Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

firof

# ТРОПИН Олег Алексеевич

# Образование соединений РЗЭ(II) (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физикотехнологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель	кандидат химических наук, PhD, доцент, Волкович Владимир Анатольевич
Официальные оппоненты:	Останина Татьяна Николаевна, доктор химических наук, профессор, Федеральное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института; Потапов Алексей Михайлович, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник лаборатории коррозии;

**Пасечник Лилия Александровна,** кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов

Защита состоится «03» июня 2025 г. в 12:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: ссылка <u>https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7080</u>

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Cer

Семенищев Владимир Сергеевич

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы исследования

Интерес к процессам с участием редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений в солевых расплавленных электролитах обусловлен разработкой пирохимических методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), а также технологий электролитического получения РЗЭ. Рынок РЗЭ развивается интенсивными темпами, мировое потребление лантанидов составляет более 200 тыс. тонн в год, что почти на 30 % выше показателей 2014 г. (151 тыс. тонн) [1]. Редкоземельные элементы широко применяют в электронике, металлургии, химии и нефтехимии, медицине, атомной промышленности и космонавтике. Основными методами получения РЗЭ являются металлотермия и электролиз расплавленных сред. Электрохимическое получение лантанидов имеет ряд преимуществ, поскольку обладает необходимой селективностью, обеспечивающей эффективное их восстановление, и не вносит посторонних примесей в готовый продукт.

В настоящее время 10,3 % энергии, производимой в мире, вырабатывается на атомных электростанциях [2]. Увеличение вклада атомной энергетики позволит снизить зависимость экономики от ископаемого топлива (нефть, уголь, природный газ) и сократить глобальные выбросы углекислого газа, которые составляют более 34 млрд. тонн/в год [3] ежегодно и увеличиваются в среднем на 0,6% в год [4]. Для снижения антропогенного воздействия на климат, обусловленного парниковым эффектом, было подписано международное соглашение (Киотский протокол), которое предусматривает ограничение выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу. Повышение эффективности использования потенциала атомной энергетики возможно при переходе на замкнутый ядерный топливный цикл, предусматривающий переработку ОЯТ и разделение делящихся материалов и продуктов деления, в том числе из группы редкоземельных элементов.

Уран и плутоний, содержащиеся в ОЯТ, могут быть использованы для рефабрикации ядерного топлива (уранового или смешанного уран-плутониевого). Кроме того, в ОЯТ присутствуют минорные актиниды (нептуний, америций, кюрий) и продукты деления (благородные металлы, редкоземельные и другие элементы). Содержание РЗЭ в ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах составляет более 24 кг/т, а в ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах может доходить до 47 кг/т. Некоторые лантаниды обладают высокими значениями сечения захвата тепловых нейтронов и являются нейтронными ядами. Таким образом, переработка ОЯТ подразумевает отделение ценных компонентов (актинидов, благородных металлов) от прочих «вредных» компонентов, которые являются нейтронными ядами, либо не имеют практического применения, и, в свою очередь, подлежат захоронению в форме твердых отходов. Переработка ОЯТ является целесообразной и позволяет более рационально использовать ресурсы урана.

Методы переработки ОЯТ обычно подразделяют на водные и неводные. К водным методам относят хорошо зарекомендовавший себя PUREX-процесс, который обеспечивает глубокое извлечения урана и плутония, высокие коэффициенты очистки от продуктов деления, что позволяет повторно использовать U и Pu для изготовления нового топлива для реакторов. Но экстракционные методы имеют свои недостатки, связанные с достаточно сложной реализацией схем переработки в техническом и экономическом плане (высокая стоимость экстрагента и оборудования), а также проблемами, связанными с обеспечением ядерной безопасности и образованием большого количества жидких радиоактивных отходов. Немаловажным недостатком является невозможность переработки маловыдержанного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

Пироэлектрохимические методы переработки ОЯТ обладают рядом преимуществ по сравнению с водными методами: солевые растворители, в которых происходит переработка топлива, обладают высокой радиационной стойкостью, метод позволяет

перерабатывать отработавшее ядерное топливо с коротким временем выдержки. Пироэлектрохимические методы обеспечивают бо́льшую радиационную безопасность, уменьшая объем и время хранения радиоактивных отходов и открывают возможность создания действительно короткого замкнутого ядерного топливного цикла.

Поскольку химические и электрохимические свойства актинидов и лантанидов близки, то одним из ключевых моментов для разработки способов глубокого разделения и селективного выделения данных элементов является получение достоверной информации об их электрохимическом поведении и ионно-координационном состоянии в солевых средах. Также, принимая во внимание концепцию разделения и трансмутации, целью которой является выделение долгоживущих продуктов деления из ОЯТ с последующей трансмутацией их в специально предназначенных реакторах, изучение электрохимического поведения лантанидов является актуальным в настоящее время и позволит получить необходимые данные для реализации эффективного разделения компонентов ОЯТ пироэлектрохимическим методом.

Комплексное изучение поведения соединений РЗЭ в степени окисления +2 в хлоридных электролитах электрохимическими и спектрскопичсекими методами определяет актуальность темы диссертации. Исследование процессов восстановления ионов РЗЭ(III) и образования РЗЭ(II) (РЗЭ = Eu, Sm, Yb) позволит получить справочные данные (электрохимические и термодинамические характеристики соответствующих соединений, электронные спектры поглощения, коэффициенты экстинкции комплексных ионов), востребованные при разработке процессов электролитического выделения РЗЭ из расплавленных солевых электролитов и, в случае самария и европия, технологий пироэлектрохимической переработки ОЯТ. Поэтому разработка неводных переработки ОЯТ и повторного использования ядерного методов топлива. обеспечивающих в том числе устойчивое развитие ядерной энергетики и потребности общества в энергии, являются актуальной задачей.

## Степень разработанности темы исследования

Электрохимические и термодинамические свойства элементов и их соединений являются фундаментальными количественными характеристиками, которые позволяют разрабатывать и оптимизировать технологии, связанные с выделением и разделением металлов в различных солевых средах. В научно-технической литературе присутствует обширная информация, посвященная электрохимическим достаточно и термодинамическим свойствам лантанидов в расплавах хлоридов щелочных металлов, но, к сожалению, данная информация является рассеянной, иногда противоречивой и взаимно несогласованной. Поэтому существует необходимость тщательно изучать данные свойства РЗЭ в различных хлоридных солевых системах. В основном исследования посвящены соединениям лантанидов в степени окисления +3, поскольку они являются наиболее устойчивыми формами в расплавах хлоридов щелочных металлов, соединениям РЗЭ низшей степени окисления (+2) в научной литературе уделяется намного меньше внимания. Спектроскопические исследования, посвященные соединениям РЗЭ в степени окисления +3 в хлоридных расплавах различного состава, достаточно широко представлены в литературе, но информация об электронных спектрах поглощения (ЭСП) растворов дихлоридов лантанидов в хлоридных растворителях ограничена и отрывочна. В связи с этим изучение ЭСП дихлоридов РЗЭ является перспективным, поскольку позволяет изучить поведение лантанидов не только в приэлектродном слое (в случае электрохимических методов), но и в объеме солевого расплава.

## Объект и предмет исследования

Объект исследования – расплавы на основе хлоридов щелочных металлов, содержащих ионы иттербия, самария и европия.

Предметом исследования — закономерности восстановления ионов РЗЭ и образования ионов иттербия, самария и европия в степени окисления +2.

Цель работы – определение электрохимических, термодинамических и спектроскопических характеристик соединений редкоземельных элементов (Yb, Sm, Eu) в степени окисления +2 в расплавах хлоридов щелочных металлов и установление закономерностей электрохимического и химического восстановления ионов РЗЭ(III) в расплавах, имеющих технологическое значение.

## Для достижения цели работы было необходимо решить следующие задачи:

- определить стадии процесса восстановления ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) на вольфрамовом катоде в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl и эквимольной смеси NaCl-KCl;

- определить электрохимические и термодинамические характеристики комплексных соединений иттербия, самария и европия в степенях окисления +3 и +2 в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl и эквимольной смеси NaCl–KCl с помощью методов потенциометрии и циклической вольтамперометрии;

- провести регистрацию электронных спектров поглощения растворов дихлоридов лантанидов (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов различного катионного состава (NaCl–KCl, 6NaCl–5KCl-9CsCl, 3LiCl–2KCl и 7LiCl–2KCl–3CsCl), выполнить расчёт коэффициентов экстинкции ионов РЗЭ(II);

- установить влияние температуры и природы соли растворителя на электрохимические, термодинамические и спектроскопические свойства соединений иттербия, самария и европия в хлоридных расплавах;

- методами спектроэлектрохимии исследовать процесс восстановления трихлоридов лантанидов (Yb, Sm, Eu) в расплавах 6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl, выполнить расчёт коэффициентов экстинкции ионов РЗЭ(II), определить влияние температуры, природы соли-растворителя, концентрации хромофора на спектроскопические свойства ионов указанных РЗЭ в степени окисления +2.

### Методология и методы научного исследования

В ходе выполнения работы были исследованы электрохимические, термодинамические, оптические свойства растворов дихлоридов и трихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов различного катионного состава. Применение совокупности независимых экспериментальных методов (стационарных и нестационарных электрохимических методов, высокотемпературной спектроскопии и спектроэлектрохимии) в сочетании с использованием современного оборудования и комплекса различных методов анализа позволило получить достоверные результаты.

Ионно-координационное состояние РЗЭ (РЗЭ = Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов исследовали методом электронной спектроскопии поглощения с помошью оригинальной установки, собранной на базе быстродействующих оптоволоконных спектрометров Ocean Optics SD2000, Avantes AvaSpec-2048FT-2-SPU. Для получения расплавов, содержащих ионы РЗЭ(II), предварительно получали солевые смеси, содержащие дихлориды соответствующих элементов. При интерпретации спектров использовали современные представления о комплексообразовании в солевых расплавах. Для изучения электрохимических и термодинамических свойств хлоридов лантанидов использовали стационарные и нестационарные электрохимические методы циклическую вольтамперометрию, (потенциометрию, поляризацию, катодное восстановление). Для их реализации был применён потенциостат/гальваностат AUTOLAB PGSTAT 12/30/302. Для получения дополнительной информации о процессах образования ионов РЗЭ(II) в солевых расплавах использовали электрохимическое и химическое (водородом) восстановление ионов РЗЭ(III) с одновременным (in situ) проведением спектроскопических измерений. Все спектроскопические исследования и синтез солевых смесей, содержащих дихлориды лантанидов, проводили в инертном перчаточном боксе Glovebox Systemtechnik, обеспечивающим содержание в атмосфере кислорода менее 0,0002 % и влаги менее 0,00001 %. Анализ на содержание лантанидов в расплаве производили с помощью спектрофотометрического анализа. Дополнительно, с помощью оксидиметрии (ванадатометрии) определяли среднюю степень окисления лантанидов в замороженных плавах.

#### Положения, выносимые на защиту:

- закономерности электрохимического поведения комплексных ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) и их термодинамические и транспортные свойства в расплавах хлоридов щелочных металлов (6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl);

- спектроскопические характеристики комплексных ионов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в степени окисления +2 в расплавах хлоридов щелочных металлов (NaCl-KCl, 6NaCl-5KCl-9CsCl, 3LiCl-2KCl и 7LiCl-2KCl-3CsCl);

- результаты спектроэлектрохимических исследований процессов образования растворов дихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) из трихлоридов в расплавах хлоридов щелочных металлов (6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl);

- оптические свойства замороженных плавов хлоридов щелочных металлов (6NaCl-5KCl-9CsCl и NaCl-KCl), содержащих трихлориды и дихлориды РЗЭ (Yb, Sm, Eu).

#### Научная новизна работы

1. Впервые получены систематические данные об электронных спектрах поглощения растворов дихлоридов иттербия, самария и европия в хлоридных расплавах различного состава в широком диапазоне температур: эвтектических смесях 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823–1023 K, 3LiCl–2KCl при 723–1023 K, 7LiCl–2KCl–3CsCl при 623–1023 K и эквимольной смеси NaCl–KCl (при 1023 K). Для всех систем рассчитаны коэффициенты экстинкции комплексных хлоридных ионов РЗЭ(II) в интервале 300–1100 нм, определенно влияние катионного состава соли-растворителя, температуры расплава и концентрации хромофора в расплаве на положение максимумов и форму зарегистрированных электронных спектров поглощения.

2. Получены температурные зависимости условных формальных окислительновосстановительных потенциалов иттербия, самария, европия (стационарными и нестационарными электрохимическими методами) в расплавах NaCl–KCl (при 973–1123 K), 6NaCl–5KCl–9CsCl (при 823–1123 K), определены основные термодинамические и транспортные характеристики комплексных соединений РЗЭ(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов (изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и константы равновесия реакций образования хлоридов, коэффициенты диффузии комплексных ионов), определено влияние природы соли растворителя на данные величины.

3. Установлены закономерности образования ионов самария, иттербия и европия в степени окисления +2 в расплавах на основе NaCl–KCl при 1023–1123 К и 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823–1123 К.

4. Впервые получены электронные спектры поглощения замороженных хлоридных плавов, содержащих трихлориды и дихлориды лантанидов (Yb, Sm, Eu).

# Теоретическая и практическая значимость работы

Данные об электронных спектрах поглощения ионов двухвалентных лантанидов (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов, величинах коэффициентов экстинкции, условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов лантанидов, коэффициентов диффузии ионов лантанидов в солевых расплавах, значениях изменения свободной энергии Гиббса образования хлоридных соединений исследованных элементов имеют самостоятельное значение в качестве справочных величин.

Полученные значения термодинамических, электрохимических и транспортных свойств ионов исследованных редкоземельных элементов могут быть использованы для оптимизации эксплуатационных параметров в процессах электролитического получения лантанидов в расплавленных солевых средах, а также при разработке и оптимизации технологий пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива. Методика получения растворов дихлоридов РЗЭ (II) с помощью восстановления одноименным металлом растворов РЗЭ(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов может быть использована для исследований комплексных соединений РЗЭ (II) в расплавах.

# Достоверность полученных результатов

Все экспериментальные исследования в работе проводили на современном оборудовании. Анализы выполняли по хорошо зарекомендовавшим себя методикам. Электронные спектры поглощения (положение спектральных полос для ионов РЗЭ(II)) согласуются с имеющимися в литературе теоретическими расчётами ЛЛЯ соответствующих *f*-*d* переходов. Также электронные спектры поглощения, полученные в ходе данных исследований, согласуются с имеющимся в литературе отрывочными сведениями для других растворителей и монокристаллов. Электрохимические и термодинамические свойства хлоридов лантанидов согласуются с приведенными в литературе для аналогичных систем. Для всех экспериментально полученных воспроизводимость. Результаты результатов показана хорошая химического (оксидиметрического) анализа согласуются с данными электрохимических измерений.

# Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждены на IV и VI, VII международных молодежных научных конференциях «Физика. Технологии. 2019, 2020); Инновации» (Екатеринбург 2017, совместной конференции электрохимических обществ США и Мексики (Канкун, Мексика 2018); VI международная конференция по химии и химической технологии (Ереван, Армения 2019).

#### Публикации

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных работах, в том числе в 7 научных статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные библиографические базы Scopus и Web of Science, и тезисах 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Личный вклад автора** заключается в выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, получении экспериментальных данных. Постановка цели и задач исследования, анализ и интерпретация полученных данных были выполнены совместно с научным руководителем к.х.н., доцентом В.А. Волковичем. Подготовка к публикации докладов и статей была осуществлена при участии соавторов, указанных в работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 105 источников. Материалы работы изложены на 186 страницах, включая 75 рисунков и 29 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена литературному обзору имеющихся сведений о физических, химических, оптических и электрохимических свойствах, исследованных в работе РЗЭ (Yb, Sm, Eu). В главе представлены данные о катодном восстановлении ионов РЗЭ на инертных и жидкометаллических электродах в расплавах хлоридов щелочных металлов различного состава, обобщены результаты электрохимических исследований, выполненных как стационарными, так и нестационарными методами. Приведены температурные зависимости условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов РЗЭ(III)/РЗЭ(II), коэффициентов диффузии, термодинамических характеристик для различных солевых расплавов. Выполнен обзор электронных спектров поглощения (ЭСП) трихлоридов и дихлоридов РЗЭ как в расплавах солей, так и в кристаллах. Отмечено, что информация об ЭСП ионов РЗЭ(II) в рассматриваемых солевых расплавах, представленная в литературных источниках, ограниченна и противоречива.

Во второй главе приводятся методики приготовления как исходных солевых смесей требуемой чистоты и состава, которые являются основой для расплавов хлоридов щелочных металлов, так и синтеза дихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) с помощью восстановления трихлоридов одноименными металлами непосредственно в расплаве. конструкции экспериментальных ячеек. методики проведения Описаны электрохимических исследований стационарными и нестационарными методами, методики выполнения поляризационных измерений, регистрации электронных спектров поглощения солевых расплавленных систем, спектроэлектрохимических исследований, регистрации спектров диффузного отражения замороженных плавов. Представлены методики определения концентрации и средней степени окисления РЗЭ в замороженных солевых плавах.

третьей главе представлены результаты B хронопотенциометрических измерений на вольфрамовом рабочем электроде, приведен анализ полученных катодных поляризационных кривых. Показано, что при переходе от расплава на основе эквимольной смеси NaCl-KCl (1023 K) к электролиту на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl (823 К) происходит смещение потенциалов катодных процессов в отрицательную область. Такое поведение согласуется с представлениями о влиянии величины среднего радиуса катионов соли-растворителя, образующих внешнюю координационную сферу комплексных хлоридных ионов РЗЭ, на устойчивость комплексных ионов и величины окислительно-восстановительных и электродных потенциалов. С увеличением среднего ионного радиуса катиона соли-растворителя величина окислительно-восстановительного потенциала смещается В более отрицательную область данная закономерность справедлива для расплавов, содержащих ионы Yb, Sm, Eu.

На поляризационных кривых, полученных в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl– 9CsCl, содержащих ионы Yb, Sm, Eu, фиксируются две области стабилизации потенциалов (рисунок 1). Первая область стабилизации потенциалов относится к восстановлению ионов P3Э(III) до P3Э(II) для обоих рассматриваемых растворителей. Вторая область стабилизации потенциала вероятно соответствует восстановлению ионов щелочных металлов и P3Э (Yb, Sm, Eu), поскольку данная область соответствует потенциалам выделения щелочных металлов в исследуемых расплавах. Таким образом, анализ поляризационных кривых вольфрамового катода в расплавах NaCl–KCl и 6NaCl– 5KCl–9CsCl содержащих ионы иттербия, самария, европия, показал, что процесс катодного восстановления ионов вышеуказанных P3Э проходит в две стадии P3Э(III)  $\rightarrow$ P3Э(II) и P3Э(II)  $\rightarrow$  P3Э(0). Восстановление ионов P3Э(II) и щелочных металлов (Na, K, Cs) происходит при близких потенциалах (разница составляет около 50 мB), что затрудняет выделение P3Э без щелочных металлов на вольфрамовом катоде.

С помощью метода циклической вольтамперометрии более детально был изучен процесс перезаряда P3Э(III)  $\rightarrow$  P3Э(II) (P3Э = Yb, Sm, Eu). Анализ полученных результатов показал, что процесс восстановления ионов Yb(III) и Sm(III) до соответствующих дихлоридов в расплавах NaCl–KCl (973–1123K) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1123K) является обратимым, а процесс восстановления европия (III) до европия (II) в вышеуказанных расплавах квазиобратимым, вследствие протекающего в заметной степени термического разложения трихлорида европия до дихлорида. Число электронов, участвующих в электродной реакции восстановления РЗЭ (III) до РЗЭ (II) для вышеуказанных расплавов и элементов равно 1. Рассчитаны коэффициенты диффузии комплексных хлоридных ионов РЗЭ(III) и РЗЭ(II) (РЗЭ=Yb, Sm, Eu) по уравнению



Рендлса-Шевчика для расплавов NaCl-KCl (973–1123К) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (823–1123К), результаты приведены в таблице 1.

а – NaCl–KCl: 1023 К, Spaб.эл. = 0,67 см<sup>2</sup>; 6NaCl–5KCl–9CsCl, 818 К, Spaб.эл. = 0,70 см<sup>2</sup>; 6 – NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub>: 1013 К, 1,35 мас.% Yb, Spaб.эл. = 0,94 см<sup>2</sup>; 6NaCl–5KCl–9CsCl–YbCl<sub>3</sub>, 830 К, 1,51 мас.% Yb Spaб.эл. = 0,92 см<sup>2</sup>; в – NaCl-KCl-SmCl<sub>3</sub>: 1039 К, 1,63 мас.% Sm, Spaб.эл. = 0,92 см<sup>2</sup>; 6NaCl–5KCl–9CsCl–SmCl<sub>3</sub>, 830 К, 1,50 мас.% Sm, Spaб.эл. = 0,92 см<sup>2</sup>; г – NaCl–KCl–EuCl<sub>3</sub>: 1028 К, 1,43 мас. % Еu,Spaб.эл. = 1,0 см<sup>2</sup>; 6NaCl–5KCl–9CsCl–EuCl<sub>3</sub>: 835 К, 1,50 мас. % Eu, Spaб.эл. = 0,93 см<sup>2</sup> Рисунок 1 – Поляризация вольфрамового катода в расплавах различных солей растворителей

Рассчитаны величины энергии активации процесса диффузии ионов РЗЭ(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов. На основании анализа циклических вольтамперограмм получены зависимости условных формальных окислительновосстановительных потенциалов РЗЭ(III)/РЗЭ(II) (РЗЭ=Yb, Sm, Eu) в расплавах NaCl– KCl (973–1123K) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1123K), проведено сравнение полученных зависимостей с литературными (рисунки 2, 3, 4). Для всех исследованных систем соблюдается тенденция уменьшения величины окислительно-восстановительного потенциала с ростом среднего радиуса катиона соли-растворителя. Проведена оценка основных термодинамических характеристик трихлоридов РЗЭ в расплавах 6NaCl– 5KCl–9CsCl и NaCl–KCl для реакции LnCl<sub>2</sub> (расплав) + ½ Cl<sub>2</sub> (газ) *∠* LnCl<sub>3</sub> (расплав) (Ln=Yb, Sm, Eu). Для вышеуказанной реакции рассчитаны изменение условной формальной энергии Гиббса, условная константа равновесия реакции, изменение энтальпии образования трихлоридов РЗЭ.

В четвертой главе приведены результаты потенциометрических измерений, представлены эмпирические зависимости условных формальных окислительновосстановительных потенциалов РЗЭ(III)/РЗЭ(II) (РЗЭ=Yb, Sm, Eu) в расплавах на ос-

Таблица 1 – Зависимости коэффициентов диффузии от температуры для растворов ионов РЗЭ(II) и РЗЭ(III) в расплавах 6NaCl–5KCl–9CsCl и NaCl–KCl

Элемент	Расплав	Завсимость, см <sup>2</sup> /с
Yb(II)	6NaCl–5KCl– 9CsCl	$lg D_{[YbCl_6]^{4-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,69 - \frac{2194}{T} \pm 0,009$
Yb(II)	NaCl-KCl	$lg D_{[YbCl_6]^{4-}(NaCl-KCl)} = 0.81 - \frac{6114}{T} \pm 0.200$
Yb(III)	6NaCl–5KCl– 9CsCl	$lg D_{[YbCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,34 - \frac{2476}{T} \pm 0,022$
Yb(III)	NaCl-KCl	$lg D_{[YbCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -3,83 - \frac{680}{T} \pm 0,005$
Sm(II)	6NaCl–5KCl– 9CsCl	$lg D_{[SmCl_6]^{4-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,25 - \frac{2728}{T} \pm 0,001$
Sm(II)	NaCl-KCl	$lg D_{[SmCl_6]^{4-}(NaCl-KCl)} = -3,35 - \frac{1454}{T} \pm 0,008$
Sm(III)	6NaCl–5KCl– 9CsCl	$lg D_{[SmCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -1,59 - \frac{3031}{T} \pm 0,009$
Sm(III)	NaCl-KCl	$lg D_{[SmCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -2,01 - \frac{2822}{T} \pm 0,053$
Eu(II)	6NaCl–5KCl– 9CsCl	$lg D_{[EuCl_6]^{4-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -3,91 - \frac{1455}{T} \pm 0,057$
Eu(II)	NaCl-KCl	$lg D_{[EuCl_6]^{4-}(NaCl-KCl)} = -1,27 - \frac{3698}{T} \pm 0,081$
Eu(III)	6NaCl–5KCl– 9CsCl	$lg D_{[EuCl_6]^{3-}(6NaCl-5KCl-9CsCl)} = -2,11 - \frac{2743}{T} \pm 0,003$
Eu(III)	NaCl-KCl	$lg D_{[EuCl_6]^{3-}(NaCl-KCl)} = -3,40 - \frac{1192}{T} \pm 0,017$

нове NaCl-KCl (973–1123K) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (823–1123K) (рисунки 2, 3, 4) полученные методом потенциометрии нулевого тока. Сравнение результатов, полученных в данной работе, с литературными данными для одноименных солевых систем, показало, что значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов для ионов Yb(III)/Yb(II), полученные в настоящей работе методом потенциометрии нулевого тока для смесей NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, лежат несколько выше, чем приводимые в работах [6, 7], где был использован циклической вольтамперометрии

Сравнение результатов, полученные с использованием двух методов, циклической вольтамперометрии и потенциометрии нулевого тока, показало, что для обоих исследованных расплавов значения условных формальных окислительновосстановительных потенциалов, определённые методом ЦВА, всегда были более отрицательными и ближе к литературным данным. При этом следует отметить, что приводимые в литературе значения ОВ потенциалов также были получены с использованием циклической вольтамперометрии.

Значения условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов Sm(III)/Sm(II) для расплавов NaCl–KCl и 6NaCl–5KCl–9CsCl, полученные в данной работе, оказались существенно выше представленных в литературе. Если сравнивать результаты в одноименных солевых системах с приведенными в литературе, то условные стандартные потенциалы, полученные в данной работе методом потенциометрии для расплава NaCl–KCl, лежат существенно выше, чем приведённые в работе [12]. Сведений о значениях  $E^*_{\text{Sm(III)/Sm(II)}}$  для расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl в литературе найдено не было. Если сравнивать зависимости  $E^*_{\text{Sm(III)/Sm(II)}}$  от температуры, полученные с помощью

нестационарных методов (ЦВА) и потенциометрии нулевого тока, то следует отметить, что для обеих солей-растворителей значения окислительно-восстановительных потенциалов, рассчитанные из результатов ЦВА, оказались отрицательнее значений, определённых методом потенциометрии. Литературные данные лучше согласуются с результатами, полученными с помощью циклической вольтамперометрии.





Рисунок 2 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов



LiCl [12]; 3LiCl–2KCl [13]; NaCl–KCl [12]; KCl [12]; NaCl–2CsCl [9]; CsCl [12]; 6NaCl–5KCl–9CsCl (ЦВА); NaCl–KCl (ЦВА), 6NaCl–5KCl–9CsCl (потенциометрия нулевого тока); NaCl–KCl (потенциометрия нулевого тока) Рисунок 3 – Условные формальные окислительно-восстановительные потенциалы Sm(III)/Sm(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов



Значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  для расплава NaCl–KCl, полученные в настоящей работе, очень хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами [12, 14, 16]. Полученные значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  для расплава на основе эвтектической смеси 6NaCl– 5KCl–9CsCl лежат выше, чем значения для расплава CsCl [9, 12, 14], но несколько ниже, чем для NaCl–2CsCl [9]. Последнее обстоятельство не совсем согласуется с ожидаемым увеличением значения  $E^*_{Eu(III)/Eu(II)}$  с ростом среднего радиуса катиона растворителя. Значения условных формальных окислительно-восстановител-ьных потенциалов Eu(III)/Eu(II) для расплавов на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl в литературе найдены не были.

Значения  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$  в расплаве NaCl–KCl, полученные с помощью потенциометрии нулевого тока, оказались намного ближе к литературным данным, чем рассчитанные по результатам анализа ЦВА. Для расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl, напротив, величины  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$ , рассчитанная из вольтамперометрических данных, несколько лучше согласуются с имеющимися литературными данными, по сравнению с результатами, полученными с помощью потенциометрии нулевого тока.

Из эмпирических зависимостей условных формальных окислительных потенциалов для ионов РЗЭ(III)/РЗЭ(II) (РЗЭ=Yb, Sm, Eu) от температуры в растворителях NaCl–KCl (973–1123K) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1123K) были рассчитаны основные термодинамических характеристики реакции образования трихлоридов РЗЭ из дихлоридов: LnCl<sub>2</sub> (расплав) + ½ Cl<sub>2</sub> (газ) *ដ* LnCl<sub>3</sub> (расплав) (Ln=Yb, Sm, Eu). Для вышеуказанной реакции рассчитано изменение условной формальной энергии Гиббса, условная константа равновесия реакции, изменение энтальпии образования трихлоридов РЗЭ.

Водород слабо восстанавливает ионы вышеуказанных РЗЭ(III) в расплавах NaCl– KCl (973–1123K) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1123K), бо́льшее влияние оказывает температура, поскольку наблюдается частичное термическое разложение трихлоридов до дихлоридов. Наибольшей устойчивостью в расплавах обладают комплексные хлоридные ионы самария (III), наименее устойчивы ионы европия (III). Сравнение результатов термодинамического анализа образования трихлоридов РЗЭ по реакции  $LnCl_2 + \frac{1}{2}Cl_2$  (газ)  $\rightleftharpoons LnCl_3$  (Ln=Yb, Sm, Eu), выполненного в программе HSC Chemistry 9.5.1, с результатами, полученными в настоящей работе, показало, что трихлориды иттербия, самария и европия термодинамически более устойчивы в виде растворов в хлоридном расплаве, поскольку значения  $\Delta G^*$  становятся более отрицательными при переходе к соответствующим солям-растворителям. Поэтому синтез трихлоридов указанных лантанидов будет проще протекать в расплавах хлоридов щелочных металлов. Однако, с точки зрения выбора способа синтеза большее значение будет иметь дальнейшее направление использования полученных солей.

В пятой главе приведены электронные спектры поглощения комплексных ионов РЗЭ(II) в четырех солях-растворителях: NaCl–KCl (при 1023 K), 6NaCl–5KCl–9CsCl (при 823–1023 K), 3LiCl–2KCl (при 723–1023 K) и 7LiCl–2KCl–3CsCl (при 623–1023 K). Для каждого из вышеуказанных растворителей и каждого иона были рассчитаны коэффициенты экстинкции в соответствии с концентрацией ионов РЗЭ(II) в расплаве.

Расплавы, содержащие хлорид иттербия (II), очень хорошо поглощают световое излучение в области 360–380 нм даже при относительно низкой концентрации ионов Yb(II) (порядка 0,001–0,006 моль/л) (рисунок 5). Высокие значения оптической плотности в данном случае являются закономерными, поскольку f-d электронные переходы, ожидаемые для данного комплексного иона, обладают высокой интенсивностью и, следовательно, бо́льшими значениями оптической плотностью в ультрафиолетовой области [17]. Следует отметить, что с увеличением концентрации ионов Yb(II) положение максимума в ЭСП для исследованных расплавов смещалось примерно на 20 нм в сторону больших значений длин волн.



а – (7LiCl-2KCl–3CsCl)–YbCl<sub>2</sub>, 923 К; б – (3LiCl–2KCl)–YbCl<sub>2</sub>, 923 К; в – (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>2</sub>, 823 К; г – (NaCl–KCl)–YbCl<sub>2</sub>, 1023 К Рисунок 5 – Электронные спектры поглощения расплавов, содержащих хлорид иттербия (II). Концентрации YbCl<sub>2</sub> указаны на графиках

Для спектров растворов дихлорида иттербия характерен пик в области 360–380 нм с высокими значениями коэффициентов экстинкции, 400–450 л/(моль см). Для ЭСП

растворов трихлорида иттербия в рассматриваемых солевых смесях характерен пик в районе 980 нм и два менее выраженных пика в области длин волн 940 и 960 нм. Таким образом, профили кривых ЭСП для ионов Yb(II) и Yb(III) в расплавах хлоридов щелочных металлов имеют явные различия.

На рисунке 6 приведены ЭСП растворов дихлорида самария в различных по катионному составу электролитах. Основной максимум в ЭСП растворов дихлорида самария в исследованных расплавах находится около 370-390 нм. С увеличением концентрации самария(II) данный пик незначительно смещается в длинноволновую область на 10-20 нм во всех исследованных солях-растворителях. С повышением концентрации дихлорида самария расплав приобретает розовую окраску (рисунок 7) и тогда же в ЭСП в явном виде проявляется менее интенсивный пик в области 480-550 нм. Пик, расположенный в области 370-390 нм в исследуемых расплавах, по своему положению (вблизи от вакуумной ультрафиолетовой области) и интенсивности согласуется с ожидаемым высокоинтенсивным f-d переходом [17]. Оптическая плотность расплава даже для небольших концентраций хлорида самария (II) (0,001–0,008 моль/л) достигает высоких значений. Для иона Sm(III) ( $4f^5$  конфигурация) в ЭСП характерные узкие малоинтенсивные полосы поглощения ниже 500 нм. ЭСП растворов хлоридов самария (II) и самария (III) в исследуемых расплавах ожидаемо имеют различные профили.



в – (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>2</sub>, 923 К; г – (NaCl–KCl)–SmCl<sub>2</sub>, 1023 К Рисунок 6 – Электронные спектры поглощения расплавов, содержащих хлорид самария (II). Концентрации SmCl<sub>2</sub> указаны на графиках

В спектрах ионов Eu(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов присутствует один явно выраженный широкий пик в области 385-415 нм (рисунок 8). Положение данной спектральной полосы соответствует ожидаемой для f-d переходов [17]. С увеличением концентрации дихлорида европия в расплаве положение максимума пика несколько смещалось в длинноволновую область. Полоса поглощения характеризуется заметной интенсивностью, поэтому регистрацию спектров проводили при небольшой

концентрации хлорида европия (II) в электролитах, составлявшей 0,002–0,03 моль/л. В спектрах поглощения Eu(III) (4f<sup>6</sup> конфигурация) наблюдаются малоинтенсивные полосы в области 630–400 нм, являющиеся результатом спинзапрещённых переходов

Корректное сравнение ЭСП трихлорида и дихлорида европия в расплавах хлоридов щелочных металлов является довольно сложной задачей, поскольку хлорид Eu(III) термически неустойчив и разлагается в хлоридных солевых средах даже при относительно низких температурах. Поэтому трудно получить спектр поглощения расплава, содержащего только ионы европия (III) и не содержащего дихлорида европия.



а – внешний вид расплава на основе эквимольной смеси NaCl–KCl, содержащего хлорид иттербия (II) (0,005 моль/л); б – раствор хлорида самария (II) в расплаве на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl, концентрация самария 0,007 моль/л, температура 1023 К; в – раствор хлорида европия (II) в расплаве на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при 1023 К, концентрация европия в расплаве 0,0193 моль/л Рисунок 7 – Внешний вид расплавов, содержащих хлориды РЗЭ



хлорид европия (II)

Какой-либо явной тенденции изменения коэффициента экстинкции с температурой для исследуемых расплавов и элементов обнаружено не было, также не было выявлено явного влияние соли растворителя на коэффициенты экстинкции.

Максимумы для исследуемых элементов на ЭСП смещались в более длинноволновую область с увеличением концентрации хромофора в расплаве. В расплаве (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>2</sub>, для которого значения коэффициента молярного поглощения снижаются с увеличением температуры. Стоит также отметить, что самые низкие значения коэффициентов экстинкции наблюдали при наиболее высоких температурах для всех исследованных расплавов. Максимумы основных пиков в ЭСП для рассмотренных расплавов находятся в области 360–380 нм, существенного смещения положения максимума с температурой не происходило. Можно отметить рост значений коэффициентов экстинкции с ростом температуры плавления солевой смеси, от самой легкоплавкой 7LiCl–2KCl–3CsCl до самой тугоплавкой из рассмотренных, NaCl–KCl.

В расплаве (6NaCl-5KCl-9CsCl)-SmCl<sub>2</sub>, значения коэффициента молярного поглощения снижаются с увеличением температуры. Для расплава (3LiCl-2KCl)-SmCl<sub>2</sub> коэффициенты экстинкции также уменьшаются с увеличением температуры за исключением ЭСП при 923 К. Значения коэффициентов молярного поглощение в относительно тугоплавких солевых смесях, NaCl-KCl и 6NaCl-5KCl-9CsCl, несколько меньше, чем в менее тугоплавких 3LiCl-2KCl и 7LiCl-2KCl-3CsCl.

В расплаве (6NaCl-5KCl-9CsCl)-EuCl<sub>2</sub> значения коэффициентов молярного поглощения монотонно увеличивались с ростом температуры. Цвет расплава желтооранжевый для растворов дихлорида европия в исследуемых растворителях (рисунок 7).

В настоящей работе методом спектроэлектрохимии были исследованны два РЗЭ (иттербий, самарий) в двух расплавах – на основе эквимольной смеси NaCl–KCl в интервале температур 1023–1123 К и на основе эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl в диапазоне 823–1123 К. Регистрацию спектров проводили в процессе катодного восстановления ионов РЗЭ(III) с использованием потенциостатического электролиза. Для каждой спектральной кривой были рассчитаны коэффициенты экстинкции комплексных ионов РЗЭ.

Электронные спектры поглощения, полученные в ходе спектоэлектрохимических исследований для ионов Yb(II) (рисунок 9) соответствует спектральным кривым, зарегистрированным в ходе спектроскопических исследований и имеющимся в литературе [17]. Положение пиков в спектрах соответствует  $4f^{l4} \rightarrow 4f^{l3}5d^{l}$  электронному переходу [16]. Видно, что небольшим концентрациям дихлорида иттербия в расплаве (0,02–0,03 моль/л) соответствуют высокие значения оптической плотности, что согласуется с определенными ранее высокими значениями коэффициентов экстинкции хлоридных ионов Yb(II). Максимумы на спектральных кривых, полученных при различных температурах, расположены достаточно близко друг к другу, их позиции отличаются менее, чем на 20 нм для обоих исследованных расплавов. Заметного влияния природы соли-растворителя на положение максимумов спектральных полос не выявлено. Во всех случая расчетная степень окисления (из закона Фарадея) была больше степени окисления, полученной при оксидиметрическом анализе замороженных плавов. Вероятно, что данная разница обусловлена термическим разложением трихлорида иттербия в расплаве.

Для ЭСП ионов Sm(II) в исследованных расплавах (рисунок 10) с увеличением количества пропущенного через расплав электричества происходило увеличение оптической плотности в интервале длин волн 300–700 нм. В спектрах поглощения имеются две широкие явно выраженные полосы с максимумами около 400 нм (более интенсивный пик) и около 550 нм (менее интенсивный пик). Второй пик в явном виде проявляется при окрашивании расплава в розовый цвет, что было замечено для обоих рассмотренных солей-растворителей. С увеличением концентрации хлорида самария (II) в расплаве максимумы пиков несколько смещаются в длинноволновую область. Профиль спектральных кривых соответствует спектрам, полученным в ходе спектроскопических исследований и приведенным в литературе [19].



Расплавы: а, в – (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>2</sub>; б, г – (NaCl–KCl)–YbCl<sub>2</sub>; температуры: а – 923 К; в – 1023 К; б, г – указаны для каждого набора данных на графике Рисунок 9 – Электронные спектры поглощения хлоридных расплавов,

содержащих хлорид иттербия (II)

Пики в зарегистрированных ЭСП следует отнести к  $4f^6 \rightarrow 4f^55d^1$  электронному переходу [20]. Значения оптической плотности ионов Sm(II) в исследованных расплавах достаточно велики и составляют около единицы для концентрации дихлорида самария в расплаве порядка 0,02–0,03 моль/л. Это согласуется с определенными ранее значениями коэффициентов экстинкции для хлоридных ионов Sm(II) в рассмотренных солевых системах. Температура не оказывает существенного влияния на положение максимумов в ЭСП, разница в положении пиков не превышает 20 нм, для обоих исследованных расплавов. Заметного влияния природы соли-растворителя на положение пиков не наблюдается, положение спектральных полос в обоих исследованных расплавах достаточно близко друг к другу.

Исходя из расчетных степеней окисления и средних степеней окисления, полученных входе анализа замороженных проб, содержащих ионы Sm(II) и Sm(III) можно сделать вывод, что устойчивость трихлорида самария в расплаве NaCl-KCl меньше, чем в расплаве 6NaCl-5KCl-9CsCl, что согласуется с представлениями о влиянии среднего ионного радиуса катионов соли-растворителя на устойчивость комплексных ионов лантанидов в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов.

Эксперименты по термическому разложению трихлоридов европия проводили в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при температурах 1023–1123 К и эвтектической смеси 6NaCl–5KCl–9CsCl при температурах 823–1023 К. Для каждого ЭСП был рассчитан соответствующий коэффициент экстинкции с учетом содержания двух ионных форм европия в каждом расплаве (рисунок 11).



Расплавы: а, в – (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>2</sub>; б, г – (NaCl–KCl)–SmCl<sub>2</sub>; температуры: а – 923 К; в – 1023 К; б, г – указаны для каждого набора данных на графике Рисунок 10 – Электронные спектры поглощения хлоридных расплавов, содержащих хлорид самария (II)

На ЭСП были зафиксированы два явных максимума, расположенных довольно близко друг от друга в ультрафиолетовой и ближней видимой области спектра. Данные пики обладают сопоставимой интенсивностью. С увеличением температуры относительная интенсивность длинноволнового пика возрастала. Более длинноволновый максимум был отнесен к поглощению образующегося дихлорида европия, поскольку интенсивность данного пика возрастала с увеличением степени разложения трихлорида европия. По форме и интенсивности данный пик схож с пиком, наблюдавшимся в расплавах, содержащих EuCl<sub>2</sub>. Однако, этот пик смещен примерно на 20 нм в длинноволновую область по сравнению с пиком поглощения растворов чистого дихлорида европия. Явного влияния температуры и среднего ионного радиуса катионов растворителя на положение пиков не выявлено. Трихлорид европия более устойчив в расплавах на основе эвтектической смеси 6NaCl-5KCl-9CsCl, по сравнению с расплавом на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, что соответствует представлениям об устойчивости комплексных хлоридных ионов в расплавах хлоридов щелочных металлов и их зависимости от среднего радиуса катиона соли-растворителя. Следует отметить, что данные различия нивелируются для исследованных расплавов при температуре 1123 К.

Замороженные расплавы для дихлоридов и трихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) ожидаемо имеют различный цвет и интенсивность окраски; плавы, содержащие дихлориды РЗЭ имеют значительно более насыщенный цвет даже при заметно меньшем содержании РЗЭ. Для каждого из исследованных РЗЭ профили кривых диффузного отражения дихлоридов и трихлоридов РЗЭ имеют явные отличия (рисунки 10–13).



Расплавы: а, в – (6NaCl–5KCl–9CsCl)–EuCl<sub>2</sub>–EuCl<sub>3</sub>; б, г – (NaCl–KCl)–EuCl<sub>2</sub>–EuCl<sub>3</sub>; температуры: а – 1023 К; в – 1123 К; б, г – указаны для каждого набора данных на графике. На рисунках в и г в скобках приведены значения средней степени окисления ионов европия в расплаве

Рисунок 11 – Электронные спектры поглощения хлоридных расплавов, содержащих хлорид европия (II)



Содержание иттербия в смеси (NaCl–KCl)–YbCl<sub>3</sub> – 9,231 мас.%; в смеси (NaCl–KCl)–YbCl<sub>2</sub> – 1,032 мас. %, средняя степень окисления Yb n=2,00; содержание иттербия в смеси (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>3</sub> – 10,868 мас. %; в смеси (6NaCl–5KCl–9CsCl)–YbCl<sub>2</sub>(YbCl<sub>3</sub>) – 7,691 мас. %, средняя степень окисления Yb n=2,58 Рисунок 12 – Спектры диффузного отражения хлорида Yb(III) и Yb(II) в расплаве NaCl–KCl(а) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (б)









Содержание европия в смеси (NaCl–KCl)–EuCl<sub>3</sub> – 10,581 мас.%; в смеси (NaCl–KCl)–SmCl<sub>2</sub> – 2,132 мас. %, средняя степень окисления Sm n=2,01; содержание европия в смеси (6NaCl–5KCl–9CsCl)–EuCl<sub>3</sub> – 11,306 мас. %; в смеси (6NaCl–5KCl–9CsCl)–SmCl<sub>2</sub>(SmCl<sub>3</sub>) – 5,973 мас. %, средняя степень окисления Sm n=2,51 Рисунок 14 – Спектры диффузного отражения хлорида Eu(III) и Eu(II) в расплаве NaCl– KCl(а) и 6NaCl-5KCl-9CsCl (б)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

#### Итоги научного исследования

1. Методом катодной поляризации в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов (NaCl-KCl при 1023 K, 6NaCl-5KCl-9CsCl при 823 K) показано, что восстановление ионов иттербия, самария и европия в степени окисления +3 происходит в две стадии, через образование ионов в степени окисления +2; определены потенциалы выделения металлов, установлено, что на вольфрамовом катоде осаждение вышеуказанных РЗЭ и щелочных металлов из соли растворителя происходит одновременно (разница потенциалов выделения РЗЭ и щелочных металлов составила порядка 50 мВ).

2. На основании результатов электрохимических измерений получены температурные зависимости условных формальных окислительно-восстановительных потенциалов иттербия, самария, европия в расплавах NaCl–KCl при 973–1123 K, 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823–1123 K, определено влияние природы соли растворителя на данные величины. Сравнение результатов, полученных стационарными и нестационарными методами показало, что значения условных формальных потенциалов Yb(III)/Yb(II),

определённых методом ЦВА, оказались несколько отрицательнее. В случае самария значения  $E^*_{\text{Sm(III)/Sm(II)}}$ , рассчитанные из результатов ЦВА, оказались отрицательнее значений, определённых методом потенциометрии. Значения  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$  в расплаве NaCl–KCl, рассчитанные по результатам ЦВА, оказались заметно отрицательнее, чем полученные с помощью потенциометрии нулевого тока, а для расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl величины  $E^*_{\text{Eu(III)/Eu(II)}}$ , рассчитанные из вольтамперометрических данных и полученные с помощью потенциометрии нулевого тока, показали удовлетворительную сходимость.

3. Методом циклической вольтамперометрии определены коэффициенты диффузии хлоридных ионов иттербия, самария и европия в степенях окисления +3 и +2 в расплавах NaCl–KCl при 973–1123 К и 6NaCl–5KCl–9CsCl при 823–1123 К. Произведен расчет термодинамических характеристик образования хлоридов РЗЭ(III) (Yb, Sm, Eu) в указанных расплавах. Трихлориды иттербия, самария и европия термодинамически более устойчивы в виде растворов в хлоридном расплаве, увеличение среднего катионного радиуса соли-растворителя и снижение температуры приводит к повышению устойчивости комплексных ионов РЗЭ.

4. На основе электронных спектров поглощения определены оптические характеристики растворов дихлоридов иттербия, самария и европия в широком интервале концентраций в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов: NaCl–KCl при температуре 1023 K, 6NaCl–5KCl–9CsCl в интервале 823–1023 K, 3LiCl–2KCl в интервале 723–1023 K и 7LiCl–2KCl–3CsCl в интервале 623–1023 K. Поглощение ионов РЗЭ(II) обусловлено f-d электронными переходами. Для всех исследованных систем рассчитаны коэффициенты экстинкции комплексных хлоридных ионов РЗЭ(II). Однозначной тенденции, описывающей влияние природы соли растворителя и температуры на ЭСП и коэффициенты экстинкции исследованных РЗЭ не выявлено. С увеличением концентрации комплексных соединений РЗЭ(II) во всех исследованных расплавах максимумы электронных спектров поглощения смещаются в длинноволновую область.

5. Методом спектроэлектрохимии исследован процесс электрохимического восстановления хлоридов иттербия (III) и самария (III) и термического разложения европия (III) в расплавах на основе NaCl–KCl при 1023–1123 К и 6NaCl–5KCl–9CsCl в интервале 823–1123 К. Определено влияние температуры и природы соли растворителя на процессы восстановления и термического разложения трихлоридов указанных элементов. С увеличением концентрации хромофора (ионов P3Э(II)) во всех исследованных расплавах максимумы полос в электронных спектрах поглощения смещаются в длиноволновую область.

6. Впервые получены спектры диффузного отражения замороженных плавов (на основе NaCl-KCl, 6NaCl-5KCl-9CsCl) содержащих трихлориды и дихлориды лантанидов (Yb, Sm, Eu).

7. Разработана оригинальная методика получения растворов дихлоридов РЗЭ (Yb, Sm, Eu) в расплавленных хлоридах щелочных металлов из соответствующих трихлоридов с помощью восстановления их одноименным металлом непосредственно в солевом расплаве. Концентрация дихлоридов РЗЭ в полученных электролитах составляла до 18 мас. %. Средняя степень окисления иттербия, самария и европия в расплавах составила +2.

**Перспективой дальнейшей разработки темы** является использование приведенных в работе методик для изучения поведения таких РЗЭ как Tm, Dy, Nd, Ho, т.е. элементов, которые, в соответствии с их термодинамическими характеристиками, могут образовать устойчивые дихлориды в расплавах хлоридов щелочных металлов. В ходе работы также было установлено, что дихлориды самария, иттербия и европия имеют ограниченную растворимость в расплавах хлоридов щелочных металлов. Поэтому представляет интерес определение растворимости дихлоридов РЗЭ в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов и их смесей различного катионного состава.

#### Список цитируемой литературы

1. World Mineral Production. British geological survey 2014-2018 / Т J Brown, N E Idoine, C E Wrighton [et al.]. – Nottingham : British Geological Survey. – 92 p. – ISBN 978-0-85272-788-1. – Текст : непосредственный.

2. Key word energy statistics 2019 / Ed.: F. Birol. – Paris : IEA Publications, 2019. – 80 р. – Текст : непосредственный.

3. BP Statistical Review of World Energy 2019 68th edition BP. / Ed. B. Dudley – London: Pureprint Group Limited. – 2019. – 62 р. – Текст : непосредственный.

4. International Energy Outlook 2019 / Ed. : L. Doman. – Washington: EIA. – 2019. – 169 р. – Текст : непосредственный.

5. Смоленский, В.В. Электрохимическое исследование восстановительной реакции Yb(III)+е↔Yb(II) в расплавленной эвтектике LiCl–KCl / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Г. Осипенко // Журнал популярная химия. – 2008. – № 10. – С. 1643-1648.

6. Смоленский, В.В. Электрохимическое поведение иттербия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Л. Бове // Журнал популярная химия. – 2007. – Т. 80. – № 10. – С. 1632-1637.

7. The influence of electrode material nature on the mechanism of cathodic reduction of ytterbium (III) ions in fused NaCl–KCl–CsCl eutectic / A. Novoselova, V. Smolenski, A. Osipenko [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2009. – Vol. 633. – P. 291-296.

8. Новосёлова, А.В. Электрохимическое исследование окислительновосстановительной реакции Yb(III) + ē = Yb(II) в расплавленной эвтектической смеси NaCl-2CsCl / A.B. Новосёлова, В.В. Смоленский // Журнал популярная химия. – 2009. – T. 82. – № 12. – С. 1991-1996.

9. An electrochemical and spectroelectrochemical study of Ln(II) (Ln = Sm, Eu, Yb) species in NaCl–2CsCl melt / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, A. A. Sobolev [et al.] // ECS Transactions. -2014. – Vol. 64. – P. 617-634.

10. Electrochemistry of ytterbium (III) in molten alkali metal chlorides / V. Smolenski, A. Novoselova, A. Osipenko [et al.] // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 54. – №. 2. – P. 382-387.

11. Смоленский, В. В. Электрохимические свойства иттербия в расплаве хлорида цезия / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Л. Бове // Расплавы. – 2007. – № 6. – С. 66-72.

12. Новосёлова, А.В. Окислительно-восстановительные потенциалы самария и европия в расплавленных хлоридах щелочных металлов : специальность 02.00.05 «Электрохимия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Алена Владимировна Новоселова; Институт Высокотемпературной Электрохимии УроРАН. – Екатеринбург, 2002. – 85 с. – Текст : непосредственный.

13. Cordoba, G. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl + KCl/G. Cordoba, C. Caravaca // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2004. – Vol. 572. – P. 145-151.

14. Kuznetsov, S.A. Electrochemical and calorimetric investigations of some thermodynamic properties of  $EuCl_3$  and  $EuCl_2$  dissolved in alkali chloride melts / S.A. Kuznetsov, L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Journal of Nuclear Materials. -2005. –. Vol. 344. – P. 152-157.

15. First principles computational studies of spontaneous reduction reaction of Eu(III) in eutectic LiCl-KCl / C. Kwon, S. H. Noh, H. Chun [et al.] // molten salt. Int J Energy Res. – 2018. – P. 1-9.

16. Influence of the first and second coordination spheres on electrochemical and thermodynamic properties of europium in alkali chloride melts : Molten Salts XIII,

Electrochemical / Eds. S.A. Kuznetsov, M. Gaune-Escard. – Pennington : Society Proceedings, 2002. – P. 576-589.

17. 4f n/4f n-15 d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory / L.Van Pieterson, M.F. Reid, R.T. Wegh [et al.] // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65. – P. 045113.

18. Electronic absorption spectra of Sm(II) and Yb(II) ionsina LiCl–KCl eutecticmelt at 450oC / Y-H. Cho, T-J. Kim, Y-J. Park [et al.] // Journal of Luminescence. – 2010. – Vol. 130. – P. 280-282.

19. Lim, K.H. Study on the exchange current density of lanthanide chlorides in LiCl-KCl molten salt / K. H. Lim, J-I. Yun. // Electrochimica Acta. – 2019. Vol. 295 p. 577-583.

20. Spectroelectrochemistry and Electrochemistry of Europium Ions in Alkali Chloride Melts / A. Uehara, O. Shirai, T. Nagai [et al.] // Z. Naturforsch. –2007. – Vol. 62a. – P. 191-196.

# СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Golovanova, O. A. Redox properties of samarium, europium and ytterbium in molten eutectic mixture of sodium, potassium and cesium chlorides / O. A. Golovanova, **O. A. Tropin**, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1886. – P. 0200321-0200328. (0,42 п.л. / 0,32 п.л.) (Web of Science, Scopus).

2. **Tropin, O.A**. Reduction of ytterbium(III) species in alkali chloride based melts / **O**. **A. Tropin**, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceeding. – 2017. – Vol. 1886. – P. 0200451-0200456. . (0,47 п.л. / 0,35 п.л.) (Web of Science, Scopus).

3. **Tropin, O. A.** Diffusion coefficients of REE (II) and (III) ions (REE = Sm, Eu, Yb) in molten eutectic mixture of sodium, potassium and cesium chlorides / **O. A. Tropin O. A.** Golovanova, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015. – P. 0201051- 0201055. (0,28 п.л. / 0,21 п.л.) (Web of Science, Scopus).

4. **Tropin, O.A.** An electrochemical study of divalent ytterbium species in NaCl–KCl and NaCl–KCl–CsCl based melts / **O. A. Tropin**, V. A. Volkovich, O. A. Golovanova // ECS Transactions. – 2018 Vol. 86(14). – Р. 359-365. (0,40 п.л. / 0,30 п.л.) (Web of Science, Scopus).

5. **Tropin, O.A.** Electronic absorption spectra of rare earth (Sm, Eu, Yb) dichlorides in alkali chloride melts / **O. A. Tropin** and V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – P. 0200691-0200695. (0,28 п.л. / 0,21 п.л.) (Web of Science, Scopus).

6. **Tropin, O.A.** A spectroelectrochemical study of lanthanide (Yb, Sm, Eu) dichlorides in alkali metal chloride melts / **O. A. Tropin**, E. A. Kostykov, V. A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313. – P. 0500351-0500355. (0,36 п.л. / 0,27 п.л.) (Web of Science, Scopus).

7. **Тропин, О.А.** Электронные спектры поглощения ионов Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов / **О. А. Тропин**, В. А. Волкович // Расплавы. – 2022. – № 1. – С. 73-81. (0,43 п.л. / 0,32 п.л.) (Russian Science Citation Index).

## Другие публикации:

8. **Тропин, О.А.** Восстановление ионов иттербия (III) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов / **О.А. Тропин**, В.А. Волкович // Сборник тезисов Физика. Технологии. Инновации, ФТИ-2017, IV Международная молодежная научная конференция. – Екатеринбург : Издательство УрФУ, 2017. – С. 262–264. (0,08 п.л. / 0,06 п.л.).

9. **Tropin, O.A.** An electrochemical study of divalent ytterbium species in NaCl–KCl and NaCl–KCl–CsCl based melts / **O.A. Tropin**, V.A. Volkovich, O.A. Golovanova // AiMES 2018. – Pennington : The Electrochemical Society, 2018. – P. 1850. (0,13 п.л. / 0,10 п.л.).

10. **Тропин, О.А.** Электронные спектры поглощения дихлоридов РЗЭ (Sm, Eu, Yb) в расплавах хлоридов щелочных металлов / **О.А Тропин**, В.А. Волкович // Сборник тезисов Физика. Технологии. Инновации, ФТИ-2019, VI Международная молодежная научная конференция. – Екатеринбург : Издательство УрФУ, 2019. – С. 609. (0,05 п.л. / 0,04 п.л.).

11. **Тропин, О.А.** Спектроскопическое исследование ионов РЗЭ(II) в хлоридных расплавах / **О.А. Тропин**, Е.А. Костюков, В.А. Волкович // Сборник тезисов VI Международная конференция по химии и химической технологии. – Ереван : ИОНХ НАН РА, 2019.–С. 126–129. (0,15 п.л. / 0,10 п.л.).

12. **Тропин, О.А.** Электрохимическое восстановление трихлоридов лантанидов (Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов в присутствии водорода / О.А Тропин, В.А. Волкович // Сборник тезисов Физика. Технологии. Инновации, ФТИ-2019, VI Международная молодежная научная конференция. – Екатеринбург : издательство УрФУ, 2019. – С. 610. (0,05 п.л. / 0,04 п.л.).

13. Костюков, Е.А. Электронные спектры поглощения ионов европия(II) в хлоридных расплавах / Е.А. Костюков, **О.А. Тропин**, В.А. Волкович // Сборник тейзисов Физика. Технологии. Инновации, ФТИ-2020, VII Международная молодежная научная конференция. – Екатеринбург : Издательство УрФУ, 2020. – с. 555–556. (0,06 п.л. / 0,05 п.л.).

14. **Тропин, О.А.** Спектроэлектрохимическое исследование дихлоридов лантанидов (Yb, Sm, Eu) в расплавах хлоридов щелочных металлов / **О.А. Тропин**, Е.А. Костюков, В.А. Волкович // Сборник тезисов Физика. Технологии. Инновации, ФТИ-2020, VII Международная молодежная научная конференция. Екатеринбург : издательство УрФУ, 2020. – С. 678–679. (0,06 п.л. / 0,05 п.л.).

# Список сокращений и условных обозначений

- РЗЭ редкоземельные элементы
- ОЯТ отработавшее ядерное топливо
- ЭСП электронные спектры поглощения
- ВВЭР водо-водяной энергетический реактор
- ОВ окислительно-восстановительный