщены изученные электрохимические и термодинамические свойства растворов соединений самария, европия, тулия и иттербия в хлоридных расплавах разного катионного состава в широком интервале температур. Полученные результаты приведены в виде уравнений (10, 34-37, 46-49) и рисунков (10, 16, 17, 22-24). Уравнения поверхностей позволяют оценить значения  $D$ ,  $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^*$  и  $K^*$  для тех солевых сред в ряду LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl (или их смесей), в которых они не были определены экспериментально.

Интересно проследить влияние природы лантаноидов на изменение основных термодинамических характеристик окислительно-восстановительной реакции (21) с целью установления общих закономерностей. В табл. 9 представлены термодинамические данные реакции  $\text{LnCl}_{2(\text{ж.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г.})} \Leftrightarrow \text{LnCl}_{3(\text{ж.})}$  в расплаве CsCl.

На рис. 24 показаны построенные зависимости условных констант равновесия окислительно-восстановительной реакции (21) для элементов цериевой (Sm, Eu) и иттриевой (Tm, Yb) подгрупп от обратной температуры и порядкового номера лантаноида в Периодической системе химических элементов.

Конфигурация валентных электронов лантаноидов может быть выражена общей



формулой  $4f^{2-14}5d^{0-1}6s^2$ . По правилу Хунда у элементов цериевой подгруппы 4f-орбитали заполняются сначала по одному электрону каждая, а у элементов иттриевой подгруппы к ним добавляется по второму электрону. Периодический характер заполнения 4f-орбиталей электронами предопределяет внутреннюю периодичность свойств лантаноидов, которая следует из экспериментальных данных, представленных на рис. 24 и в табл. 9. Можно предполагать, что весьма вероятно подобная внутренняя периодичность будет наблюдаться и для актинидов.

Таблица 9 – Термодинамические параметры реакции  $\text{LnCl}_{2(\text{ж.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г.})} \rightleftharpoons \text{LnCl}_{3(\text{ж.})}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) в расплаве CsCl при 973 К

Термодинамические характеристики	Цериевая подгруппа		Иттриевая подгруппа	
	Sm	Eu	Tm	Yb
$E^*$ , В	-2,167	-1,054	-2,822	-1,846
$\Delta G^*$ , кДж/моль	-209,1	-101,7	-272,3	-178,2
$\Delta H^*$ , кДж/моль	-284,0	-170,2	-388,8	-258,7
$\Delta S^*$ , Дж/К моль	-77,0	-64,1	-119,7	-82,8
$\gamma_{\text{LnCl}_3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	–	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$K^*$	$1,69 \cdot 10^{11}$	$2,89 \cdot 10^5$	$4,40 \cdot 10^{14}$	$3,80 \cdot 10^9$
$P_{\text{Cl}_2}$ , Па	$3,49 \cdot 10^{-23}$	$1,19 \cdot 10^{-11}$	$7,05 \cdot 10^{-30}$	$6,92 \cdot 10^{-20}$

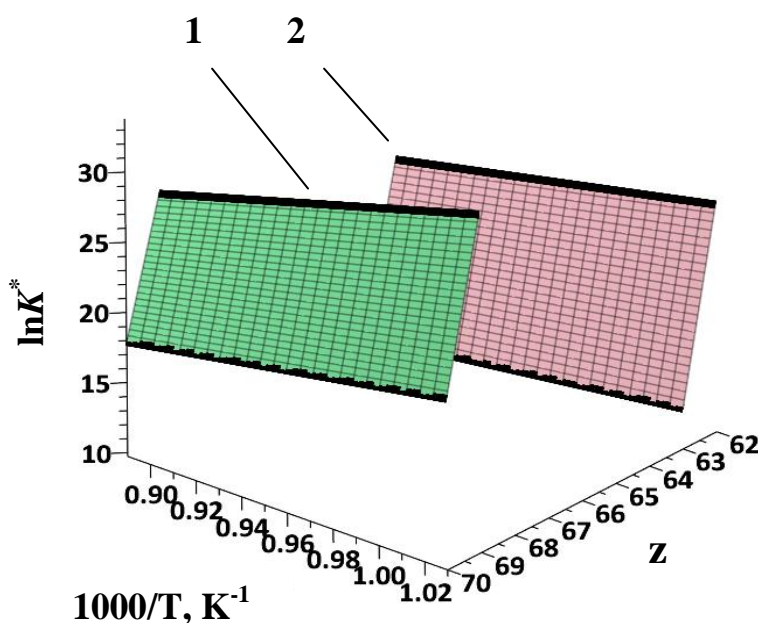


Рисунок 24 – Зависимость условных констант равновесия окислительно-восстановительной реакции  $\text{LnCl}_{2(\text{ж.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г.})} \rightleftharpoons \text{LnCl}_{3(\text{ж.})}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) от обратной температуры и порядкового номера элемента в расплавленном CsCl. 1 – Sm, Eu; 2 – Tm, Yb

Анализ результатов выполненных исследований показывает, что устойчивость растворов дихлоридов лантаноидов в хлоридных расплавах снижается в ряду для цериевой подгруппы  $\text{EuCl}_2 > \text{SmCl}_2 > \text{NdCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2 > \text{TmCl}_2$  для иттриевой подгруппы, а растворов трихлоридов лантаноидов – в ряду  $\text{NdCl}_3 > \text{SmCl}_3 > \text{EuCl}_3$  и  $\text{TmCl}_3 > \text{YbCl}_3$ , соответственно.

## ВЫВОДЫ

1. Выполнено комплексное исследование растворов соединений лантаноидов цериевой и иттриевой подгрупп в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их смесях, позволившее получить новые систематические сведения о закономерностях изменения их электрохимических и термодинамических свойств в зависимости от химического состава солевой среды и температуры. Полученные результаты составляют научную основу перспективных пироэлектрохимических способов регенерации отработавшего ядерного топлива и переработки техногенного редкоземельного сырья.
2. Впервые исследованы реакции электрохимического восстановления ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  до металла на инертных и сплавообразующих электродах в расплавленных хлоридах щелочных металлов разного катионного состава в широком интервале температур. На основе стандартных диагностических критериев и теории циклической вольтамперометрии установлен механизм катодной реакции на инертных электродах, протекающей в две стадии: первая стадия связана с образованием растворимых двухзарядных ионов  $\text{Ln}^{2+}$ , а вторая – с выделением металлического Nd и Tm. Электроосаждение металлического Yb возможно только на активных электродах вследствие снижения его активности в сплаве. Это позволяет получать иттербий в виде интерметаллических соединений разного состава  $\text{Al}_x\text{Yb}_y$  электролизом расплавленных солей.
3. Изучена устойчивость растворов  $\text{LnCl}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ), входящих в состав комплексов  $[\text{LnCl}_4]^{2-}$  в хлоридных расплавах. Их стабильность

снижается в ряду  $\text{EuCl}_2 > \text{YbCl}_2 > \text{SmCl}_2 > \text{TmCl}_2 > \text{NdCl}_2$ . Установлено, что  $\text{NdCl}_2$  при высоких температурах ( $> 798 \text{ K}$ ) диспропорционирует на  $\text{Nd}$  и  $\text{NdCl}_3$  в отличие от других дихлоридов.

4. Впервые рассчитаны зависимости коэффициентов диффузии ионов  $[\text{YbCl}_6]^{3-}$  от ионного потенциала катионов соли-растворителя и температуры. Возрастание коэффициентов диффузии с увеличением поляризующей силы катионов соли-растворителя и температуры связано с повышением доли перескокового механизма в общем процессе диффузии.
5. Впервые стационарными и нестационарными электрохимическими методами получены систематизированные и согласующиеся между собой данные по зависимостям условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $\text{Ln(III)/Ln(II)}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Tm, Yb}$ ) от ионного потенциала катионов соли-растворителя, температуры и положения элемента в Периодической системе. Устойчивость растворов трихлоридов лантаноидов в солевых расплавах снижается в ряду  $\text{NdCl}_3 > \text{TmCl}_3 > \text{SmCl}_3 > \text{YbCl}_3 > \text{EuCl}_3$ . Интерпретация результатов проведена с позиции теории комплексообразования.
6. Впервые установлена внутренняя периодичность изменения электрохимических и термодинамических свойств растворов соединений лантаноидов в расплавленных хлоридах щелочных металлов, которая предопределена характером заполнения 4f-орбиталей электронами.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

**Статьи:**

1. **Новоселова А.В.**, Шишкин В.Ю., Хохлов В.А. Окислительно-восстановительные потенциалы  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // *Расплавы*. – 1999. – № 6. – С. 34-41.
2. **Новоселова А.В.**, Шишкин В.Ю., Хохлов В.А. Окислительно-восстановительные потенциалы  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  в расплавленных хлоридах калия и цезия // *Расплавы*. – 2000. – № 6. – С. 16-21.
3. **Новоселова А.В.**, Хохлов В.А., Шишкин В.Ю. Окислительно-восстановительные потенциалы самария и европия в расплавленном хлориде цезия // *Журнал прикл. химии*. – 2001. – Т. 74. – № 10. – С. 1622-1627.

4. **Novoselova A.**, Shishkin V., Khokhlov V. Redox Potentials of Samarium and Europium in Molten Lithium Chloride // *Z. Naturforsch.* – 2001. – V. 56 a. – No. 11. – P. 754-756.
5. **Novoselova A.**, Khokhlov V., Shishkin V. Thermodynamic Characteristics of Samarium and Europium Chlorides in Molten Alkali Chlorides // *Z. Naturforsch.* – 2001. – V. 56 a. – No. 12. – P. 837-840.
6. **Novoselova A.V.**, Khokhlov V.A., Shishkin V.Yu. The Thermodynamic Properties of Chloride Melts Containing Differently Charged Samarium and Europium Ions // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 77. – Suppl. 1. – P. S119-S124.
7. Хохлов В.А., **Новоселова А.В.**, Николаева Е.В., Ткачева О.Ю., Салюлев А.Б. Окислительно-восстановительные реакции в расплавленных электролитах, содержащих хлориды редкоземельных металлов // *Электрохимия.* – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 1010-1016.
8. Смоленский В.В., **Новоселова А.В.**, Бове А.Л. Электрохимические свойства иттербия в расплаве хлорида цезия // *Расплавы.* – 2007. – № 6. – С. 66-72.
9. Смоленский В.В., **Новоселова А.В.**, Бове А.Л. Электрохимическое поведение иттербия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия // *Журнал прикл. химии.* – 2007. – Т. 80. – № 10. – С. 1632-1637.
10. Смоленский В.В., **Новоселова А.В.**, Осипенко А.Г. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительной реакции  $Yb(III) + e = Yb(II)$  в расплавленной эвтектике LiCl-KCl // *Журнал прикл. химии.* – 2008. – Т. 81. – вып. 10. – С. 1643-1648.
11. Смоленский В.В., **Новоселова А.В.** Расчет основных параметров реакции восстановления ионов Yb(III) в расплаве CsCl методами GPES – CONVOLUTION и GPES – FIT & SIMULATION // *Расплавы.* – 2008. – № 6. – С. 53-58.
12. Smolenski V., **Novoselova A.**, Osipenko A., Caravaca C., Cordoba G. Electrochemistry of ytterbium (III) in molten alkali metal chlorides // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 54. – P. 382-387.
13. Smolenski V., **Novoselova A.**, Bovet A., Osipenko A., Kormilitsyn M. Electrochemical and thermodynamic properties of ytterbium trichloride in molten caesium chloride // *J. Nucl. Mater.* – 2009. – Vol. 385. – P. 184-185.
14. **Новоселова А.В.**, Смоленский В.В., Шарапов Ю.В. Измерение окислительно-восстановительных потенциалов Yb(III)/Yb(II) в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl // *Электронный научный журнал «Современные проблемы науки и образования».* – 2009. – № 3. – С. 77-78. <http://www.science-education.ru/>
15. Smolenski V., **Novoselova A.**, Osipenko A., Kormilitsyn M. The influence of electrode material nature on the mechanism of cathodic reduction of ytterbium (III) ions in fused NaCl-KCl-CsCl eutectic // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – Vol. 633. – P. 291-296.
16. **Новоселова А.В.**, Смоленский В.В. Об окислительно-восстановительной реакции  $Yb(III) + e = Yb(II)$  в расплавленной эвтектической смеси NaCl-2CsCl // *Журнал прикл. химии.* – 2009. – Т. 82. – вып. 12. – С. 1991-1996.

17. **Новоселова А.В.**, Смоленский В.В. Окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в расплавленном хлориде цезия // *Расплавы*. – 2009. – № 6. – С. 49-56.
18. **Novoselova A.**, Smolenski V. Thermodynamic properties of thulium and ytterbium in molten caesium chloride // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – Vol. 42. – P. 973-977.
19. **Новоселова А.В.**, Смоленский В.В. Электрохимические и термодинамические свойства трихлорида тулия в расплавленной эвтектике NaCl-KCl-CsCl // *Журнал прикл. химии*. – 2010. – Т. 83. – вып. 11. – С. 1812-1815.
20. **Novoselova A.**, Smolenski V. Thermodynamic properties of thulium and ytterbium in fused NaCl-KCl-CsCl eutectic // *J. Chem. Thermodyn.* – 2011. – Vol. 43. – P. 1063-1067.
21. Smolenski V., **Novoselova A.** Electrochemistry of redox potential of the couple  $Tm^{3+}/Tm^{2+}$  and the formation of a Tm-Al alloy in fused NaCl-2CsCl eutectic // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 63. – P. 179-184.
22. **Novoselova A.**, Smolenski V. The influence of solvent nature on thermodynamic properties of the reaction  $Tm(III) + e = Tm(II)$  in molten chlorides // *J. Chem. Thermodyn.* – 2012. – Vol. 48. – P. 140-144.
23. **Новоселова А.В.**, Смоленский В.В. Электрохимическое исследование реакции восстановления ионов Tm(III) в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl // *Журнал прикл. химии*. – 2012. – Т. 85. – вып. 2. – С. 229-235.
24. **Novoselova A.**, Smolenski V. Electrochemical behavior of neodymium compounds in molten chlorides // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 87. – P. 657-662.
25. **Новоселова А.В.**, Смоленский В.В. Электрохимические и термодинамические свойства лантанидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов // *Радиохимия*. – 2013. – Т. 55. – № 3. – С. 193-204.
26. **Новоселова А.В.**, Смоленский В.В. Электрохимическое исследование свойств ионов Nd(III) и Nd(II) в расплавленной эвтектике LiCl-KCl-CsCl и индивидуальном CsCl // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49. – № 10. – С. 1041-1047.

### **Глава в коллективной монографии:**

1. **Novoselova A.**, Smolenski V., Osipenko A., Kormilitsyn M. Electrochemistry of Tm(III) and Yb(III) in Molten Salts // Chapter in book: «Mass Transfer – Advanced Aspects» / Ed. H. Nakajima. – Croatia, Rijeka: InTech, 2011. – P. 263-284. ISBN 978-953-307-636-2. <http://www.intechopen.com/books/mass-transfer-advanced-aspects/>

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. В.А. Хохлову за постоянную поддержку проводимых исследований и полезные дискуссии; д.х.н. В.В. Смоленскому за методическую помощь, плодотворное обсуждение результатов и поддержку; к.х.н. В.Ю. Шишкину за методическую помощь; к.х.н. Н.И. Шурову за ценные замечания и рекомендации; А.Г. Осипенко за предоставленные реактивы: безводные  $NdCl_3$  и  $LiCl$ ; Я.М. Лукьяновой за помощь в математическом моделировании.