

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А.В. Руднев, М.Р. Эренбург, Е.Б. Молодкина

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, РФ, 119071,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

Преимущество электрохимического подхода к выделению лантаноидов и получению материалов на их основе состоит в простоте и использовании легко обслуживаемого оборудования. Структуру, состав и свойства получаемых осадков можно регулировать путем изменения состава раствора и условий осаждения. Традиционный метод – осаждение лантаноидов из расплавов оксидов или солей – обладает существенными недостатками, такими как высокое энергопотребление ($T > 500^\circ\text{C}$) и значительная коррозионная активность компонентов расплава. В то же время, высокая реакционная способность лантаноидов не позволяет эффективно осаждать их электрохимически из водных растворов. Поэтому использование органических ионных систем, таких как ионные жидкости (ИЖ), весьма перспективно. Интерес к ИЖ обусловлен уникальными физико-химическими свойствами: нелетучесть, термостойкость, высокая ионная проводимость, электрохимическая стабильность, хорошая растворимость солей металлов, возможность корректировки свойств посредством комбинирования и функционализации компонентов. Несмотря на растущий интерес к электроосаждению из ИЖ фундаментальные и прикладные исследования по электрохимическому осаждению лантаноидов и в особенности сплавов на основе лантаноидов находятся на начальной стадии. Поэтому как прикладные, так и фундаментальные вопросы, связанные с особенностями и механизмом зарождения и роста осадков, остаются открытыми. Недавно было продемонстрировано ускоренное (индуцированное) электрохимическое соосаждение лантаноидов вместе с переходными металлами (ПМ) из ИЖ с дицианамидным анионом ([DCA]⁻) на примере Nd-Fe, Sm-Co, La-Ni [1-4]. При этом было показано, что электровосстановление ПМ (имеющего больший стандартный электрохимический потенциал, чем лантаноид) приводит к ускоренному соосаждению лантаноида, сильно сдвигая потенциал его осаждения в положительную сторону. Согласно модели, предложенной в [3], ион ПМ(II) восстанавливается до интермедиата ПМ* в переходном состоянии, который, в свою очередь, катализирует восстановление лантаноид(III) до лантаноид(0).

Для получения более полного представления о механизме индуцированного соосаждения Ln в нашей работе были исследованы следующие факторы, влияющие на данный процесс: (i) природа лантаноида и второго металла [5, 6], (ii) состав ИЖ и (iii) концентрация воды в растворе. Кроме того, соосаждение лантаноид-ПМ было также изучено в ионных системах на основе нейтральных органических лигандов на примере соосаждения La и Co в триметилфосфате. Установлено, что в этих растворах электроосаждение La также ускоряется при совместном осаждении La с Co [7]. Исследования проведены с использованием классических электрохимических методов, сканирующей атомно-силовой и электронной микроскопии и рентгеновских методов для выявления элементного состава и химического состояния элементов в осадках.

Полученные результаты демонстрируют, что лантаноиды могут соосаждаться с ПМ (Fe, Co, Ni) при потенциалах близких к потенциалам осаждения соответствующих ПМ. Такой подход существенно облегчает задачу электроосаждения лантаноидов и открывает дополнительные возможности для формирования новых лантаноид-содержащих материалов с помощью электрохимических методов.

1. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Arkhipushkin I. A., Rudnev A. V. Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd-Fe from an ionic liquid with controlled amount of water // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 398. – pp. 139342.
2. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Rudnev A. V. Electrochemical Codeposition of Sm and Co in a Dicyanamide Ionic Liquid // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2022. – V. 58, № 12. – pp. 1083-1093.
3. Xu X., Sturm S., Zavasnik J., Rozman K. Z. Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte // *ChemElectroChem*. – 2019. – V. 6, № 11. – pp. 2860-2869.
4. Gao M. Y., Yang C., Zhang Q. B., Zeng J. R., Li X. T., Hua Y. X., Xu C. Y., Li Y. Electrochemical Preparation of Ni-La Alloy Films from N-butyl-N-Methyl Pyrrolidinium Dicyanamide Ionic Liquid as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164, № 12. – pp. D778-D784.
5. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Filippov V. L., Shapagin A. V., Rudnev A. V. Electrochemical codeposition of La and Fe-group metals in a dicyanamide ionic liquid // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2023. – V. 950. – pp. 117854.
6. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Rudnev A. V. Electrochemical (co)reduction of Ce(III) and Fe(II) ions in a dicyanamide ionic liquid // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2023. – V. 12, № 4. – pp. 1733-1750.
7. Зайцев О. И., Черепаша А. В., Эренбург М. Р., Филиппов В. Л., Руднев А. В. Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2023. – V. 28, № 4. – pp. 40-48.

Благодарности: (Times New Roman, 10) Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-2300819, <https://rscf.ru/project/22-23-00819/>, а также поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, Ю.О. Кудряшову за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера.

e-mail: rudnev@phych.e.ac.ru