

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА В РАСПЛАВАХ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ (LiF-BeF<sub>2</sub>)

Якушев Ю.А.<sup>1</sup>, Смирнова В.В.<sup>1</sup>, Волкович В. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) Уральский федеральный университет, физико-технологический институт 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 21  
E-mail: togulruzka@gmail.com

## ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF PRASEODYMIUM IONS IN MOLTEN EUTECTIC MIXTURE OF LITHIUM AND BERILLIUM FLUORIDES (LiF-BeF<sub>2</sub>)

Iakushev Y.A.<sup>1</sup>, Smirnova V.V.<sup>1</sup>, Volkovich V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) Ural Federal University, Institute of Physics and Technology 620002, Yekaterinburg, st. Mira, 21

Electronic absorption spectra of solutions of praseodymium fluoride in molten LiF–BeF<sub>2</sub> binary eutectic were recorded at 600–700 °C and PrF<sub>3</sub> concentrations to 17 wt.%. Analysis of the spectra indicated that praseodymium formed six-coordinated octahedral complex ions PrF<sub>6</sub><sup>3-</sup>.

Исследование поведения РЗЭ в расплавах типа LiF–BeF<sub>2</sub> представляет интерес в связи с разработкой технологий жидкосолевых ядерных реакторов на основе фторидных расплавов, необходимостью и возможностью извлечения РЗЭ из отработанного ядерного топлива. Целью данной работы являлось исследование координационных свойств празеодима в расплаве LiF–BeF<sub>2</sub>.

Исследование координационных свойств Pr(III) проводили с помощью анализа электронных спектров поглощения (ЭСП), использование которых для изучения координационных характеристик неодима в хлоридных и фторидных [1] средах доказало свою перспективность

Регистрация спектров была осуществлена методом отражательно-абсорбционной спектроскопии, контейнером для расплава служил платиновый тигель. В качестве фона при съёмке использовали расплав чистой соли-растворителя. ЭСП расплавов LiF–BeF<sub>2</sub>–PrF<sub>3</sub> регистрировали при температурах 600, 650 и 700 °C при концентрациях фторида празеодима 8,5, 13,5 и 16,5 мас. %.

Анализ полученных спектров показал следующее. Характер спектров фторидных расплавов близка к ЭСП, зарегистрированным для хлоридных систем [2]. Высока вероятность того, что в расплаве празеодим присутствует в виде шестикоординированного (октаэдрического) комплекса PrF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Вместе с тем, при сравнении ЭСП хлоридных и фторидных систем явно заметна разница между относительной интенсивностью пиков, соответствующих <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub> и <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>1</sup>I<sub>6</sub> электронным переходам, относительно полос поглощения остальных переходов: во фторидных средах пики значительно интенсивнее.

Увеличение концентрации  $\text{PrF}_3$  ведет к увеличению относительной интенсивности пиков в области 580–600 нм ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$ ) что свидетельствует об уменьшении расстояния между металлом и лигандом (параметр  $R_{\text{Pr-F}}$ ). В то же время детали структуры спектров при повышении концентрации фторида празеодима сглаживаются и исчезают, что может свидетельствовать об уменьшении относительного содержания доли комплекса  $\text{PrF}_6^{3-}$  в расплаве.

Увеличение температуры приводит к незначительному уменьшению относительной интенсивности пиков, соответствующих сверхчувствительным переходам, что можно интерпретировать как следствие искажения октаэдрической структуры комплексного иона празеодима из-за увеличения значения параметра  $R_{\text{Pr-F}}$ . При этом одновременно с уменьшением интенсивности пиков около 22200 и 21300  $\text{см}^{-1}$  в спектрах проявляются пики, соответствующие обычным электронным переходам  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ .

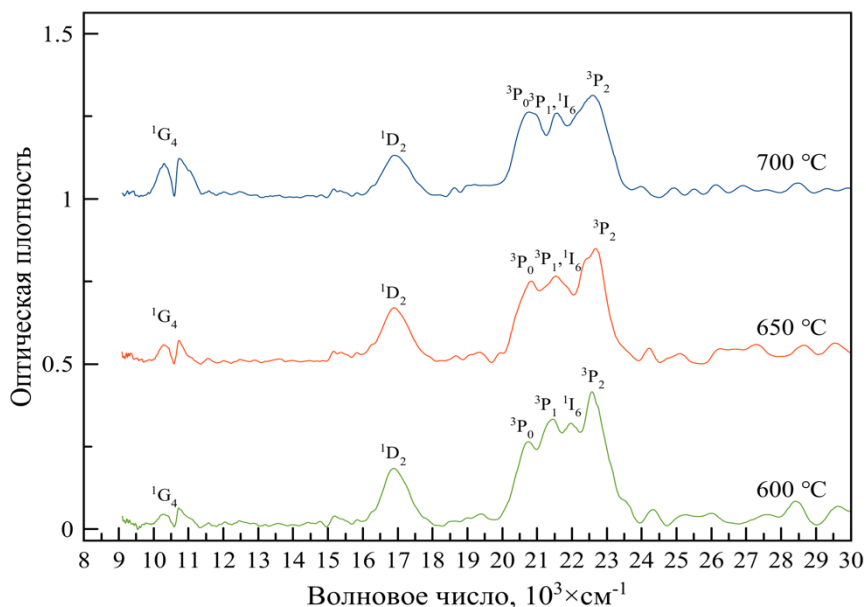


Рис. 1. Влияние температуры на ЭСП расплавов  $\text{LiF-BeF}_2\text{-PrF}_3$  (содержание  $\text{PrF}_3$  16 мас.%)

1. Смирнова В.В. Электронные спектры поглощения ионов неодима в расплавах эвтектической смеси фторидов лития, натрия и калия (FLiNaK) / В.В. Смирнова, Ю.А. Якушев, В.А. Волкович // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. 2023. С. 137-140.
2. Fujii, T. Electronic Absorption Spectra of Praseodymium in Molten Chlorides. / T. Fujii, A. Uehara, T. Nagai, and H. Yamana // Zeitschrift für Naturforschung A, 2007 Vol. 62 (Issue 12), pp. 733-738.