УДК 546.659.3:535.375.5

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ Gd_2O_3 В РАСПЛАВЕ $GdCl_3$ – KCl ПО ДАННЫМ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

И.Д. Закирьянова*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: optic96@mail.ru

Гадолиний и его соединения активно применяют в ядерной энергетике, лазерной технике и медицине. Наиболее востребовано его использование в составе поглотителей тепловых нейтронов в активной зоне ядерного реактора для обеспечения его аварийной защиты и управления. Гадолиний входит в состав сплавов, применяемых при изготовлении контейнеров для захоронения радиоактивных отходов и защитных оболочек ядерных установок подводных лодок. Материалы с его участием используют при изготовлении УФ-лазеров и магнитных носителей с высокой плотностью записи. Органические соли гадолиния применяют в качестве контрастного вещества при проведении МРТ диагностики. Основным способом получения гадолиния является металлотермия, в процессе которой гадолиний восстанавливают из $GdCl_3$ или GdF_3 с использованием кальция. В последние годы проводятся поисковые исследования по электрохимическому получению гадолиния из его оксида с использованием расплавленных солевых сред.

Ранее [1] нами был предложен и апробирован подход, позволяющий *in situ* методом Раман-спектроскопии исследовать кинетику растворения оксидов редкоземельных металлов в высокотемпературных хлоридных расплавах. В данной работе представлены новые сведения, полученные с использованием этого метода, о механизме и кинетике взаимодействия Gd_2O_3 с хлоридным расплавом $GdCl_3$ – KCl.

Раман-спектры регистрировали с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды). [1]. В качестве примера на рисунке 1 представлены Раман-спектры гетерогенной системы $GdCl_3$ – KCl (расплав)/ Gd_2O_3 (тв). На основании полученных спектральных данных сделан вывод о протекании гетерогенной реакции:

$$(7\ GdCl_3 + 3\ KCl)_{ж} + Gd_2O_{3\ (тв)} = 3[OGd_3Cl_8]^-_{(р\text{-}р)} + 3K^+_{(р\text{-}р)} \qquad (1).$$

Для определения порядка реакции использован графический метод. В координатах ln*C*–*t* (*C* — концентрация Gd_2O_3, *t* — время) зависимость концентрации реагента от времени имеет линейный вид [2].

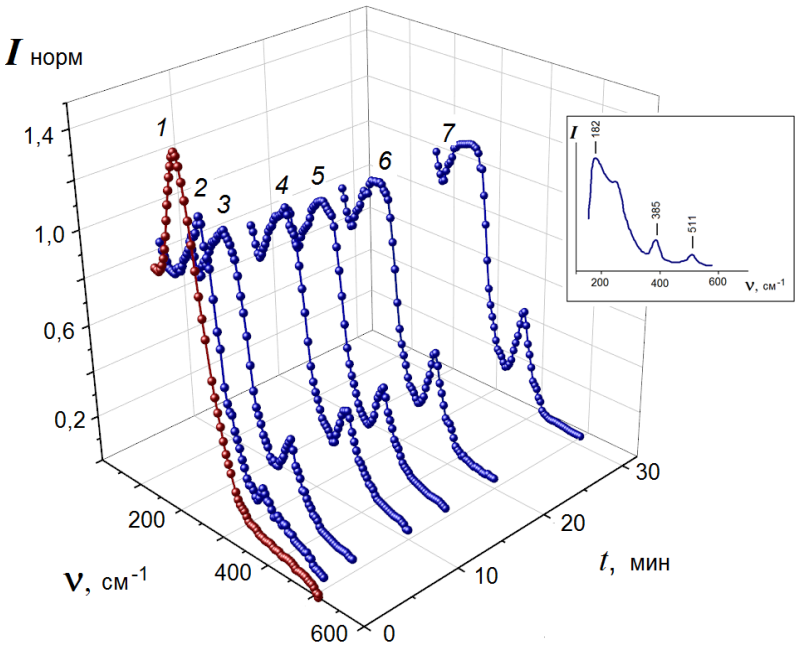

Рисунок 1. Раман-спектры расплава $0{,}54GdCl_3$ $0{,}46KC_l$ в контакте с 3,4 мол.% Gd_2O_3 (700 °C) для различных времен выдержки. На врезке – Раман-спектр застывшего плава (20 °C)

На основании полученной зависимости определены кинетические параметры реакции (1) при T = 700 °C: Порядок реакции по Gd_2O_3 первый, константа скорости реакции 0,22 мин$^{-1}$, кинетическое уравнение вида $V = 0{,}22C$, изменение концентрации Gd_2O_3 во времени $C = C_0\exp(-0{,}22t)$, начальная скорость реакции 1,8 мол. %/мин и период полупревращения Gd_2O_3 3,2 мин. Интересно сравнить кинетические параметры реакции (1) с полученными ранее для реакции растворения оксида иттербия Yb_2O_3 в хлоридном расплаве $0{,}5YbCl_3$-0,5KCl при той же температуре (700 °C) [1]. Анализ показал, что реакция взаимодействия оксида иттербия с расплавом $YbCl_3$-KCl протекает более медленно, чем взаимодействие оксида гадолиния с расплавом $GdCl_3$-KCl. В частности, для системы с иттербием константа скорости реакции 0,09 мин$^{-1}$, что более чем в два раза меньше этого параметра для системы с гадолинием. Отличия в кинетике растворения Yb_2O_3 и Gd_2O_3 коррелируют с данными по их растворимости в расплавах $YbCl_3$-KCl и $GdCl_3$-KCl, например, при 700 °C они составляют 2,1 и 3,5 мол.% [3, 4]. Корреляция отражает связь между термодинамикой и кинетикой протекающих химических реакций взаимодействия оксидов РЗМ и хлоридных расплавов.

Список литературы

1. *Zakir'yanova I.D.* // J. Appl. Spectr. 2021. V. 88. P. 755–760.

2. *Zakir'yanova I.D. //* J. Appl. Spectr. 2022. V. 89. P. 445–449.
3. *Korzun I.V., Nikolaeva E.V., Zakir'yanova I.D.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 144. P. 1343–1349.
4. *Nikolaeva E.V., Zakiryanova I.D., Bovet A.L., Korzun I.V.* // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. P. 016502