

СТРОЕНИЕ И ДИНАМИКА КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ В РАСПЛАВАХ $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$ ($M = \text{K, Cs}$) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ 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 Yb-Cl и время ориентационной релаксации комплексной ионной группировки YbCl_6^{3-} . Получены эмпирические уравнения, описывающие корреляцию между динамическими характеристиками комплекса 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 Yb-Cl bond and the orientational relaxation time of the YbCl_6^{3-} complex ionic group are calculated. Empirical equations describing the correlation between the dynamic characteristics of the 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 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 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 ReX_3 кроме полос ν_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)

ν_5 наблюдаются дополнительные полосы, обусловленные искажением октаэдрических группировок $[\text{ReX}_6]$ при образовании между ними мостиковой связи посредством иона галогена 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 Yb_2O_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 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° , через боковую прозрачную стенку ячейки фокусировался на входную щель монохроматора.

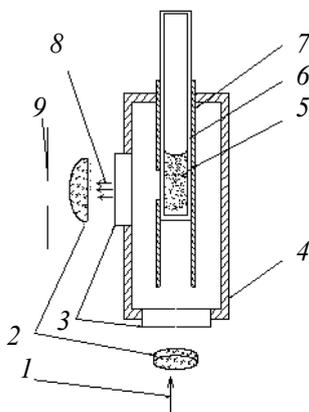


Рис. 1. Схема высокотемпературной приставки для регистрации спектров КР: 1 — луч лазера; 2 — фокусирующие линзы; 3 — кварцевые окна; 4 — дюралюминиевый блок; 5 — исследуемый расплав; 6 — оптическая кварцевая ячейка; 7 — электропечь; 8 — рассеянный свет; 9 — входная щель монохроматора

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 M_3YbCl_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} (ν_1) и деформационному колебанию F_{2g} (ν_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.%)	$T, ^\circ C$	ν, cm^{-1}		
13.2YbCl ₃ -KCl (кристалл)	20	278 ср	220 сл	148 ср
	390	271	—	146
	450	268	—	143
	630	266	—	138
13.2YbCl ₃ -KCl (расплав)	690	258 с	—	133 с
	700	258	—	132
	750	257	—	132
	785	256	—	131
10YbCl ₃ -CsCl (кристалл)	20	272 с	151 ср	137 ср
	300	267	—	137
	415	265	—	138
	505	262	—	137
10YbCl ₃ -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} (ν_1) и деформационному колебанию F_{2g} (ν_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.

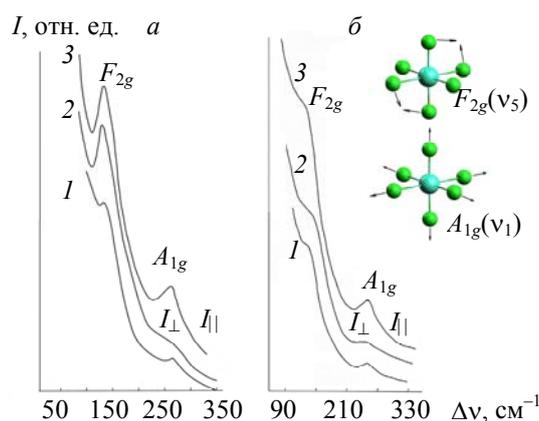


Рис. 2. Спектры КР смесей: *a* — $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$, 630 °С (кристалл) (1), 750 °С (расплав) (2, 3); *б* — $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$, 606 °С (кристалл) (1), 655 °С (расплав) (2, 3); на вставке — схема колебаний комплексного аниона YbCl_6^{3-}

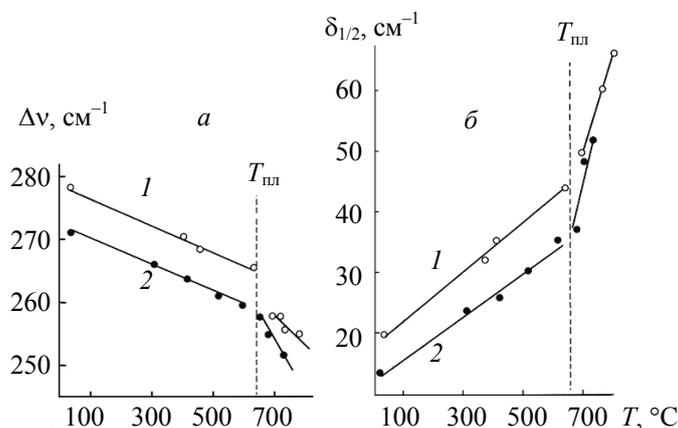


Рис. 3. Температурные зависимости частоты (*a*) и полуширины (*б*) полосы полностью симметричного валентного колебания A_{1g} комплексного аниона YbCl_6^{3-} в смесях (мол.%) 13.2 $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$ (1), 10 $\text{YbCl}_3\text{-CsCl}$ (2)

Силовые и динамические характеристики комплексного аниона YbCl_6^{3-} в расплавах $\text{YbCl}_3\text{-MCl}$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$). Для расчета силовой постоянной связи Yb-Cl в комплексном анионе 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; ν_1 — частота валентного колебания связи Yb-Cl ; M_{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 Ln-Cl , ширины анизотропной δ_{anis} (см^{-1}), изотропной δ_{is} (см^{-1}) компонент полосы A_{1g} и время ориентационной релаксации τ_{2R} (10^{-12} с) аниона 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	δ_{is}	δ_{anis}	τ_{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 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 ν_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 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 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 YbCl_6^{3-} . Для количественного описания динамики частицы в расплаве используют специальный параметр — время ориентационной релаксации (τ_{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 ν_1 комплексного аниона 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; δ_{is} и δ_{anis} — полуширины изотропной и анизотропной компонент полосы.

Экспериментальные δ_{is} и δ_{anis} и рассчитанные значения τ_{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 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 YbCl_6^{3-} по сравнению с ионом цезия ограничивает его переориентацию.

Корреляция между динамикой комплексного аниона 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 (η), электропроводностью (Λ) 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 η/T , ΛT , $1/D$. 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 CsCl и KCl для заданных температур рассчитана по уравнениям [20]), и с использованием полученных данных по динамике комплексного аниона YbCl_6^{3-} (табл. 2) установлена корреляция между временами ориентационной релаксации τ_{2R} и $1/(\Lambda T)$ (рис. 4), приведены уравнения, описывающие полученные эмпирические зависимости, и величины относительной аппроксимации.

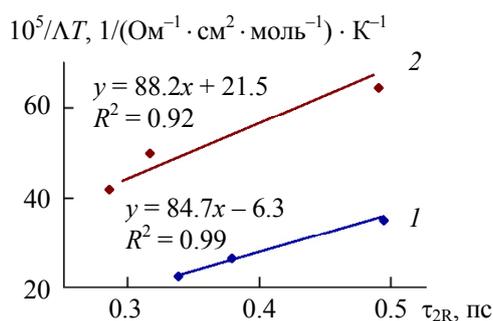


Рис. 4. Корреляция между временем ориентационной релаксации τ_{2R} комплексного иона $YbCl_6^{3-}$ и парциальной электропроводностью Λ трихлорида иттербия в расплавленных смесях (мол. %): 13.2YbCl₃-KCl (1) и 10YbCl₃-CsCl (2)

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