
* *email: virgilconstantin@yahoo.com*

Potențialul de descompunere în săruri topite

III. NaCeF_4 în topiturile de fluoruri și cloruri

VIRGIL CONSTANTIN, ANA - MARIA POPESCU*

Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu", Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

This study presents a new method to obtain cerium metal starting from NaCeF_4 . The method consists in electrolysis of the NaCeF_4 containing fluoride and fluoro-chloride melts. The investigation of the decomposition potential of NaCeF_4 in molten LiF-NaF , LiF-NaF-CaF_2 , LiF-NaF-BaF_2 , LiF-NaF-NaCl and NaCl-KCl was carried out at 730°C .

Keywords: Cerium, Lanthanides, NaCeF_4 , Electrolysis, Decomposition Potential, Fluoride melts, Chloride melts

Lantanidele sunt cunoscute și sub denumirea de "pământuri rare" datorită ariei relativ restrânse a răspândirii zăcămintelor ce le conțin, denumire care nu este justificată, ținând cont de valorile mici ale clarkurilor (conținutul total în scoarța terestră în procente de greutate) și comparându-le cu alte elemente considerate uzuale (Ag, Sb, Pb, Au, Sn, Pt, Hg).

Primul metal obținut din grupa lantanidelor a fost ceriul, în 1826, când Mosander [1] a redus chimic CeCl_3 cu potasiu metallic în atmosferă de hidrogen.

Producția la scară industrială a lantanidelor a început, cu adevărat, numai în momentul când au fost puse în manoperă tehnologiile electrochimice, singurele competitive din punctul de vedere al productivității și al costurilor [1-5]. Astfel ceriul obținut prin electroliză este de 10 ori mai ieftin decât cel obținut prin reducere metalotermică.

Studiile și cercetările privind obținerea metalelor lantanidice ($Z=57-60$ și $62-71$), de mare puritate, au demonstrat că cea mai avantajoasă metodă de obținere este electroliza sărurilor topite, clorurate și/sau fluorurate, în care se fac adaosuri periodice de oxizi ai respectivelor metale [6,7]. Cu toate precauțiile luate, chiar în condiții optime de electroliză, randamentul de curent la electroliză rămâne scăzut, în jur de 50%, din cauza reacțiilor secundare la catod (solubilizarea metalului format și apariția ionilor cu valență variabilă), precum și din cauza pierderilor la extracție în urma blocării depozitului catodic de lăm format din oxicloriguri [8].

Se explică astfel interesul manifestat pe plan mondial în ultima vreme, pentru stabilirea de procedee alternative, context în care se înscriu și cercetările care fac obiectul acestei lucrări.

În prezentul studiu este abordată o metodă de obținere a ceriului metallic prin electroliza compusului NaCeF_4 (care constituie specia electrochimic activă - solutul) în săruri topite fluorurate și/sau clorurate (solventul).

Studiile întreprinse în electroliză topită în care specia electrochimic activă este compusul NaCeF_4 au urmărit obținerea unor parametri electrochimici de bază, care să demonstreze dacă obținerea ceriului metallic în mediile studiate este posibilă.

În acest scop determinările experimentale au vizat determinarea potențialului de descompunere electro-

chimică a complexului NaCeF_4 , pentru care nu există date în literatura de specialitate,

Pentru selecționarea amestecurilor de săruri fluorurate și/sau clorurate, cu performanțe economico-tehnologice în corelație cu datele din literatura de profil, au fost efectuate determinări ale tensiunii de descompunere, pe baza măsurătorilor experimentale ale valorilor tensiunii și curentului la electroliza compusului NaCeF_4 în amestecurile eutectice: fluorurate LiF-NaF , LiF-NaF-CaF_2 , LiF-NaF-BaF_2 , cloro-fluorurate LiF-NaF-NaCl și complet clorurate NaCl-KCl .

Prin această lucrare se continuă amplul studiu efectuat asupra tensiunilor de descompunere în săruri topite [9-10]

Partea experimentală

Pentru obținerea și caracterizarea complexului tetrafluoroceriului de sodiu (NaCeF_4) s-au utilizat ca substanțe de sinteză, fluorura de ceriu (CeF_3) de proveniență Fluka de puritate min. 97% și fluorură de sodiu (NaF) de proveniență Merck, ultrapură.

Aceste săruri au fost introduse, pe rând, într-o celulă de cuarț și încălzite la o temperatură de 400°C , în vid, pentru îndepărtarea totală a urmelor de umiditate.

Compusul NaCeF_4 a fost obținut prin topirea amestecului echimolar de NaF și CeF_3 la temperatura de 745°C , după schema prezentată în figura 1.

Pentru a stabili caracteristicile structurale și comportamentul termic al complexului NaCeF_4 , preparat conform figurii 1, au fost efectuate determinări de analiză termică diferențială (A.T.D.), difracție de raze X și spectroscopie IR, datele astfel obținute formând obiectul publicațiilor noastre anterioare [11,12]. S-a pus astfel în evidență forma cubică de cristalizare a acestui complex de ceriu.

În baza acestor date privind complexul NaCeF_4 , putem concluziona că acesta se obține ușor în stare pură și complet anhidru, are o bună stabilitate chimică și termică, are o ionicitate în topitură comparabilă cu cea a CaF_2 și are o solubilitate mare în topituri fluorurate (stabilită prin introspecție vizuală). Toate aceste caracteristici se constituie "a priori" în factori favorizanți ai electrolizei.

Selecționarea unui electrolit topit convenabil unei electrolize optime implică satisfacerea concomitentă a unui număr mare de criterii de natură electrochimică,

* Tel.: (+40) 0744800746

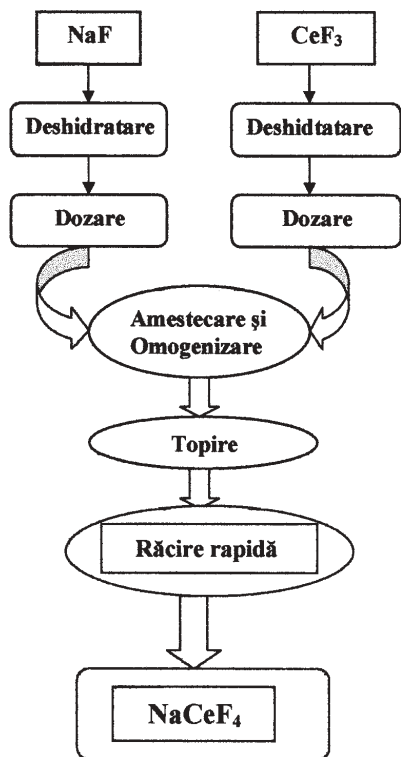


Fig.1. Succesiunea operațiilor pentru obținerea compusului NaCeF₄

limitare foarte îngustă a numărului de compuși chimici aplicabili în practică. Enumerăm în cele ce urmează cerințele generale pe care trebuie să le îndeplinească un electrolit: stabilitate chimică și termică pe un domeniu cât mai larg de temperatură, potențial de descompunere cât mai mare și mult superior celui caracteristic compusului electrolizat; conductibilitate electrică cât mai mare în vederea minimalizării pierderilor electrice de natură ohmică; vâscozitate, densitate și tensiune superficială care să asigure o bună separare a metalului din masa electrolitului; presiune de vaporii cât mai mică la temperaturi ridicate de lucru, pentru a evita pierderile de electrolit acompaniate de o modificare necontrolată a compoziției sale; capacitate mică de dizolvare chimică a metalului electrodepus, pentru a împiedica scăderea randamentului de curent; corozivitate cât mai scăzută față de materialele constructive ale electrolizatorului și față de metalul depus la catod; toxicitate suficient de redusă pentru a nu necesita sisteme costisitoare de protecție a mediului sau operatorului; să nu conțină anioni sau cationi care în urma unor reacții în electrolit să complice chimismul băii de electroliză; să fie ieftin și accesibil în cantități corespunzătoare.

În fața acestor cerințe este evident cât de dificilă este misiunea experimentatorului în stabilirea electrolitului care să satisfacă cât mai multe dintre condițiile impuse. S-au ales următorii cinci solvenți, care în opinia noastră, corespund cel mai bine cerințelor mai sus menționate: LiF-NaF, LiF-NaF-CaF₂, LiF-NaF-BaF₂, LiF-NaF-NaCl, NaCl-KCl. Concentrațiile componentelor din sistem corespund în toate cazurile compoziției eutectice care topește la temperatura cea mai joasă din sistem, selecționarea acestor compoziții fiind făcută pe baza informațiilor furnizate de diagramele de fază consemnate în literatură [13, 14].

Elaborarea electrolitelor s-a făcut utilizând compuși Merck ultrapuri. Înainte de utilizare sărurile au fost uscate în etuvă la temperatura de 200°C timp de 24 h. Toate compozițiile studiate au fost preparate prin topirea amestecurilor componentelor individuali (la temperaturile

și compozițiile conforme cu diagramele de faze) în creuzet de platină, direct în celula de electroliză, prin creșterea treptată a temperaturii până la 300-400°C concomitent cu vidarea celulei, după care temperatura a fost crescută rapid la 750°C în timp ce prin celulă a fost trecut un curent de argon purificat.

Se știe că cu cât cantitatea de solut din electrolit este mai mare, cu atât mai mult se poate lucra la densitate mare de curent, ceea ce conduce implicit la creșterea cantității de metal depusă în unitatea de timp pe unitatea de suprafață. Pentru a determina cantitatea optimă de compus NaCeF₄ ce va fi folosit în electrolitii mai sus menționați, s-au făcut studii preliminare de solubilitate a NaCeF₄ în cei cinci electroliti fluorurați și/sau clorurați. Determinările au fost efectuate prin metoda vizuală, ce se aplică cu succes în topiturile incolore și complet transparente. Principiul metodei constă din adăugarea treptată și sub agitație continuă a unor mici cantități de solut (în stare solidă) în solventul topit a cărui cantitate este de asemenea riguros determinată. Limita de solubilitate este dată de momentul în care topitura se tulbură la adăugarea primului cristal de solut care este excedentar. Precizia metodei este foarte bună numai dacă solutul se adaugă ritmic în cantități foarte mici și topitura se omogenizează bine până la completa sa clarificare, care trebuie să fie observată printr-un aranjament de iluminare corespunzător. Datorită acestor precauțiuni metoda este foarte laborioasă. Solubilitatea se determină pentru fiecare temperatură dată care se menține constantă în cursul experimentului.

Definit ca forță electromotoare exterioară care trebuie aplicată la electrozi pentru a produce descompunerea continuă a electrolitului cu obținere de produși, potențialul de descompunere reprezintă în fapt măsura directă a stabilității termodinamice a compușilor constituenți ai electrolitului și permite stabilirea ordinii reacțiilor într-un proces electrochimic. Dacă se cunosc potențialele de descompunere ale speciilor electrochimice active dintr-un solvent, se poate prevedea ordinea de electrodepunere a metalelor din acel solvent.

Potențialul de descompunere standard, E_d^0 , se calculează direct pentru fiecare substanță din relația Gibbs-Helmholtz:

$$E_d^0 = -\Delta G^0/nF \quad (1)$$

unde:

n este numărul de electroni transferați în procesul catodic și F - constanta Faraday, iar ΔG^0 , energia liberă standard a reacției de descompunere, se exprimă prin relația:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

În relația (2), ΔH^0 și ΔS^0 reprezintă entalpia de reacție standard, respectiv entropia de reacție standard, calculate din mărimile termodinamice (de formare ale tuturor substanțelor participante la reacție).

Din păcate, pentru compusul NaCeF₄ nu se cunosc datele termodinamice, necesare calculului teoretic al tensiunii de descompunere corespunzătoare, astfel că potențialul de descompunere nu se poate estima decât pe cale experimentală.

Dintre cele trei metode de investigare prin care se poate determina tensiunea de descompunere (metoda curbilor curent-potențial, metoda electrodului de referință și metoda întreruperii curentului), am optat pentru metoda curbilor curent-potențial la creșterea și descreșterea curentului în trepte.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE COMPOZIȚIONALE ^aI FIZICO-CHIMICE (DENSITATE, VISCOSITATE, CONDUCTIVITATE, POTENȚIAL DE DESCOMPUNERE) ALE TOPITURILOR SOLVENT UTILIZATE LA ELECTROLIZA NaCeF₄ [16]

Nr. crt.	Sistem	Compoziția (mol%)	Temperatura eutectică (°C)	Densitate (g/cm ³)	Rezistivitate electrică (ohm/cm)	Viscozitate (cp)	E _d (V)
1	LiF-NaF	49,2-50,8	649	1,98	4,94	2,90	3,97
2	LiF-NaF-CaF ₂	28,9-64,5-6,6	615	3,73	5,08	1,98	4,02
3	LiF-NaF-BaF ₂	33,2-38-28,8	621	2,78	5,01	4,50	4,28
4	LiF-NaF-NaCl	26,3-38,2-35,5	582	1.85	4.85	2.17	3.69
5	NaCl-KCl	42,5-57,5	658	1.55	2.62	1.23	3.20

Tabelul 2

PROBELE DE NaCeF₄ INVESTIGATE PRIN RAZE X, TRATAMENTUL TERMIC NaCeF₄ ^aI CONSTANTA DE REȚEA

NaF-CeF ₃ (50-50 mol%) T _{top} =745-750°C	Tipul difractometrului de raze X	Tratamentul termic	Structură obținută	Constanta de rețea a ₀ (Å)
P ₁	DRON-3 λ _{CuKα} =1,5418 Å	Răcire lentă în curent de Ar	Cubică	0,53279
P ₂	TUR-M62 λ _{CuKα} =1,7889 Å	Răcire lentă în curent de Ar	Cubică	0,53282
P ₃	TUR-M62 λ _{CuKα} =1,7889 Å	Răcire bruscă în gheață	Cubică	0,53280
P ₄	TUR-M62 λ _{CuKα} =1,7889 Å	Retopire la 1000°C	Cubică	0,53281

chimică și economică, ceea ce conduce adesea la o Este cunoscut că valorile tensiunii la bornele celulei (U) sunt legate de tensiunea contraelectromotoare (E) prin relația:

$$E = U - IR \quad (3)$$

unde R reprezintă rezistența electrică totală a celulei (din care variabilă este numai rezistența electrolitului), iar I, reprezintă intensitatea curentului de electroliză.

Cu ajutorul acestei relații, curbele I-U sunt transformate în curbe I-E, iar extrapolarea porțiunii liniare a acestora la curent zero conduce la valoarea potențialului de descompunere, E_d.

Schema instalației electrice utilizate, precum și celula de electroliză au fost prezentate în lucrarea [15].

Măsurătorile de fază au fost efectuate în cinci sisteme, caracterizate în tabelul 1, la compozițiile indicate în acesta și la temperatura de 730°C, evaluându-se potențialul de

descompunere a complexului NaCeF₄, la concentrații de 5-10% ale acestuia în solvent.

Rezultate și discuții

Probele de compus NaCeF₄ supuse analizei de raze X sunt sumarizate în tabelul 2 după datele din difractograme.

Evoluția difractogramelor evidențiază prezența unor urme foarte slabe de CeO₂ și NaF și o fază cristalină majoră care se prezintă ca o structură cubică identică cu structura NaPrF₄. Calculul constantei de rețea, considerând același grup spațial F_{m3m}, conduce la o valoare a₀=5,328Å foarte apropiată de cea a NaPrF₄ a₀= 5,320Å, rezultat previzibil datorită faptului că ionii de Ce și Pr diferă structural doar printr-un electron suplimentar pe un strat inferior 4f. În consecință, prin similitudine cu structura NaPrF₄, structura NaCeF₄ este o structură de tip CaF₂ în care atomii de Na și Ce ocupă pozițiile atomilor de Ca. În formații complementare care vin în sprijinul acestei ipoteze au fost obținute prin determinări de spectre IR și ATD [15].

S-a stabilit că în toți solvenții, solubilitatea este de 5-10 % gr. NaCeF₄ la temperatura de 730°C ; s-a stabilit de

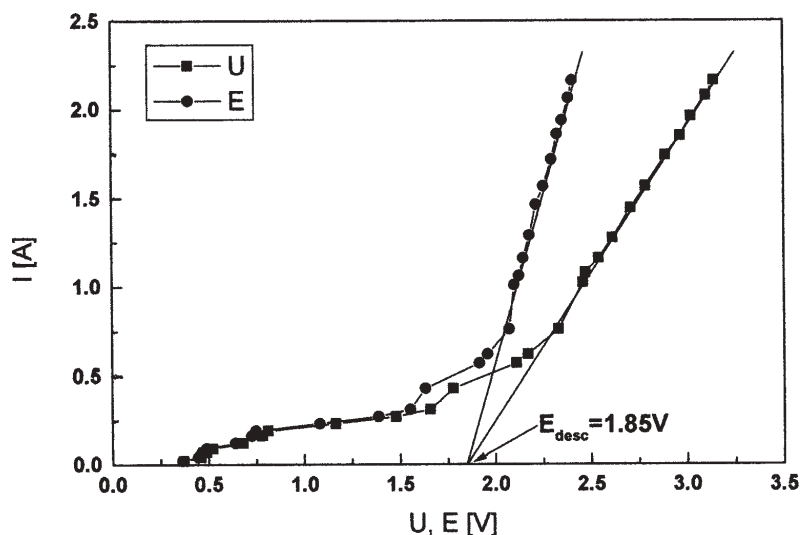


Fig.2 Curbele curent-tensiune
contraelectromotoare în sistemul LiF-NaF-BaF₂ +
5% NaCeF₄ la temperatura de 730°C

Tabelul 3
VALORILE POTENȚIALULUI DE DESCOMPUNERE ÎN SISTEMUL CU NaCeF₄ (5% gr)^a ÎN
TOPITURILE SOLVENT BINARE SAU TERNARE; t = 730°C

Sistemul topit solvent	E _d , V	
	Solvent + 5%greut NaCeF ₄	Solvent pur
LiF-NaF	2,025	3,97
LiF-NaF-CaF ₂	2,045	4,02
LiF-NaF-BaF ₂	1,85	4,28
LiF-NaF-NaCl	2,114	3,69
NaCl-KCl	2,538	3,20

* E_d în solventul pur a fost calculat aditiv din E_d - ul componenților individuali din amestec

acestei temperaturi până la 850°C este însoțită de o diminuare a solubilității de aprox. 2-3 % gr NaCeF₄.

În consecință s-a stabilit temperatura de electroliză la 730°C, cu aproximativ 400°C, mai mică decât cea specifică tehnologiilor "clasice" de obținere a ceriului metalic.

Pentru a exemplifica modul cum s-au determinat potențialele de descompunere, se prezintă în figura 2 curbele curent-tensiune în sistemul LiF-NaF-BaF₂ + 5% NaCeF₄.

Din rezultatele determinărilor s-a observat că, a^o după cum era de a^oteptat, concentrația NaCeF₄ nu influențează valoarea E_d.

Conform tabelului 3, potențialele de descompunere ale compusului NaCeF₄ determinate în diferiți electroliți topiți, sunt întotdeauna mai mici comparativ cu potențialele respectivelor solvenți binari sau ternari. S-a ales ca temperatură de lucru, temperatura de 730°C, deoarece compusul NaCeF₄ este stabil în intervalul de temperatură 726-810°C, conform diagramei de faze [15].

Din examinarea datelor din tabelul 3 se constată evident că la electroliza compusului NaCeF₄ în solvenți fluorurați și/sau clorurați se va depune la catod ceriul metalic, fluorurile și clorurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase având potențiale de descompunere mult mai mari comparativ cu solutul. Diferența este foarte mare în solvenții fluorurați, care au deci stabilitate maximă.

Din cele cinci sisteme investigate, cel mai avantajos se constată a fi amestecul eutectic LiF-NaF-BaF₂, utilizat drept solvent, deoarece în această baie electrolitică tensiunea de descompunere a compusului NaCeF₄ este cea mai scăzută, de 1,85 V, în timp ce tensiunea de descompunere

a solventului este de 4,28 V. Această diferență de potențial, de aproximativ 2,5V, face ca la catod să se depună numai ceriul metalic, reducerea ionilor de ceriu producându-se fără a interfera cu ceilalți cationi prezenți în baia de electroliză. Un alt avantaj al acestui electrolit îl reprezintă temperatura relativ scăzută a amestecului eutectic, de 621°C, amintind doar faptul că la obținerea altor metale strategice prin electroliză în săruri topite (Al, Ti etc.) temperaturile de aproximativ 1000°C reprezintă o temperatură uzuală.

Valoarea cea mai ridicată a E_d^{NaCeF4} s-a obținut în solventul NaCl-KCl, care în consecință ar trebui evitat la electroliză.

De menționat că neexistând în literatura de specialitate valorile termodinamice necesare, nu s-a putut calcula valoarea teoretică a potențialului de descompunere a NaCeF₄; totuși studiile noastre de voltametrie ciclică [17-19] au demonstrat valabilitatea acestor potențiale de descompunere determinate experimental.

Concluzii

S-au selectat pentru experimentări o serie de cinci topituri solvent, de compoziție eutectică, cu temperaturi de topire cuprinse între 582°C și 648°C, care corespunde următoarelor tipuri de topituri: complet fluorurate: LiF-NaF, LiF-NaF-CaF₂, și LiF-NaF-BaF₂, cloro-fluorurate: LiF-NaF-NaCl, complet clorurate: NaCl-KCl, topituri în care s-a determinat solubilitatea complexului NaCeF₄.

S-a determinat potențialul de descompunere al NaCeF₄ în toți cei cinci solvenți menționați anterior și s-au obținut valori E_d^{NaCeF4}, în toate cazurile mai mici decât cele ale

asemenea că această solubilitate nu este influențată de temperatură în limita variațiilor de $\pm 5^\circ\text{C}$, dar depășirea temperaturilor solvent, ceea ce dovedește că nu există pericolul interferenței solventului în procesul de electroliză.

Diferența este foarte mare în solvenții fluorurați, care au deci stabilitatea maximă, cele mai scăzute valori ale $E_d^{\text{NaCeF}_4}$ fiind în solventul LiF-NaF-BaF_2 .

Pentru toate sistemele studiate, ținând cont de toți constituenții băilor de electroliză, se constată că în timpul electrolizei compusului NaCeF_4 , singurul metal care se depune este Ce, lucru confirmat și de studiile de voltametrie ciclică anterioare.

Această metodă de elaborare a ceriului metalic, de mare puritate, prin electroliză în săruri topite, deschide noi perspective în implementarea unor noi și eficiente tehnologii de obținere a acestui metal, cu costuri energetice reduse și multiple utilizări în domeniile de vârf, fiind recent brevetată [18].

Bibliografie

1. SPEEDING, F.F., DAANE, A.H., Chemistry of Lanthanons, Butterworth Sc. Publ., London, 1953, p.102, 127
2. GUANGXIAN, X., JIMEI, X., New Frontiers in Rare Earth Science and Applications, Proc. Intern. Conf. Rare Earth Dev. & Appl., Science Press, Beijing, China, 1985
3. TRIFONOV, D.N., Pământuri Rare, Ed. științifică, București, 1963.
4. MELLORS, J.W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, V., 1960

5. GIESBRECHT, E., VICENTINI, G., YINNER, L.B., Quim. Nova, **7**, 1984, p.273
6. VIĂN, T., COTĂRĂ, A., SEGĂRCEANU, T., SOARE, V., Mine Petrol și Gaze, **41**, 1990, p.225
7. BOGACZ, A., STRYZYEMSKA, M., SYKLARSKI, W., Proceed. III - Intern. Conf. Molten Salts Chem. Wroclaw, Polonia, 1979, p.14
8. MEZZA, A., IANDELLI, I., Gazz. Chim. Ital., **70**, 1940, p.57
9. POPESCU, A.M., CONSTANTIN, V., Rev. Chim. (București), **56**, nr.8, 2005, p.834
10. CONSTANTIN, V., POPESCU, A.M., Rev. Chim. (București), **56**, nr.12, 2005, p.1246
11. CONSTANTIN, V., POPESCU, A.M., Rev. Chim. (București), **51**, nr. 10, 2000, p.751
12. POPESCU, A.M., CONSTANTIN, V., BÎRJEGA R., Rev. Chim. (București), **51**, nr. 6, 2000, p.428
13. LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., McMURDIE, H.F., "Phase Diagrams for Ceramists", ed. RESER M.K., The American Society, U.S.A., 1964
14. THOMA, E., J. Inorg. Chem., **1**, 220, 1962
15. CONSTANTIN, V., POPESCU, A.M., ZUCA, A., Z. Naturforsch., **58a**, 57-62, 2003, p.57
16. JANZ, G.J., Molten Salts Handbook, Academic Press, N.Y. 1967
17. CONSTANTIN, V., POPESCU, A.M., ZUCA, S., GAUNE-ESCARD, M., OLTEANU M., Ann. West Univ. Timisoara, Ser. Chim., **12**, nr.3, 2003, p.513
18. CONSTANTIN, V., ZUCA, S., POPESCU, A.M., GAUNE-ESCARD, M., Proceed. Intern. Simp. Ionic Liquids, Carry le Rouet, France, 2003, p.483
19. POPESCU, A.M., CONSTANTIN, V., GAUNE-ESCARD, M., OLTEANU, M., Proceed. Molten salts Conf.-EUCHEM 2004, Piechowice, Poland, 2004, p.295

Intrat în redacție: 8.06.2006

