

***In situ* ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ИТТЕРБИЯ В РАСПЛАВЕ YbCl_3 – KCl МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА**

И. Д. Закирьянова

УДК 535.375.5:546.668

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской АН,
Екатеринбург, Россия; e-mail: optic96@mail.ru;
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

(Поступила 8 апреля 2021)

На примере оксидно-хлоридной системы Yb_2O_3 – YbCl_3 – KCl предложен и апробирован подход, позволяющий исследовать кинетику растворения оксидов редкоземельных металлов в высокотемпературных расплавленных солевых средах методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Получены доказательства химического механизма растворения оксида иттербия в расплаве YbCl_3 – KCl и необратимости протекающей химической реакции. Установлено, что концентрация реагента — оксида иттербия — уменьшается во времени по экспоненциальному закону, порядок реакции по Yb_2O_3 — первый.

Ключевые слова: *спектроскопия комбинационного рассеяния света, кинетика растворения, оксид иттербия, хлоридные расплавы, скорость и порядок реакции.*

Using the Yb_2O_3 – YbCl_3 – KCl oxide-chloride system as an example, an approach has been proposed and tested, which makes it possible to study the kinetics of dissolution of rare-earth metal oxides in high-temperature melted salt media by Raman spectroscopy. Evidence has been obtained for the chemical mechanism of dissolution of ytterbium oxide in the YbCl_3 – KCl melt and the irreversibility of the ongoing chemical reaction. It was found that the concentration of the reagent, namely, ytterbium oxide, decreases with time according to an exponential law. The reaction order with respect to Yb_2O_3 is the first.

Keywords: *Raman spectroscopy, dissolution kinetics, ytterbium oxide, chloride melts, reaction rate, reaction order.*

Введение. Иттербий — один из наиболее востребованных редкоземельных элементов, применяемых для оптических приложений. Он входит в состав оптоволокна самых мощных на сегодняшний день ИК-лазеров. Материалы с ним используются для повышения эффективности кремниевых солнечных батарей и в области телекоммуникаций. Люминофоры, в состав которых входят ионы иттербия, служат для преобразования рентгеновского излучения в видимый свет, что позволяет значительно снизить дозу излучения, необходимую для получения медицинских рентгенографических снимков. Препараты на основе иттербия-169 используют в ядерной медицине для диагностических исследований и радиотерапии [1–4].

Иттербий получают методом металлотермии, восстанавливая оксид иттербия Yb_2O_3 лантаном. При этом восстановленный металл содержит остаточные примеси лантана и кислорода, которые удаляют последующей сублимацией [3]. В настоящее время разрабатываются новые технологии получения иттербия. Наиболее перспективно электрохимическое восстановление Yb_2O_3 до металла в расплавленных солевых средах с использованием твердооксидной кислородпроводящей мембраны (SOM-технология) [5]. Это экологически чистый процесс, в результате которого иттербий образуется на катоде, в то время как на аноде выделяется чистый газообразный кислород.

***In situ* STUDY OF YTTERBIUM OXIDE CHEMICAL DISSOLUTION KINETICS IN YbCl_3 – KCl MELT BY RAMAN SPECTROSCOPY**

I. D. Zakiryaynova (*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia; e-mail: optic96@mail.ru; Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*)

Растворимость оксида Yb_2O_3 в хлоридных расплавах зависит от состава электролита, например, в расплаве LiCl-KCl составляет $<2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, в расплаве LiCl-KCl-AlCl_3 увеличивается на порядок [6]. Для эффективной реализации SOM-технологии необходимо, чтобы растворимость оксида составляла несколько мольных процентов [5]. Это может быть достигнуто введением галогенидов редкоземельных элементов в состав электролита [7–10]. Однако остаются не решенными вопросы о механизме и кинетике растворения Yb_2O_3 в солевых расплавах, сведения о которых необходимы для развития технологии электрохимического получения иттербия. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) может быть применен для решения задач подобного рода [11–15].

В данной работе впервые на примере расплавленной солевой смеси состава $0.5\text{YbCl}_3-0.5\text{KCl}$ рассмотрены механизм и кинетика взаимодействия оксида иттербия с хлоридным расплавом, данные получены *in situ* методом КР-спектроскопии.

Эксперимент. Безводный трихлорид иттербия получен по методике, описанной в [16], хлорированием его оксида в парах четыреххлористого углерода марки ХЧ при температуре 700 °С в течение 24 ч. Качество синтезированного безводного YbCl_3 контролировали визуальным методом определения прозрачности раствора соли в дистиллированной воде. Использованы образцы, при растворении которых отсутствуют мутность и опалесценция раствора, что свидетельствует о химической чистоте синтезированного трихлорида иттербия.

Для приготовления смеси состава $0.5\text{YbCl}_3-0.5\text{KCl}$ хлорид калия (марки ХЧ), предварительно обезвоженный под вакуумом при постепенном повышении температуры и переплавленный в атмосфере аргона, сплавляли с соответствующим количеством синтезированного YbCl_3 . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием термоанализатора STA 449C Jupiter® (Netzsch, Германия) определена температура ликвидуса полученного плава (406 °С), что согласуется с данными [17] для заданного состава солевой композиции. Расплав полученной смеси прозрачный, не имеет осадка или взвешенных частиц. Оксид иттербия марки ХЧ прокаливали при 700 °С в течение 4 ч для удаления возможных примесей адсорбированной воды. В КР-спектре Yb_2O_3 зарегистрированы колебательные полосы при 96, 119, 134, 143, 310, 362, 434 и 610 см⁻¹, наибольшую интенсивность имеет полоса при 362 см⁻¹, интенсивность остальных полос мала [18]. Поэтому именно эта колебательная частота в КР-спектре оксидно-хлоридной системы использована для идентификации фазы оксида иттербия. Концентрацию Yb_2O_3 (2 мол. %), вводимого в хлоридный расплав, и температуру проведения эксперимента (700 °С) выбирали с учетом данных по температурам ликвидуса [7], чтобы в равновесном состоянии система представляла собой гомогенный оксидно-хлоридный расплав. Все операции с приготовленными реактивами и смесями проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого азота.

Спектры КР гомогенных хлоридных и оксидно-хлоридных расплавов зарегистрированы с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды), включающего в себя источник монохроматического лазерного излучения мощностью 50 мВт, $\lambda = 532$ нм (180°-ная схема рассеяния) и охлаждаемый ССD-детектор. Конструкция снабжена высокотемпературным фокусирующим зондом для проведения измерений *in situ*, что позволяет расположить зонд в непосредственной близости от исследуемого объекта. За счет этого минимизируется попадание в оптическую систему возможных сторонних сигналов и повышается надежность результатов. Стандартная процедура состоит из первоначальной регистрации теплового фона от нагретой печи и ячейки при перекрытом лазерном луче и регистрации КР-спектра образца. Учет влияния теплового фона проводится автоматически с использованием программного обеспечения AvaSoft-Raman.

При регистрации спектров расплавленных образцов в качестве контейнера использован герметичный капилляр длиной 150 мм и внутренним диаметром 4 мм, изготовленный из оптически прозрачного кварца. Капилляр помещали в высокотемпературную оптическую приставку (рис. 1), выполненную в виде дюралюминиевого блока с нихромовым нагревателем и верхним торцевым кварцевым окном для пропускания падающего и рассеянного света. Загрузку образцов в капилляр и его герметизацию проводили в боксе с сухой инертной атмосферой. После регистрации спектра расплавленной хлоридной смеси $\text{YbCl}_3\text{-KCl}$ в холодную зону капилляра загружали навеску прессованного Yb_2O_3 , проводили ее сброс в расплав, визуально фиксируя погружение на дно капилляра, и регистрировали КР-спектры оксидно-хлоридной системы при различных временах выдержки. Спектры зарегистрированы в диапазоне 150–900 см⁻¹, время регистрации одного спектра ≤ 20 с. Наблюдаемые при растворении оксида иттербия количественные изменения спектральных характеристик использованы для расчета кинетических параметров взаимодействия Yb_2O_3 с хлоридным расплавом. Для кор-

ректного сравнения спектров расплавов различного состава рассчитаны их нормированные интенсивности [19]:

$$I(\omega)_{\text{normal}} = (I(\omega) - I_{\min}) / (I_{\max} - I_{\min}),$$

где $I(\omega)$, I_{\min} и I_{\max} — интенсивности при частоте ω , 900 и 150 см^{-1} соответственно. Интенсивность рэлеевского рассеяния чувствительна к наличию каких-либо взвесей частиц, и это представляет определенную проблему для корректного сравнительного анализа спектров КР гетерогенных систем. Поэтому при проведении данного исследования Yb_2O_3 использован в прессованном виде, а оптическая схема организована таким образом, чтобы регистрировать сигнал от объема гомогенного расплава, расположенного в стороне от погруженного в него оксида (рис. 1). Отсутствие взвеси частиц в процессе растворения оксида иттербия контролировали по стабильности относительной интенсивности в спектрах КР регистрируемого крыла рэлеевского рассеяния.

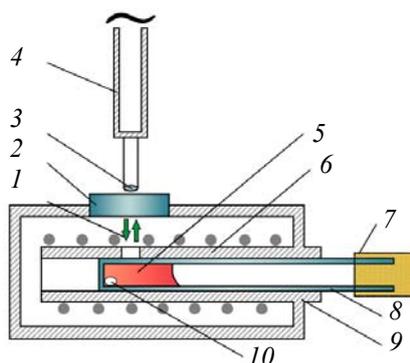
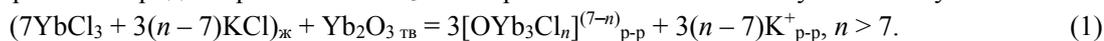


Рис. 1. Схема высокотемпературной оптической приставки для регистрации КР-спектров: 1 — падающий и рассеянный свет; 2 — оптически прозрачное кварцевое окно; 3 — короткофокусная линза; 4 — высокотемпературный зонд; 5 — расплав; 6 — нагреватель; 7 — пробка из вакуумной резины; 8 — оптически прозрачный кварцевый капилляр; 9 — наружный блок; 10 — навеска Yb_2O_3

Фазовый анализ проб, полученных после проведения высокотемпературных оптических экспериментов с использованием КР-микроскопа-спектрометра U 1000 (Renishaw, Англия) и автоматического рентгеновского дифрактометра D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) не показал наличия каких-либо продуктов взаимодействия материала контейнера и оксидно-хлоридного расплава. Стенки кварцевой ячейки оставались прозрачными после проведения экспериментов.

Результаты и их обсуждение. Механизм взаимодействия оксида иттербия с расплавом $\text{YbCl}_3\text{--KCl}$. На рис. 2 приведен спектр расплавленной смеси $0.5\text{YbCl}_3\text{--}0.5\text{KCl}$ при 700°C . Интенсивная асимметричная колебательная полоса в области 280 см^{-1} с полушириной 70 см^{-1} отвечает колебаниям Yb--Cl -связи октаэдрической группы $[\text{YbCl}_6]$ [20]. При введении оксида иттербия в хлоридный расплав в спектрах наблюдаются качественные и количественные изменения (кривые 2—7): уменьшение интенсивности и смещение максимума основной колебательной полосы в область более низких частот (от 279 до 266 см^{-1}); появление дополнительной полосы с максимумом при 447 см^{-1} , отвечающей колебаниям оксихлоридных Yb--O -групп $[\text{OYb}_3\text{Cl}_n]$ [20]. По мере увеличения времени выдержки Yb_2O_3 в контакте с хлоридным расплавом отмечены постепенное возрастание и последующая стабилизация нормализованной интенсивности полосы при 447 см^{-1} ; колебательных полос Yb_2O_3 не обнаружено. Это свидетельствует о завершении процесса растворения оксида в хлоридном расплаве и гомогенизации системы.

На основании полученных данных можно предположить, что гетерогенная реакция растворения оксида иттербия в хлоридном расплаве $\text{YbCl}_3\text{--KCl}$ протекает по химическому механизму



Согласно реакции (1), хлорид калия, входящий в состав расплава-растворителя, выступает как донор анионов хлора, участвующих в образовании оксихлоридных ионных групп $[\text{OYb}_3\text{Cl}_n]^{(7-n)}$. Образование таких сложных структурных единиц в расплаве должно привести к снижению подвижности ионов иттербия и хлора и, как следствие, ухудшению ион-проводящих свойств электролита. Действительно, при исследовании проводимости систем $\text{YbCl}_3\text{--KCl}$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--YbCl}_3\text{--KCl}$ [7] обнаружено, что добавки оксида приводят к уменьшению удельной электропроводности расплава.

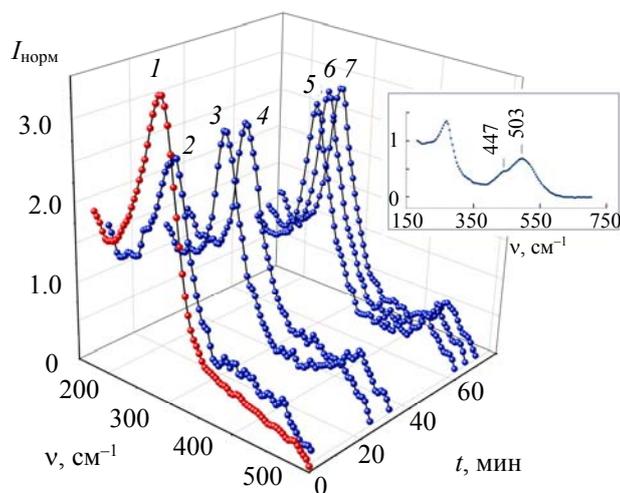


Рис. 2. КР-спектры расплава $0.5\text{YbCl}_3\text{--}0.5\text{KCl}$ в контакте с 2 мол. % Yb_2O_3 , $700\text{ }^\circ\text{C}$, для различных времен выдержки; на вставке — КР-спектр системы при $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$

В соответствии с реакцией (1) растворимость Yb_2O_3 должна возрастать при увеличении концентрации хлорида иттербия: большее содержание YbCl_3 позволяет сформировать больше оксихлоридных групп $[\text{OYb}_3\text{Cl}_n]$. Это согласуется с работами [8, 10, 21, 22], в которых показано, что растворимость оксидов редкоземельных металлов возрастает при увеличении концентрации их хлоридов или фторидов в расплаве.

При снижении температуры ниже температуры ликвидуса высокочастотная компонента спектра приобретает сложный вид (рис. 2, вставка): кроме полосы с максимумом при 447 см^{-1} появляется дополнительная компонента при 503 см^{-1} , отвечающая фазе YbOCl [20]. Колебательной полосы в области 360 см^{-1} , которую можно отнести к фазе оксида иттербия, в спектре не наблюдается. Для более подробного анализа зарегистрирован спектр застывшего расплава при комнатной температуре в диапазоне $50\text{--}650\text{ см}^{-1}$ с помощью КР-микроскопа-спектрометра U 1000.

В спектре плава, полученного после проведения высокотемпературного оптического эксперимента (рис. 3), присутствуют полосы при $86, 140, 269$ и 537 см^{-1} , относящиеся к фазе YbOCl [20]. Характеристические колебательные полосы Yb_2O_3 не обнаружены. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что реакция (1) является необратимой.

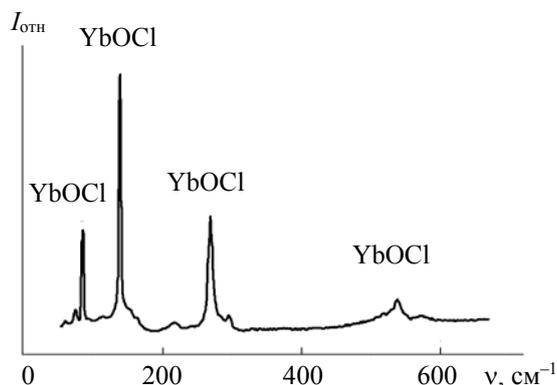


Рис. 3. КР-спектр застывшего плава $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--YbCl}_3\text{--KCl}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$) после проведения высокотемпературного оптического эксперимента

Кинетика взаимодействия оксида иттербия с расплавом $\text{YbCl}_3\text{--KCl}$. Прямая зависимость интенсивности полос в спектре КР от концентрации рассеивающих частиц [23] позволяет использовать по-

лученные данные для определения кинетических параметров растворения Yb_2O_3 в хлоридном расплаве. На рис. 4, а представлены нормализованные интенсивности полосы при 447 см^{-1} , которые прямо связаны с концентрацией продукта реакции (1) — оксихлоридной группой $[\text{OYb}_3\text{Cl}_n]$. Видно, что наиболее существенные изменения нормализованной интенсивности происходят в первые минуты процесса, что свидетельствует об интенсивном растворении оксида иттербия, затем процесс постепенно замедляется. Спустя 60—70 мин нормализованные интенсивности стабилизируются, что указывает на достижение системой равновесного состояния, отвечающего завершению процесса растворения и образованию гомогенного оксидно-хлоридного расплава. Согласно (1), из одного моля Yb_2O_3 образуется три моля $[\text{OYb}_3\text{Cl}_n]$. Это позволяет оценить изменение концентрации продукта и реагента реакции (1) во времени (рис. 4, б).

Для определения порядка реакции использован графический метод. Именно в координатах $\ln C - t$ (C — концентрация Yb_2O_3 , t — время) изменение концентрации реагента имеет линейный вид (рис. 4, в). Из полученной зависимости определены порядок и константа скорости реакции, вид кинетического уравнения, период полупревращения оксида иттербия, начальная скорость реакции и средняя скорость за первые 14 мин его взаимодействия с хлоридным расплавом (табл. 1).

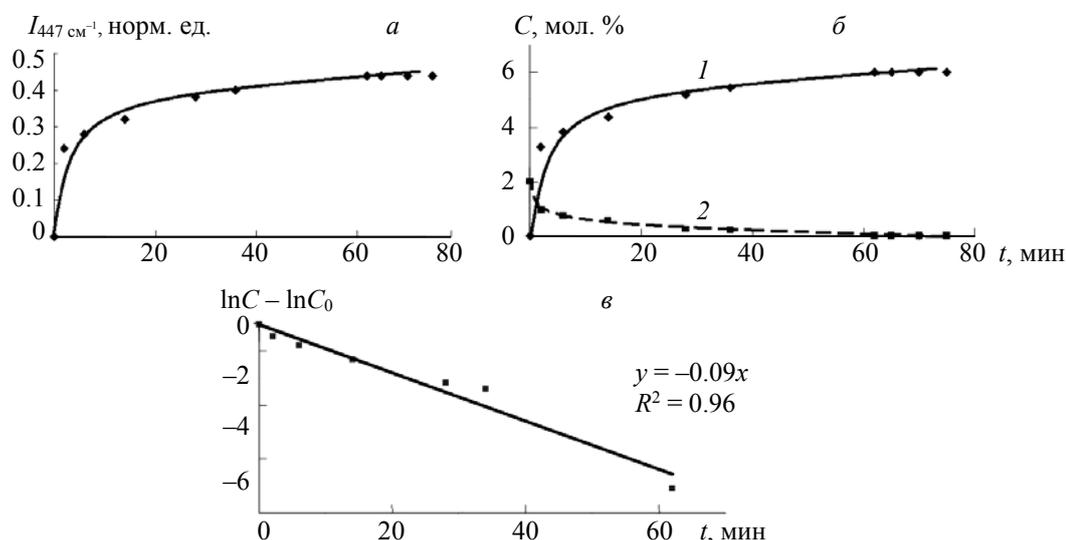


Рис. 4. Изменения нормализованной интенсивности полосы при 447 см^{-1} в КР-спектре расплава $\text{YbCl}_3\text{--KCl--Yb}_2\text{O}_3$ во времени (а); концентрации продукта ($[\text{OYb}_3\text{Cl}_n]$, кривая 1) и реагента (Yb_2O_3 , кривая 2) реакции (1) во времени (б); концентрации оксида иттербия во времени в координатах $\ln C - t$, C_0 — начальная концентрация Yb_2O_3 (в)

Т а б л и ц а 1. Кинетические параметры реакции (1) при $T = 700\text{ °C}$

Порядок реакции по Yb_2O_3	Первый
Константа скорости реакции, мин^{-1}	0.09
Кинетическое уравнение (V — скорость реакции, $\text{мол. \%}/\text{мин}$; C — концентрация Yb_2O_3 , мол. \%)	$V = 0.09C$
Изменение концентрации Yb_2O_3 во времени	$C = C_0 e^{-0.09t}$
Начальная скорость реакции по Yb_2O_3 , $\text{мол. \%}/\text{мин}$	0.18
Средняя скорость реакции по Yb_2O_3 за первые 14 мин взаимодействия, $\text{мол. \%}/\text{мин}$	0.10
Период полупревращения Yb_2O_3 , мин	7.7

Порядок реакции является фундаментальной кинетической характеристикой и определяется природой взаимодействующих веществ. Константа и скорость реакции зависят от температуры и степени дисперсности оксида иттербия. В частности, можно ожидать, что повышение температуры, как и увеличение площади контакта между твердой и жидкой фазами, приведет к интенсификации процесса.

Заключение. Методом КР-спектроскопии получены прямые доказательства химического взаимодействия оксида иттербия с расплавом $\text{YbCl}_3\text{--KCl}$; предложен механизм и доказана необратимость протекающей химической реакции. С использованием метода КР-спектроскопии на примере оксидно-хлоридной системы $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--YbCl}_3\text{--KCl}$ апробирован подход, позволяющий проводить исследование кинетики растворения оксидов РЗМ в хлоридных расплавах. Определены порядок и константа скорости реакции химического растворения оксида иттербия в расплаве $\text{YbCl}_3\text{--KCl}$, вид кинетического уравнения, период полупревращения оксида иттербия, начальная скорость реакции. Установлено, что концентрация реагента — оксида иттербия — уменьшается во времени по экспоненциальному закону, порядок реакции по Yb_2O_3 — первый. Полученные численные кинетические характеристики химического растворения оксида иттербия в расплаве $\text{YbCl}_3\text{--KCl}$ при 700 °С могут быть использованы в качестве оценочных при разработке технологии электрохимического восстановления Yb_2O_3 до металла в расплавленных солевых средах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00561а). Эксперименты и рентгенофазовый анализ образцов при нормальных условиях проведены на оборудовании ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

- [1] Q. Y. Zhang, X. Y. Huang. *Progr. Mat. Sci.*, **55** (2010) 353—427, doi: 10.1016/j.pmatsci.2009.10.001
- [2] D. Xu, Y. Zhang, D. Zhanga, Sh. Yang. *Cryst. Eng. Commun.*, **17** (2015) 1106—1114, doi: 10.1039/c4ce01970a
- [3] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press (2005) 31—32
- [4] G. E. Kodina, V. N. Kulakov, I. N. Sheino. *Saratov J. Med. Sci. Res.*, **10** (2014) 849—858
- [5] X. Guan, U. B. Pal, Y. Jiang, Sh. Su, J. Sustain. *Metall.*, **2** (2016) 152—166, doi: 10.1007/s40831-016-0044-x
- [6] Y. Yongde, L.I. Xing, Z. Milin, T. Hao, H. Wei, X. Yuna, Z. Zhijian. *Energy Proc.*, **39** (2013) 408—414, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.230>
- [7] E. V. Nikolaeva, I. D. Zakiryanova, A. L. Bovet, I. V. Korzun. *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 016502, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd64a>
- [8] I. D. Zakir'yanova, E. V. Nikolaeva, I. V. Korzun. *Mat. Sci. Forum*, **989** (2020) 91—96, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.91>
- [9] I. V. Korzun, E. V. Nikolaeva, I. D. Zakir'yanova. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2020), <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09558-2>
- [10] X. Guo, J. Sietsma, Y. Yang. In: *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*, Elsevier (2015) 223—234
- [11] И. Д. Закирьянова, П. А. Архипов, Д. О. Закирьянов. *Журн. прикл. спектр.*, **82**, № 6 (2015) 826—831 [I. D. Zakir'yanova, P. A. Arkhipov, D. O. Zakir'yanov. *J. Appl. Spectr.*, **82** (2016) 301—304], doi: 10.1007/s10812-016-0205-5
- [12] И. Д. Закирьянова. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 2 (2014) 305—308 [I. D. Zakir'yanova. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 301—304]
- [13] P. A. Arkhipov, I. D. Zakir'yanova, A. S. Kholkina, I. V. Korzun, A. O. Khudorozhkova. *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) 5322—5326, doi: 10.1149/2.0461708jes
- [14] S. Park, J. Yun. *J. Rare Earths*, **38** (2020) 793—800, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.008>
- [15] E. Stefanidaki, G. M. Photiadis, C. G. Kontoyannis, A. F. Vik, T. Østvold. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11** (2002) 2302—2307, <https://doi.org/10.1039/B111563B>
- [16] Г. Е. Ревзин. В сб.: *Методы получения химических реактивов и препаратов*, Москва, ИРЕА (1967) 124—129
- [17] J. Sebastian, H. J. Seifert. *Termochim. Acta*, **318** (1998) 29—37, doi: 10.1016/S0040-6031(98)00326-8
- [18] Y. U. Jinqui, C. I. Lei, H. E. Huaqiang, Y. A. N. Shihong, H. U. Yunsheng, W. U. Hao. *J. Rare Earths*, **32** (2014) 1—4
- [19] Y. Iwadate. In: *Molten Salts Chemistry. From Lab to Applications*, Elsevier (2013) 17—31, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00002-0>
- [20] I. D. Zakiryanova, D. O. Zakiryanov. *J. Mol. Liquids*, **318** (2020) 114054, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114054>
- [21] X. Zhu, Sh. Sun, C. Liu, G. Tu. *J. Rare Earths*, **36** (2018) 765—771, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.004>
- [22] X. Guo, Z. Sun, J. Sietsma, B. Blanpain, M. Guo, Y. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57** (2018) 1380—1388, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04125>
- [23] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, Москва, Мир (1964) 465—486