

## СТРОЕНИЕ И ДИНАМИКА КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ В РАСПЛАВАХ $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$ ( $M = \text{K, Cs}$ ) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

И. Д. Закирьянова

УДК 535.375.5:546.668

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской АН,  
620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22, Россия; e-mail: optic96@mail.ru  
Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

(Поступила 6 февраля 2019)

С использованием метода спектроскопии КР получена *in situ* информация о строении высокотемпературных ионных расплавов  $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$  ( $M = \text{K, Cs}$ ). Рассчитаны силовая постоянная связи  $\text{Yb-Cl}$  и время ориентационной релаксации комплексной ионной группировки  $\text{YbCl}_6^{3-}$ . Получены эмпирические уравнения, описывающие корреляцию между динамическими характеристиками комплекса  $\text{YbCl}_6^{3-}$  и проводимостью изученных расплавов.

**Ключевые слова:** спектроскопия комбинационного рассеяния света, хлорид иттербия, хлориды щелочных металлов, расплав, строение, время релаксации, электропроводность.

*The method of Raman spectroscopy has been used to obtain in situ information on the structure of high-temperature ion melts of  $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$  ( $M = \text{K, Cs}$ ). The force constant of the  $\text{Yb-Cl}$  bond and the orientational relaxation time of the  $\text{YbCl}_6^{3-}$  complex ionic group are calculated. Empirical equations describing the correlation between the dynamic characteristics of the  $\text{YbCl}_6^{3-}$  complex and the conductivity of the studied melts are obtained.*

**Keywords:** Raman spectroscopy, ytterbium chloride, alkali metal chlorides, melt, structure, relaxation time, electrical conductivity.

**Введение.** Редкоземельные металлы (РЗМ) находят широкое применение в различных областях производства, науки и техники. Иттербий и его соединения востребованы при производстве лазерных и термоэлектрических материалов, создании сплавов с уникальными магнитными свойствами, в электротехнических устройствах [1]. Основной способ получения РЗМ — электролиз их безводных хлоридов в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов [1]. В связи с этим необходимы сведения о строении этих высокотемпературных ионных жидкостей, динамике структурных единиц расплава и ее взаимосвязи с практически значимыми свойствами. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) с успехом может быть применен для решения таких задач [2, 3].

Комплексообразование для трихлоридов цериевой подгруппы в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов достаточно хорошо изучено (в том числе методом спектроскопии КР). К настоящему времени получены сведения о колебательных характеристиках и структуре комплексных ионов РЗМ цериевой подгруппы в таких электролитах для различных температур и составов. Установлено, что строение расплавов  $\text{ReX}_3\text{-MX}$  (где  $\text{Re}$  — РЗМ,  $M$  — щелочной металл,  $X$  — галоген) зависит от концентрации галогенида РЗМ [4—11]: в расплавленных смесях с долей галогенида РЗМ  $< 0.25$  преобладают октаэдрические комплексные ионные группировки  $\text{ReX}_6^{3-}$  (локальная группа симметрии  $O_h$ ). При этом в спектре КР регистрируются две основные полосы: поляризованная  $\nu_1 (A_{1g})$ , отвечающая полносимметричному валентному колебанию, и деполаризованная  $\nu_5 (F_{2g})$ , характеризующая деформационное колебание. В спектрах КР расплавов с высоким содержанием  $\text{ReX}_3$  кроме полос  $\nu_1$  и

## STRUCTURE AND DYNAMICS OF COMPLEX IONS IN $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$ ( $M = \text{K, Cs}$ ) MELTS BASED ON RAMAN SPECTROSCOPY DATA

I. D. Zakir'yanova (Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskaya Str., Ekaterinburg, 620219, Russia; e-mail: optic96@mail.ru; Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002, Russia)

$\nu_5$  наблюдаются дополнительные полосы, обусловленные искажением октаэдрических группировок  $[\text{ReX}_6]$  при образовании между ними мостиковой связи посредством иона галогена  $\text{Re-X-Re}$ , характерным для расплавов индивидуальных трихлоридов лантанидов [5].

В настоящей работе представлены новые сведения о строении растворов трихлорида иттербия (представителя иттриевой подгруппы РЗМ) в хлоридах калия и цезия, полученные *in situ* методом спектроскопии КР. Наряду с определением колебательных частот и установлением структуры комплексных частиц впервые рассчитаны силовые и динамические характеристики хлоридного ионного комплекса, образованного катионом иттербия, а также проведен анализ полученных данных с целью выявления корреляции между динамическими параметрами комплексных ионов и транспортными свойствами расплавленных солевых электролитов.

**Эксперимент.** Безводный трихлорид иттербия готовили хлорированием кристаллогидрата  $\text{YbCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при нагревании в парах тетрахлорида углерода. Кристаллогидрат получали растворением  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (ТУ 48-4-524-90) в соляной кислоте с дальнейшим упариванием раствора. Хлориды щелочных металлов предварительно были очищены методом двойной зонной перекристаллизации. Расплав, содержащий заданные количества трихлорида иттербия и хлорида калия или цезия, дополнительно очищали от возможных примесей оксихлоридов, продувая через него смесь тетрахлорида углерода и хлора. Полученные плавы при растворении в дистиллированной воде не давали нерастворимого осадка (оксихлорида). Чистота плавов дополнительно подтверждается отсутствием в спектрах КР полос, характерных для оксихлорида иттербия [12]. Плавы загружали в оптическую ячейку, изготовленную из прозрачного кварцевого стекла, которую затем герметизировали. Загрузку солей проводили в боксе с инертной атмосферой.

Спектры КР регистрировали с помощью спектрометра ДФС-24 и источника монохроматического лазерного излучения DPSS (модель KLM-532) мощностью 300 мВт с  $\lambda = 532$  нм. Погрешность измерения волновых чисел  $2 \text{ см}^{-1}$ . При проведении поляризационных измерений использовали пластину  $\lambda/2$  (530 нм) из кристаллического кварца. Герметичную кварцевую оптическую ячейку помещали в высокотемпературную приставку (рис. 1) в вертикальном положении так, чтобы возбуждающее лазерное излучение проходило снизу вверх через ее плоское дно. Свет, рассеянный под углом  $90^\circ$ , через боковую прозрачную стенку ячейки фокусировался на входную щель монохроматора.

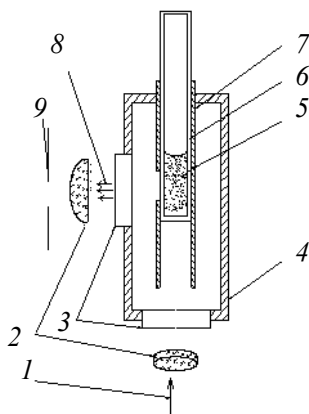


Рис. 1. Схема высокотемпературной приставки для регистрации спектров КР: 1 — луч лазера; 2 — фокусирующие линзы; 3 — кварцевые окна; 4 — дюралюминиевый блок; 5 — исследуемый расплав; 6 — оптическая кварцевая ячейка; 7 — электропечь; 8 — рассеянный свет; 9 — входная щель монохроматора

**Результаты и их обсуждение.** Спектры КР кристаллических и расплавленных смесей  $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$  ( $M = \text{K}, \text{Cs}$ ). Для исследования выбраны солевые композиции  $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$  и  $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$ , содержащие 13.2 и 10.0 мол.% хлорида иттербия. Согласно фазовым диаграммам [13], при таком выборе составов образуются эвтектические смеси на основе хлорида щелочного металла и химических соединений  $\text{M}_3\text{YbCl}_6$ , что позволило провести исследования температурных зависимостей спектральных характеристик этих хлоридных систем в расплавленном состоянии.

В кристаллическом состоянии  $K_3YbCl_6$  и  $Cs_3YbCl_6$  при нормальных условиях имеют пространственную группу симметрии  $P2_1/c$  и  $C2/c$ , а при повышении температуры претерпевают ряд фазовых превращений [13]. Высокотемпературная кристаллическая модификация имеет кубическую  $Fm\bar{3}m (O_h^5)$  структуру, которая сохраняется вплоть до температуры плавления. В таких кристаллах каждый ион иттербия окружен шестью анионами хлора, образующими октаэдр с точечной группой симметрии  $O_h$ .

Хлориды калия и цезия имеют структуру, характеризующуюся пространственной группой симметрии  $O_h^1$ . По правилам отбора для таких кристаллов спектры КР первого порядка запрещены [14]. Поэтому регистрируемые колебательные полосы в спектрах изученных кристаллических смесей отнесены к химическим соединениям  $K_3YbCl_6$  и  $Cs_3YbCl_6$ .

В табл. 1 приведены положения максимумов колебательных полос в спектрах КР изученных эвтектик  $K_3YbCl_6$ -KCl и  $Cs_3YbCl_6$ -CsCl в кристаллическом и расплавленном состояниях для различных температур. Для соединений  $K_3YbCl_6$  и  $Cs_3YbCl_6$  высокотемпературной кристаллической модификации  $Fm\bar{3}m (O_h^5)$  в спектрах КР наблюдаются две полосы вблизи 260 и 140  $cm^{-1}$ , которые отнесены к полносимметричному валентному колебанию  $A_{1g} (v_1)$  и деформационному колебанию  $F_{2g} (v_5)$  комплексного аниона  $YbCl_6^{3-}$  в составе кристаллической решетки (рис. 2, а). Эти данные согласуются со спектрами соединений  $Cs_3YCl_6$ ,  $K_3YCl_6$ ,  $Cs_2NaYCl_6$  [15] и  $Cs_2NaLaCl_6$  [11], имеющих аналогичную кристаллическую структуру.

**Т а б л и ц а 1.** Положения максимумов интенсивности колебательных полос кристаллических и расплавленных смесей  $YbCl_3$ -KCl и  $YbCl_3$ -CsCl для различных температур

Смесь (мол.%)	$T, ^\circ C$	$\nu, cm^{-1}$		
13.2YbCl <sub>3</sub> -KCl (кристалл)	20	278 ср	220 сл	148 ср
	390	271	—	146
	450	268	—	143
	630	266	—	138
13.2YbCl <sub>3</sub> -KCl (расплав)	690	258 с	—	133 с
	700	258	—	132
	750	257	—	132
	785	256	—	131
10YbCl <sub>3</sub> -CsCl (кристалл)	20	272 с	151 ср	137 ср
	300	267	—	137
	415	265	—	138
	505	262	—	137
10YbCl <sub>3</sub> -CsCl (расплав)	606	260	—	137
	655	258 с	—	135 ср
	678	255	—	132
	720	252	—	130

П р и м е ч а н и е. с — сильная, ср — средняя, сл — слабая интенсивность.

Спектральные картины для расплавов  $YbCl_3$ -KCl и  $YbCl_3$ -CsCl изученных составов качественно совпадают: зарегистрированы две интенсивные полосы, одна из которых поляризована (степень деполяризации  $\rho = 0.07$ — $0.15$ ), другая не поляризована (рис. 2, кривые 2, 3). Эти полосы отнесены к полносимметричному валентному колебанию  $A_{1g} (v_1)$  и деформационному колебанию  $F_{2g} (v_5)$  комплексного аниона  $YbCl_6^{3-}$  в хлоридных расплавах.

Из сопоставления данных по спектрам кристаллических смесей заданного состава вблизи температуры плавления и расплава можно сделать вывод о сохранении при плавлении локальной октаэдрической ионной группировки  $YbCl_6^{3-}$ , причем незначительное изменение ее колебательных параметров (рис. 2) свидетельствует о прочности комплекса  $YbCl_6^{3-}$ .

При плавлении монотонный ход температурных зависимостей испытывает излом (рис. 3), что связано с уменьшением силовой постоянной связи Yb—Cl вследствие ослабления взаимодействия ионов  $YbCl_6^{3-}$  с катионами щелочного металла и усилением их броуновского вращательного движения.

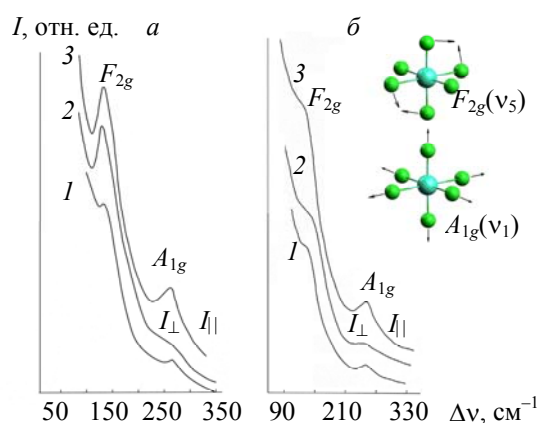


Рис. 2. Спектры КР смесей: *a* —  $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$ , 630 °С (кристалл) (1), 750 °С (расплав) (2, 3); *б* —  $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$ , 606 °С (кристалл) (1), 655 °С (расплав) (2, 3); на вставке — схема колебаний комплексного аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$

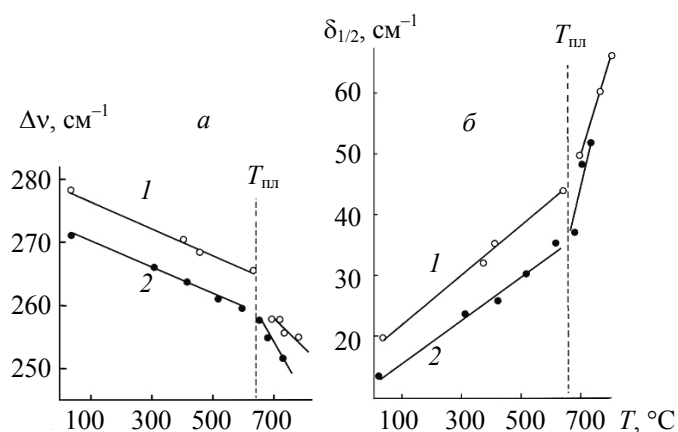


Рис. 3. Температурные зависимости частоты (*a*) и полуширины (*б*) полосы полностью симметричного валентного колебания  $A_{1g}$  комплексного аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$  в смесях (мол.%) 13.2 $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$  (1), 10 $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$  (2)

Силовые и динамические характеристики комплексного аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$  в расплавах  $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$  ( $M = \text{K}, \text{Cs}$ ). Для расчета силовой постоянной связи  $\text{Yb-Cl}$  в комплексном анионе  $\text{YbCl}_6^{3-}$  в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов использовано соотношение

$$K_q = 4\pi^2 c^2 \nu_1^2 M_{\text{Cl}},$$

где  $c$  — скорость света;  $\nu_1$  — частота валентного колебания связи  $\text{Yb-Cl}$ ;  $M_{\text{Cl}}$  — атомная масса хлора, г. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Силовая постоянная  $K_q$  ( $10^5$ , дин/см) связи  $\text{Ln-Cl}$ , ширины анизотропной  $\delta_{\text{anis}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), изотропной  $\delta_{\text{is}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) компонент полосы  $A_{1g}$  и время ориентационной релаксации  $\tau_{2R}$  ( $10^{-12}$  с) аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$  в расплавленных смесях  $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$  и  $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$

Смесь (мол.%)	$T, ^\circ\text{C}$	$K_q$	$\delta_{\text{is}}$	$\delta_{\text{anis}}$	$\tau_{2R}$
13.2 $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$	700	1.388	50	72	0.49
	750	1.380	60	88	0.38
	785	1.370	66	97	0.34
10 $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$	655	1.388	37	58	0.51
	678	1.359	46	79	0.32
	720	1.327	52	89	0.29

Из табл. 1 и 2 видно, что в изученных расплавах смесей с увеличением температуры в ионной группировке  $\text{YbCl}_6^{3-}$  уменьшаются частота валентного симметричного колебания и силовая постоянная связи  $\text{Yb}-\text{Cl}$ . Вместе с тем при замене катиона цезия на катион калия полоса валентного полносимметричного колебания  $\nu_1$  сдвигается в высокочастотную область, а силовая постоянная связи  $\text{Yb}-\text{Cl}$  увеличивается. Чем больше ионный потенциал катиона щелочного металла, тем сильнее поляризуется комплексная группировка  $\text{YbCl}_6^{3-}$ . Это приводит к увеличению силовой постоянной связи  $\text{Yb}-\text{Cl}$  и сдвигу частоты валентного колебания в область более высоких значений.

Комплексный анион  $\text{YbCl}_6^{3-}$  в расплаве совершает вращательное, колебательное и поступательное движения. Структурная группировка находится в состоянии свободного вращательного броуновского движения до тех пор, пока оно не изменится при столкновении с другими частицами. Это может привести к изменению ориентации комплексного аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$ . Для количественного описания динамики частицы в расплаве используют специальный параметр — время ориентационной релаксации ( $\tau_{2R}$ ), которое характеризует время между двумя последовательными ориентациями оси вращения частицы [16].

Метод спектроскопии КР позволяет определить время ориентационной релаксации по параметрам колебательных полос, относящихся к комплексным ионным группировкам. Для полносимметричного валентного колебания  $\nu_1$  комплексного аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$  с малой степенью деполяризации время ориентационной релаксации может быть рассчитано по соотношению [17]

$$\tau_{2R} = 1/(\pi c(\delta_{\text{anis}} - \delta_{\text{is}})),$$

где  $c$  — скорость света;  $\delta_{\text{is}}$  и  $\delta_{\text{anis}}$  — полуширины изотропной и анизотропной компонент полосы.

Экспериментальные  $\delta_{\text{is}}$  и  $\delta_{\text{anis}}$  и рассчитанные значения  $\tau_{2R}$  для расплавленных смесей  $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$  и  $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$  приведены в табл. 2. С повышением температуры расплава время ориентационной релаксации аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$  уменьшается, а замена катиона цезия на ион калия приводит к замедлению процессов ориентационной релаксации. Это свидетельствует о том, что более сильная кулоновская связь иона калия с анионом  $\text{YbCl}_6^{3-}$  по сравнению с ионом цезия ограничивает его переориентацию.

*Корреляция между динамикой комплексного аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$  и свойствами переноса расплавленных хлоридных смесей  $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$  ( $M = \text{K}, \text{Cs}$ ).* Броуновское вращательное движение частицы, параметры которого можно определить с помощью спектроскопии КР, связано с транспортными свойствами конденсированных сред. Основанием этому служат уравнения Дебая—Стокса—Эйнштейна, использующие гидродинамическое описание поведения частицы в этих системах и связывающие время ее ориентационной релаксации с вязкостью ( $\eta$ ), электропроводностью ( $\Lambda$ ) расплава и коэффициентом диффузии ( $D$ ) частицы [17]:

$$\tau_{2R} = K_1/(\Lambda T), \quad \tau_{2R} = K_2/D, \quad \tau_{2R} = K_3\eta/T,$$

где  $T$  — температура;  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  — константы.

Сопоставление динамических параметров нитрат-, карбонат- и гидроксид-анионов в высокотемпературных ионных жидкостях в пикосекундном интервале времен с их транспортными свойствами, представленное в работах [3, 16, 18], выявило прямую корреляцию между временем ориентационной релаксации анионов и величинами  $\eta/T$ ,  $\Lambda T$ ,  $1/D$ . На этом основании сделан вывод о взаимосвязи поступательного и вращательного движений структурных единиц в этих ионных системах.

Интересно проверить, выполняются ли соответствующие закономерности в расплавах, содержащих комплексные хлоридные группировки, образованные катионами РЗМ. К сожалению, транспортные свойства высокотемпературных хлоридных солевых электролитов, содержащих ионы иттербия, практически не исследованы: в литературе отсутствуют данные по вязкости, коэффициентам диффузии, единичны сведения по электропроводности таких электролитов. Проведена оценка электропроводности расплавленных бинарных хлоридных смесей  $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$  ( $M = \text{K}, \text{Cs}$ ) по уравнениям [19] (электропроводность расплавов  $\text{CsCl}$  и  $\text{KCl}$  для заданных температур рассчитана по уравнениям [20]), и с использованием полученных данных по динамике комплексного аниона  $\text{YbCl}_6^{3-}$  (табл. 2) установлена корреляция между временами ориентационной релаксации  $\tau_{2R}$  и  $1/(\Lambda T)$  (рис. 4), приведены уравнения, описывающие полученные эмпирические зависимости, и величины относительной аппроксимации.

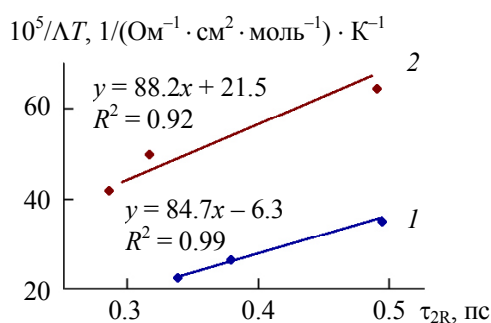


Рис. 4. Корреляция между временем ориентационной релаксации  $\tau_{2R}$  комплексного иона  $YbCl_6^{3-}$  и парциальной электропроводностью  $\Lambda$  трихлорида иттербия в расплавленных смесях (мол. %): 13.2YbCl<sub>3</sub>-KCl (1) и 10YbCl<sub>3</sub>-CsCl (2)

Полученные зависимости интересны не только для установления корреляции между параметрами поступательного и вращательного движения комплексных хлоридных ионов. Они позволяют проводить оценку и прогнозирование транспортных свойств неизученных хлоридных расплавов, содержащих ионы иттербия, по данным спектроскопии КР.

**Заключение.** Метод спектроскопии КР *in situ* привлечен для получения новых сведений о строении, силовых и динамических характеристиках комплексных группировок в высокотемпературных ионных системах, содержащих трихлорид иттербия. Выявлена корреляция между временем ориентационной релаксации комплексного аниона  $YbCl_6^{3-}$  и проводимостью высокотемпературных электролитов  $YbCl_3$ -MCl (M = K, Cs). Полученные эмпирические уравнения могут быть использованы для оценки и прогнозирования электропроводности неизученных хлоридных расплавов, содержащих ионы иттербия.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00561а).

- [1] С. К. Gupta, N. Krishnamurthy. Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press (2005)
- [2] I. D. Zakir'yanova, A. B. Salyulev. Russ. Metallurgy (Metally) (2011) 754—759
- [3] И. Д. Закирьянова. Журн. прикл. спектр., **81**, № 2 (2014) 305—308 [I. D. Zakir'yanova. J. Appl. Spectr., **81** (2014) 301—304]
- [4] A. Matsuoka, K. Fukushima, K. Igarashi, Y. Iwadate, J. Mochinaga. Nippon Kugaku Kaishi, **5** (1993) 471—474
- [5] G. Papatheodorou, S. Yannopoulos. Light Scattering from Molten Salts: Structure and Dynamics, NATO Science Series (2001) 75—78
- [6] V. Dracopoulos, B. Gilbert, B. Borresen, G. Photiadis, G. Papatheodorou. J. Chem. Soc. Faraday Trans., **93** (1997) 3081—3088
- [7] G. Photiadis, B. Borresen, G. Papatheodorou. J. Chem. Soc. Faraday Trans., **94** (1998) 2605—2613
- [8] K. Fukushima, H. Yomoto, Y. Iwadate. J. Alloy. Compounds, **290** (1999) 114—118
- [9] Y. Iwadate, H. Yomoto, K. Fukushima. Molten Salt Forum, **5-6** (1998) 193—196
- [10] V. Maroni, E. Hathway, G. Papatheodorou. J. Phys. Chem., **78** (1974) 1134—1135
- [11] G. Papatheodorou. Inorg. Nucl. Chem. Lett., **11** (1975) 483—489
- [12] I. Basile, J. Ferraro, D. Gronet. J. Inorg. Nucl. Chem., **33** (1971) 1047—1053
- [13] J. Sebastian, H. Seifert. Termochim. Acta, **318** (1998) 29—37
- [14] А. Андерсон. Применение спектров комбинационного рассеяния, Москва, Мир (1977) 459—462
- [15] G. N. Papatheodorou. J. Chem. Phys., **66** (1977) 2893—2900
- [16] С. А. Кириллов. В кн. “Физическая химия ионных расплавов и твердых электролитов”, Киев, Наукова думка (1983) 120—125
- [17] M. H. Brooker, G. Papatheodorou. In “Advances in Molten Salt Chemistry”, **5**, Elsevier (1983) 58
- [18] И. Д. Корнякова, А. П. Хайменов, В. А. Хохлов, В. А. Кочедыков. Расплавы, **6** (1992) 57—60
- [19] А. М. Потапов. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов, автореф. дис. ... д-ра тех. наук, Екатеринбург (2009)
- [20] G. Janz. Phys. Chem. Ref. Data, **17** (1988) 1—309