

УДК 546.16:33.831

Р.М. Пшеничний, А.В. Близнюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук

ПОВЕДІНКА ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ У РОЗПЛАВІ ФТОРИДІВ НАТРІЮ ТА ЦИРКОНІЮ

Методом ізотермічного насичення, рентгенофлуоресцентного аналізу, ІЧ-спектроскопії вивчено розчинність TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 у розплаві фторидів натрію та цирконію в температурному інтервалі 600–800 °С. Показано, що експериментально визначені значення розчинності досліджених оксидів вищі за розраховані. Між розчинністю Ln_2O_3 (де Ln — РЗЕ) та їхніми кристалографічними радіусами виконується прямо пропорційна залежність. Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваних систем не виявив коливань, характерних для зв'язків М–О.

ВСТУП. Закономірності розчинення оксидів перехідних та рідкісноземельних металів покладено в основу виготовлення оптичних матеріалів, приготування електролітичних композицій для отримання деяких *d*- та *f*-елементів, а також їхніх сплавів [1, 2]. Не менш актуальною є інформація про розчинність оксидів *d*- та *f*-елементів для створення нових технологій переробки відпрацьованого ядерного палива [3], забезпечення надійних умов роботи реакторів, в яких рекомендовано в якості носія ядерного палива використовувати розплавлені фторидні суміші [4–6]. Не зважаючи на те, що оксидно-галогенідні композиції знайшли використання в багатьох галузях науки та техніки, закономірності взаємодії оксидів з галогенідними розплавами однозначно не встановлені, вкрай обмежена інформація про механізм розчинення та сполуки, що при цьому утворюються.

У даному повідомленні приведені результати досліджень розчинності оксидів TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 у розплавленій суміші фторидів натрію та цирконію, яку рекомендовано використовувати в якості носія ядерного палива наступного покоління [3–6].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Розчинність оксидів досліджували методом ізотермічного насичення. В якості розплава-розчинника застосовували ретельно зневоднену сольову суміш наступного складу (% мол.): $\text{NaF}(50.5)$ – $\text{ZrF}_4(49.5)$ з температурою плавлення 512 °С. Згідно з діаграмою плавкості [7], завдяки утворенню двох евтектичних і двох перитектичних точок в системі NaF – ZrF_4 існує досить широкий інтервал низькотемпературних (до 550 °С) сумішей. Даний концентраційний інтервал характеризується утворенням комплексних сполук $2\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 2\text{ZrF}_4$, $7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$. Очевидно,

що утворення комплексних аніонів певним чином повинно впливати на здатність розплаву розчиняти оксиди металів.

Платиновий тигель з евтектичною сумішшю поміщали в піч шахтного типу. Після плавлення суміші додавали надлишок оксиду металу та витримували дану композицію одну годину при заданій температурі, періодично перемішуючи платиновою мішалкою. Потім проводили відстоювання розплаву протягом 1.5 год, для забезпечення осадження твердої фази оксиду. Інтервал насичення та відстоювання був вибраний з попередньо проведених дослідів.

Вимірювання та підтримку заданої температури в печі здійснювали за допомогою терморегулятора ТРП08-ТП та Pt–PtRh термопари, яку розміщали поряд з тиглем. Термопара попередньо була градуйована за точками плавлення чистих солей: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCl , K_2SO_4 .

Оскільки розплави системи NaF – ZrF_4 досить чутливі до кисню та вологи повітря, експериментальні роботи проводили в атмосфері сухого аргону. При недостатці аргону на поверхні розплаву утворюється непрозора важкорозчинна плівка з оксифторидів та оксиду цирконію [8].

Аналіз відібраної верхньої частини розплаву на вміст оксиду відповідного металу проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного енергодисперсійного аналізатора — Twin-X (Oxford Instruments) з Pd-випромінюванням, максимальною напругою 30 кВ і силою струму 750 мкА.

Для визначення розчинності оксидів у фторидній суміші будували калібраційні залежності інтенсивності вторинного рентгенівського випромінювання від концентрації досліджуваного елемента. Вміст елементів у зразках визначали із солянокислих розчинів, що містили (% мас.) від 0.3 до 2

© Р.М. Пшеничний, А.В. Близнюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук, 2010

для Ti, Cr, Ni, Y та від 0.8 до 4 для La, Sm, Ho.

Режими зйомки рентгенофлуоресцентного аналізу підбирали експериментально для стандартних зразків і всі наступні вимірювання проводили у відповідності до вибраних умов для кожного металу окремо.

Т а б л и ц я 1

Розчинність оксидів металів у розплаві (% мол.) NaF(50.5)—ZrF₄(49.5)

Оксид	600 °С		700 °С		800 °С	
	% мас.	% мол.	% мас.	% мол.	% мас.	% мол.
La ₂ O ₃	1.08	0.35	1.70	0.55	1.91	0.62
Sm ₂ O ₃	1.00	0.30	1.46	0.44	1.79	0.54
Ho ₂ O ₃	0.82	0.23	1.26	0.35	1.91	0.53
Y ₂ O ₃	0.90	0.42	1.14	0.53	1.61	0.75
TiO ₂	0.32	0.42	0.37	0.48	0.47	0.61
Cr ₂ O ₃	0.12	0.08	0.15	0.10	0.75	0.51
NiO	0.13	0.18	0.88	1.22	0.92	1.28

Результати розчинності оксидів металів в розплаві фторидів натрію, цирконію при температурах 600, 700 та 800 °С показали (табл. 1), що розчинність досліджуваних оксидів збільшується в наступній послідовності: Ho₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃ для рідкісноземельних і Cr₂O₃, TiO₂, Y₂O₃, NiO для перехідних металів. Розчинність La₂O₃ у даній евтектичній суміші рентген-флуоресцентним методом задовільно співпадає з результатами, отриманими термічним фазовим аналізом [9].

Виявлено, що залежність розчинності оксидів від температури, за винятком Cr₂O₃ та NiO, в першому наближенні можна задовільно апроксимувати наступними рівняннями першого порядку:

$$\begin{aligned}
 N_{\text{TiO}_2} &= -(0.16 \pm 0.14) + (9.50 \pm 2.02) \cdot 10^{-4} t; \\
 N_{\text{Y}_2\text{O}_3} &= -(0.59 \pm 0.22) + (1.65 \pm 0.32) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{La}_2\text{O}_3} &= -(0.44 \pm 0.26) + (1.35 \pm 0.37) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{La}_2\text{O}_3} &= -(0.44 \pm 0.26) + (1.35 \pm 0.37) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{Sm}_2\text{O}_3} &= -(0.41 \pm 0.08) + (1.20 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{Ho}_2\text{O}_3} &= -(0.68 \pm 0.12) + (1.50 \pm 0.17) \cdot 10^{-3} t,
 \end{aligned}$$

де N — мольна частка розчиненого оксиду; t — температура в °С.

Залежність розчинності кристалічних речовин від температури описується рівнянням Шредера [10]:

$$\ln N = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

де N — мольна частка компонента в насиченому розчині; $H_{\text{пл}}$ — мольна теплота плавлення розчиненої речовини [11]; $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення компонента; T — температура, при якій визначається розчинність.

Рівняння (1) було використане для розрахунку теоретичної розчинності при різних температурах, з нього випливає, що

$$\lg N = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575T_{\text{пл}}} = -\frac{a}{T} + b, \quad (2)$$

де $a = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575}$ та $b = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575T_{\text{пл}}}$ при $T_{\text{пл}} = \text{const}$.

На рис. 1 наведено порівняння температурної залежності розчинності оксидів титану та лантану, визначеної експериментально та за рівнянням (1).

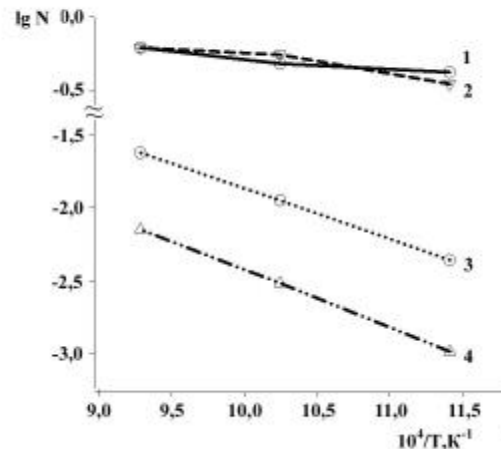


Рис. 1. Залежність логарифму розчинності La₂O₃ (2, 4) та TiO₂ (1, 3) від 1/T. 1, 2 — експериментальна, 3, 4 — теоретична.

Із приведених даних видно, що експериментально визначені значення розчинності значно вищі (на 1.5—2 порядки величини) за розраховані, що може бути свідченням хімічної природи розчинності даних оксидів у розплаві NaF—ZrF₄. Така ж розбіжність між значеннями розчинності, отриманими експериментально та розрахованими, для решти досліджених оксидів.

Для ідентифікації сполук, які утворилися в результаті розчинення, був проведений рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків, а також твердої фази, що залишилась нерозчиненою. Рент-

гендифракційні спектри показали лише лінії вихідних речовин.

Аналіз отриманих результатів показав, що між розчинністю оксидів металів та їхніми кристалографічними радіусами виконується прямо-лінійна залежність для Ln_2O_3 (де Ln – РЗЕ). Виявлено, що чим більший кристалографічний радіус (r), тим більше оксиду переходить у рідку фазу. Це явище можна пояснити ослабленням сили зв'язку в кристалі між йонами Me^{3+} та O^{2-} , про що свідчить зменшення електронегативності в ряду рідкісноземельних металів (1.23 для Ho, 1.17 для Sm, 1.1 для La за Поліном [12]) (рис. 2). Для оксидів перехідних металів таких кореляційних залежностей не спостерігається.

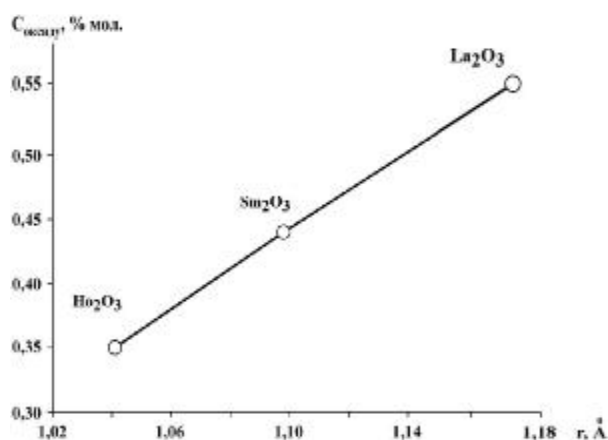


Рис. 2. Залежність розчинності Ln_2O_3 (де Ln – Ho, Sm, La) від їх кристалографічного радіусу [13].

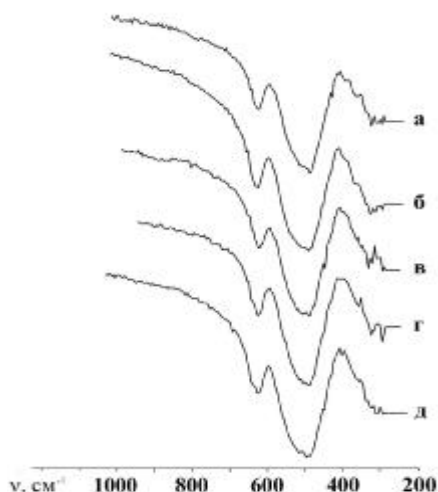


Рис. 3. ІЧ-спектри досліджуваних сумішей: а – $\text{NaF}(50.5) - \text{ZrF}_4(49.5)$; б – $\text{NaF} - \text{ZrF}_4 - \text{La}_2\text{O}_3$; в – $\text{NaF} - \text{ZrF}_4 - \text{NiO}$; г – $\text{NaF} - \text{ZrF}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3$; д – $\text{NaF} - \text{ZrF}_4 - \text{TiO}_2$.

Дослідження швидко охолоджених зразків розплавлених фаз, насичених оксидами, методом ІЧ-спектроскопії дозволили отримати додаткову інформацію про взаємодію між компонентами реакційної суміші.

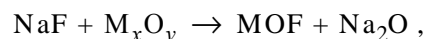
Т а б л и ц я 2

ІЧ-спектри оксидів металів [15]

Оксид	Смуги поглинання, cm^{-1}						
La_2O_3	250	350	392	450	—	—	—
NiO	430	460	560	—	—	—	—
Cr_2O_3	253	280	300	415	445	585	655
TiO_2	340	400	585	—	—	—	—
Na_2O	332.8	390.7	1080.0	—	—	—	—

ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі Specord M-80 в області $2000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ на таблетованих зразках з бромідом калію. Аналіз отриманих результатів показав, що на ІЧ-спектрах реєструються лише смуги поглинання, характерні для валентних коливань місткових $420 - 520$ та немісткових зв'язків $570 - 620 \text{ cm}^{-1}$ [14] $\text{Zr}-\text{F}$ (рис. 3). Коливань, характерних для зв'язків $\text{M}-\text{O}$, не виявлено (табл. 2). Це може свідчити про те, що розчинність досліджених оксидів має хімічну природу.

Енергія зв'язку $\text{Na}-\text{F}$ (477.0 кДж/моль) менша за енергію зв'язку $\text{Zr}-\text{F}$ (646.8 кДж/моль) [16], отже, можна зробити припущення, що функцію фторуючого агента в евтектичній суміші $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$ виконує фторид натрію. Загальну схему взаємодії можна представити наступним чином:



де $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Ho}$.

Можливість протікання реакцій за таким механізмом підтверджується в роботі [17].

Результати, отримані рентгенфлуоресцентним, рентгенофазовим аналізом та методом ІЧ-спектроскопії, а також порівняння експериментальних значень розчинності з теоретично розрахованими дають підстави вважати, що розчинення оксидів TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 є результатом хімічної взаємодії.

РЕЗЮМЕ. Методом ізотермічного насичення, рентгенофлуоресцентного аналізу, ІК-спектроскопії вивчена розчинність TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 ,

Sm₂O₃, Ho₂O₃ в расплаве фторидов натрия и циркония в температурном интервале 600—800 °С. Показано, что для исследуемых оксидов экспериментально полученные значения растворимости превышают рассчитанные. Между растворимостью Ln₂O₃ (где Ln — РЗЭ) и их кристаллографическими радиусами соблюдается прямо пропорциональная зависимость. Анализ ИК-спектров исследуемых систем не показал колебаний, характерных для связей М—О.

SUMMARY. The solubility of TiO₂, Cr₂O₃, NiO, Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Ho₂O₃ in sodium fluoride – zirconium fluoride melt has been studied by the methods of isothermal saturation, X-ray fluorescent analysis, IR spectrometry in a temperature range of 600—800 °C. It has been shown that the solubility of rare-earth oxides varies in direct proportion to their crystal-chemical radii. It has been found that the dissolution process is described by chemical interaction between the components of systems under investigation.

1. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа В.Ф. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. -2008. -№ 1. -С. 195—201.
2. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. -2006. -76, № 12. -С. 1193—1211.
3. A "Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems" Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Res. Adv. Committee and the Generation IV Int. Forum. -December 2002.
4. Furukawa K., Lecocq A., Kato Y. et al. // In Envi-

romental Res. Forum—Trantec. Publ. Switzerland. -1996. -Vol. 1–2. -P. 143—160.

5. Ignatiev V.V., Feynberg O.S., Mjasnikov A.N., Zakirov R.H. // Proc. of ICAAPP'03. May 4–7, 2003. -Cordova, Spain. -2003.
6. Bowman C.D. // Annu. Rev. Part. Sci. -1998. -48. -P. 505—556.
7. Barton C.J., Grimes W.R., Insley H. et al. // J. Phys. Chem. -1958. -62. -P. 665—676.
8. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. -Л.: Наука, 1971.
9. Пишеничий Р.М., Бугаенко В.В., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 28—33.
10. Кипнис А.Я. Развитие химической термодинамики в России. -М.;Л.: Наука, 1964.
11. Справочник. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин и др. -М.: Атомиздат, 1965.
12. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.
13. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -32. -P. 751—767.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бабанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
16. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. -М.: Химия, 1987.
17. Ambrova M., Jurisova J., Danielik V., Gabcova J. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2008. -91, №2. -P. 569—573.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.12.2009

УДК 541.49+544.72

А.И. Герасимчук, Л.И Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИД НИКЕЛЯ—ОКСИД ИНДИЯ МЕТОДОМ CVD

Методом химического осаждения из газовой фазы β-дикетонатов индия и никеля получены покрытия их оксидов на кремниевых подложках. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения показывает, что в результате осаждения образуются хорошо структурированные нанообъекты.

ВВЕДЕНИЕ. Нанокompозитные формы вещества привлекают повышенное внимание экспериментаторов и теоретиков и являются предметом крупномасштабных физико-химических исследо-

ваний. Методы получения наноструктур разнообразны. Один из них — осаждение из газовой фазы. Этот процесс состоит из нескольких этапов: перевод прекурсора в газовую фазу (получение ве-

© А.И. Герасимчук, Л.И Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт, 2010