

Л.А. БУЛАВІН,^{1,2} А.А. ОМЕЛЬЧУК,³ Н.В. ФАЙДЮК,³ В.М. СКЛЯРЧУК,⁴
Ю.О. ПЛЕВАЧУК,⁴ В.С. КОПАНЬ,¹ Р.Н. САВЧУК³

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

(Просп. Академіка Глушкова 4, Київ 03022; e-mail: bulavin221@gmail.com)

² Інститут проблем безпеки АЕС НАН України

(Вул. Лисогорська 12, корп.106, Київ 03028; e-mail: bulavin221@gmail.com)

³ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського

(Просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03680)

⁴ Львівський національний університет ім. Івана Франка

(Вул.Кирила і Мефодія 8, Львів 79005; e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua)

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІОННИХ РІДИННИХ СИСТЕМ NaF–LaF₃ ТА NaF–NdF₃ ЕВТЕКТИЧНОГО СКЛАДУ

УДК 539.1, 621.039.5,
537.57

Досліджено температурні залежності в'язкості, електропровідності та термо-ерс бінарних іонних рідинних систем NaF–LaF₃ та NaF–NdF₃ у широкому температурному інтервалі, що включає температури плавлення цих сплавів евтектичного складу.

Ключові слова: іонні рідинні системи, евтектика, в'язкість, електропровідність, термо-ерс.

1. Вступ

Згідно з класифікацією, наведеною в [1], речовини у рідкому стані поділяються на рідини (атомарні, молекулярні, іонні, іонно-електронні) та рідинні системи (розчини, суміші, колоїдні системи, рідкі кристали). На сьогодні найбільш дослідженими є розчини, в першу чергу, молекулярні розчини [2]. Суттєво менше вивченими є фізичні властивості іонно-електронних рідин та їхніх розчинів (рідких металів) [3]. Дослідження фізичних властивостей іонних рідин або їхніх розчинів не набули ще всебічного характеру внаслідок технічних труднощів, які пов'язані як з високими температурами реалізації рідкого стану, так і з агресивністю зразків. У першу чергу, це стосується іонних рідин або їхніх розчинів, що є розплавами певних солей, для яких інтервал температур реалізації рідкого стану значно перевищує кімнатні температури.

Існує новий клас іонних рідин, які створені штучно, і для яких температурний інтервал існування включає кімнатні температури. В цілому такі рідини та їхні розчини нейтральні. Вони мають катіони та аніони складної архітектури. Такий клас іонних рідин знаходить дедалі ширше застосування в різних галузях промисловості [4–6].

Метою даної роботи є вивчення фізичних властивостей іонних рідинних систем евтектичного складу (мол.%) Na⁺F⁻(71)–La⁺³+F₃⁻(29) та Na⁺F⁻(74)–Nd⁺³+F₃⁻(26), а саме їхніх температурних залежностей в'язкості, електропровідності та термо-ерс.

2. Матеріали та методи дослідження

Для дослідження були виготовлені зразки NaF–LaF₃ та NaF–NdF₃ евтектичного складу. За результатами диференціально-термічних досліджень було встановлено [7], що бінарна система NaF–LaF₃ належать до систем, у яких утворюється сполука NaLaF₄ з інконгруентним характе-

© Л.А. БУЛАВІН, А.А. ОМЕЛЬЧУК, Н.В. ФАЙДЮК,
В.М. СКЛЯРЧУК, Ю.О. ПЛЕВАЧУК,
В.С. КОПАНЬ, Р.Н. САВЧУК, 2014

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 8

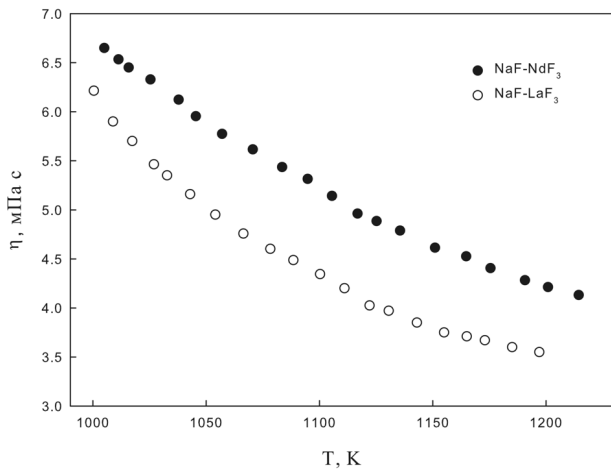


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості розплавів NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃

ром плавлення. Система складу NaF(71)-LaF₃(29) (мол.%), характеризується наявністю однієї евтектики та перитектики, які мають, відповідно, температури плавлення 998 ± 2 К та 1053 ± 2 К. Система NaF(74)-NdF₃(26) (мол.%) має одну евтектику з температурою плавлення 1003 ± 2 К та дві перитектики складів NaNdF₄ та Na₅Nd₉F₃₂.

Для виготовлення зразків було використано фториду натрію марки "х.ч.", трифторид лантану та неодиму марки "ч". Компоненти було сплавлено в платиновому тиглі за температури 1100 К впродовж години. Охолоджений сплав завантажували в контейнер установки для вимірювання в'язкості [8], або в установку для вимірювання електропровідності та термо-ерс [3]. Для комплексних вимірювань електропровідності σ (відносна похибка 2%) і термо-ерс S (відносна похибка 5%) розплавів під тиском аргону в температурному інтервалі від 950 К до максимальної температури експерименту 1250 К використано багатозонні комірки з нітриду бору з графітовими електродами. Застосування такої комірки дає можливість вилучити з результатів експерименту складову похибки вимірювання σ , яка виникає внаслідок проникнення розплаву в керамічний корпус комірки [3].

Для вимірювання термо-ерс вздовж зразка підтримувався градієнт температури 10 ± 20 К [3]. Температуру визначали за допомогою вольфрам-ренієвих термопар WRe5/20. Для захисту спаю термопар від агресивного середовища розплаву його розташовували в об'ємі графіту. Окремі еле-

ктроди термопар використовували як потенціальні зонди у випадку вимірювання електропровідності.

Вивчення температурної залежності в'язкості іонної рідинної системи, що утворюється після плавлення евтектик NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃ проведено за допомогою віскозиметра методом згасяючих крутильних коливань циліндра, у який поміщали графітовий тигель з розплавом [8]. З метою запобігання можливого випаровування тигель герметично закривали кришкою і створювали в камері надлишковий тиск аргону. Вимірювання в'язкості проведено в режимі охолодження. Розрахунок в'язкості за результатами вимірювань виконано за формулами, отриманими Швидковським для крутильних віскозиметрів такого типу [9]. При використанні описаного методу відносна похибка вимірювання в'язкості становила 5%.

3. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 наведено дані температурної залежності в'язкості іонних рідинних систем NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃ евтектичного складу. Отримані результати вказують на монотонну залежність в'язкості досліджених систем від температури. Порівняння температурних залежностей в'язкості систем NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃, які відрізняються природою лантанодів (в першому випадку – La, у другому – Nd), показує, що заміна La на Nd приводить до збільшення в'язкості за сталої температури. З огляду на те, що температури плавлення досліджених евтектик майже збігаються, для порівняння їхніх фізичних властивостей немає необхідності застосовувати закон відповідних станів. Оскільки заміна фториду лантану на фторид неодиму суттєво не змінює сили взаємодії між іонами в системі, але катіон неодиму має більшу масу, це може бути однією із причин зменшення рухливості іонів у системі NaF-NdF₃ і, відповідно, збільшення в'язкості.

Обробка даних за законом Ареніуса:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

де η_0 – константа, Q – енергія активації в'язкої течії, наведена на рис. 2.

Аналіз отриманих результатів показав, що у випадку іонної рідинної системи NaF–LaF₃ вони задовільно апроксимуються прямою, що має перегин за температури $T = 1130 \pm 10$ К (рис. 2). Це свідчить про те, що в температурному інтервалі 1000–1130 К відбувається зміна структури розплаву, зумовленого інконгруентним плавленням сполуки NaLaF₄, після чого у разі зростання температури іонна рідинна система стає однорідною. Іонна рідинна система NaF–LaF₃ до температури 1130 ± 10 К має енергію активації в'язкої течії $Q = 32,5$ кДж/моль, а за вищих температур – $15,3$ кДж/моль. Така зміна температурного режиму в'язкої течії може бути зумовлена тим, що за температур, вищих від $T = 1130 \pm 10$ К дана іонна рідинна система перетворюється в гомогенний іонний розчин, енергія активації в'язкої течії якого природно менша за енергію активації в'язкої течії гетерогенної рідинної системи з сполукою NaLaF₄, що інконгруентно плавиться. Визначена енергія активації в'язкої течії іонної рідинної системи з фторидом неодиму становить $23,1$ кДж/моль і виявляє тенденцію зменшення до $21,2$ кДж/моль.

Аналіз отриманих результатів (рис. 2) показує, що для рідинної системи NaF–NdF₃ експериментальні дані також добре апроксимуються рівнянням прямої з перегином за температури $T = 1150 \pm 10$ К. Це свідчить про те, що вище вказаної температури закінчується процес інконгруентного плавлення сполуки NaNF₄ і досліджена іонна рідинна система стає однорідною рідиною.

Порівнюючи отримані результати в'язкості для бінарних рідинних систем NaF–LaF₃ та NaF–NdF₃ з отриманими нами [10] результатами в'язкості потрійних систем NaF–LiF–LaF₃ та NaF–LiF–NdF₃ видно, що наявність LiF майже не змінює в'язкості відповідних розплавів евтектичного складу. При цьому, як і для бінарної системи, так і для потрійної системи з лантаном спостерігається інконгруентний розклад сполуки NaLaF₄, який відбувається в інтервалі температур $T_{пл} - T_{пл} + 120$ К.

На рис. 3 наведено експериментальні дані температурної залежності електропровідності досліджених рідинних систем. Як бачимо, заміна катіону лантану на катіон неодиму приводить до зменшення електропровідності подвійної системи за сталої температури. Як відомо [11], енергії іонізації вільних атомів неодиму і лантану є майже однаковими. Оскільки сусіди лантану або неодиму у до-

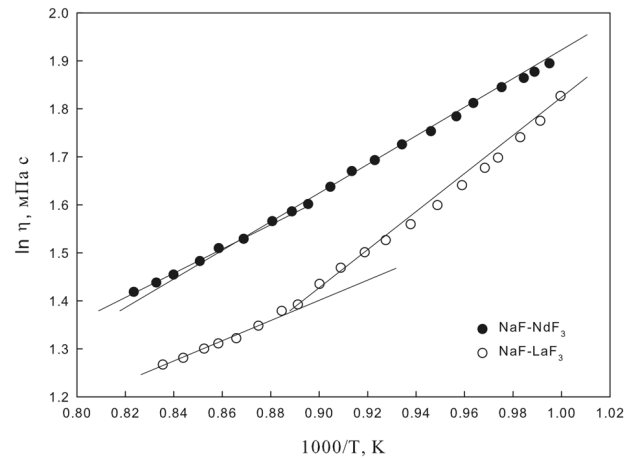


Рис. 2. Залежність логарифма в'язкості від оберненої температури розплавів NaF–LaF₃ та NaF–NdF₃

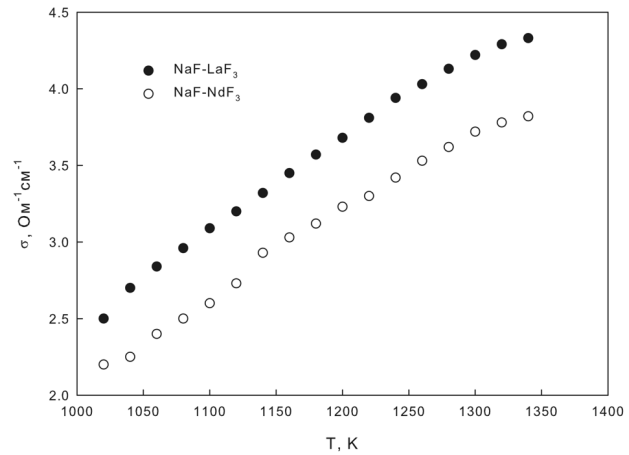


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності розплавів NaF–LaF₃ та NaF–NdF₃

сліджуваних розплавах однакові (Na, F), то енергії іонізації неодиму і лантану в розплаві теж будуть однакові. Зовнішні електронні конфігурації лантану та неодиму різні: $5d^1 6s^2$, а $4f^4 6s^2$. Це зумовлює і різний характер взаємодії в досліджуваних системах. Якщо в бінарній системі NaF–LaF₃ утворюється лише одна сполука з інконгруентним характером плавлення – NaLaF₄, то в системі NaF–LaF₃ їх дві: NaLaF₄ та Na₅Nd₉F₃₂. Відмінність у масі та рухливості катіонів La⁺³ та Nd⁺³, а також наявність у системі з фторидом неодиму двох сполук, що плавляться інконгруентно, зумовлює зменшення електропровідності під час заміни фториду лантану на фторид неодиму.

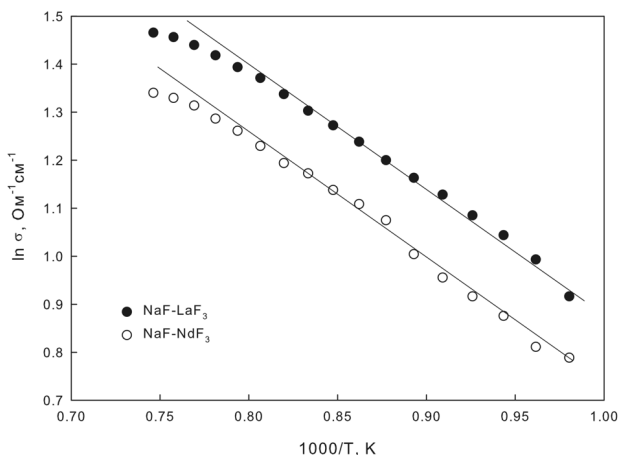


Рис. 4. Залежність логарифма електропровідності від оберненої температури розплавів NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃

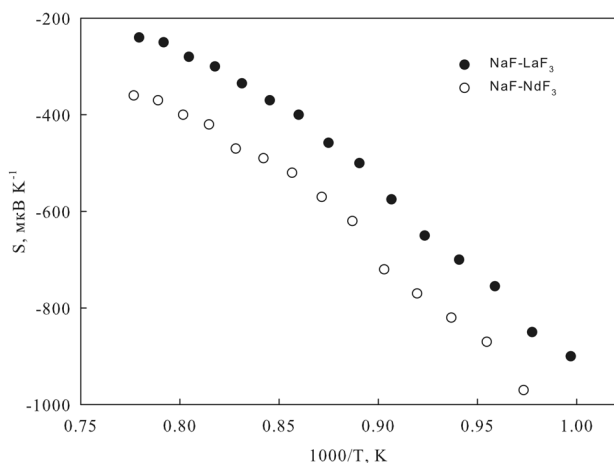


Рис. 5. Температурна залежність термо-ерс розплавів NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃

Електропровідність досліджених систем описується експоненціальним законом

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

де η_0 – константа, ΔE – енергія активації електропровідності.

На рис. 4 наведено температурні залежності електропровідності в логарифмічному масштабі. Знайдені значення енергій активації для систем NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃ практично збігаються і становлять $\Delta E = 0,43$ еВ і $\Delta E = 0,46$ еВ, відповідно. Аналіз експериментальних даних показує, що експоненціальна залежність зберігається в темпера-

турному інтервалі 1000–1235 К для системи з лантаном і в температурному інтервалі 1000–1250 К для системи з неодимом. Вище від 1235 К для системи з лантаном і вище від 1250 К для системи з неодимом на логарифмічних залежностях електропровідності від $1000/T$ спостерігається відхилення в бік менших значень електропровідності. Це може свідчити про завершення інконгруентного розкладу сполук з інконгруентним характером плавлення, що існують в даних системах.

На рис. 5 наведено температурні залежності термо-ерс для досліджених систем. Як бачимо, ці залежності, на відміну від досліджених раніше систем NaF-LiF-LaF₃ та NaF-LiF-NdF₃, мають монотонний характер. З підвищенням температури $S(T)$ зменшується за модулем, залишаючись від'ємною величиною. Оскільки катіон неодиму має дещо менший іонний радіус, він схильний в більшій мірі координувати навколо себе аніони фтору, а, значить, зменшувати їх рухливість. Це є однією з причин того, що експериментальні значення коефіцієнта термо-ерс у системі з фторидом неодиму за сталої температури за абсолютною величиною менші, ніж у системі з фторидом лантану.

Для раніше досліджених нами потрійних іонних рідинних систем [12] найбільше значення термо-ерс за температури 920 К дорівнювало $S(T) \sim -1000$ мкВ/К для системи NaF-LiF-LaF₃ та $S(T) \sim -990$ мкВ/К за температури 970 К для системи NaF-LiF-NdF₃. Згідно з [4], найбільші відповідні значення становили $S(T) = -940$ мкВ/К для розплаву LiCl, $S(T) = -695$ мкВ/К для AgCl та $S(T) = -714$ мкВ/К для розплаву CdCl₂. Планувалось використання цих матеріалів для створення термогенераторів з підвищеним значенням ККД. У досліджених нами розплавах NaF-LaF₃ та NaF-NdF₃ $S(T) \sim -1000$ мкВ/К за $T \sim 1000$ К, тому і вони є перспективними для використання при створенні високотемпературних термогенераторів.

Основним параметром для оцінки можливого застосування вказаних матеріалів для термоелектричних генераторів є так звана добротність:

$$Z = S^2 \sigma / \lambda, \quad (3)$$

де S , σ , λ – відповідно, термо-ерс, електропровідність та теплопровідність.

У досліджених нами іонних розчинах значення добротності за 1000 К становить $Z = (0,2-0,4) \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, що перевершує аналогічні значен-

ня добротності Z для рідких напівпровідників, які використовуються в термоелектричних генераторах [13]. Для детальнішого пояснення механізму формування термо-ерс в іонних рідких системах необхідне розуміння температурної залежності руху іонів та електронів у рідкому середовищі. Для цього слід провести ретельні дослідження ефекту Холла в таких середовищах, що дозволить встановити концентрацію та рухливість зарядів. Крім того, необхідно провести дослідження температурних залежностей коефіцієнта дифузії іонів в іонно-електронних рідких системах, що дозволить оцінити внесок ефекту Соре в рух іонів [14]. Такі дослідження можуть бути проведені як за допомогою метода мічених атомів, так і за допомогою квазіпружного розсіяння повільних нейтронів.

4. Висновки

Проведено дослідження температурних залежностей в'язкості, електропровідності та термо-ерс бінарних іонних рідких систем NaF–LaF₃ та NaF–NdF₃ в широкому температурному інтервалі, що включає температури плавлення вказаних зразків евтектичного складу.

Показано, що гетерогенна іонна рідка система NaF–LaF₃ стає гомогенним іонним розчином за температури, що перевищує температуру плавлення системи на ≈ 130 K, а гетерогенна іонна рідка система NaF–NdF₃ стає іонним розчином за температури, що перевищує температуру плавлення на ≈ 150 K, що узгоджується з результатами рентгенівських досліджень [15] цих розплавів.

Проведено порівняння фізичних властивостей досліджених іонних рідких систем NaF–LaF₃ та NaF–NdF₃ з їх потрійними аналогами, які утворились додаванням LiF до вихідних бінарних систем. Показано, що додавання LiF майже не змінює температурну залежність в'язкості відповідних іонних рідких систем, але майже в 1,5 раза збільшує їхню електропровідність.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України та Державного фонду фундаментальних досліджень ДФФД.

1. Л.А. Булавін, *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (Ин-т проблем безпеки АЕС, Чорнобиль, 2012).
2. И.Р. Южновский, М.Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).

3. Л.А. Булавін, Б.І. Соколовський, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук, *Перехід метал-неметал в іонно-електронних рідинах* (АСМІ, Київ, 2008).
4. M. Earle and K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **72**, 1341 (2007).
5. C. Chiappe and D. Pieraccini, *J. Phys. Org.Chem. B.* **18**, 275 (2005).
6. N.N. Castro and F.J.V. Santos, *Chem. Org. Chem. Today* **25**, 20 (2007).
7. Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук, *Укр. хім. журн.* **73**(5), 16 (2007).
8. Л.А. Булавін, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук, *Критичні явища розшарування в рідинах на землі та в космосі* (Наукова думка, Київ, 2011).
9. Е.Г. Швидковский, *Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов* (Гостехиздат, Москва, 1955).
10. Л.А. Булавін, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук, І.І. Штаблавий, Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, *Доповіді НАН України* **11**, 73 (2912).
11. А.Р. Регель, В.М. Глазов, *Периодический закон и физические свойства электронных расплавов* (Наука, Москва, 1978).
12. L. Bulavin, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, I. Shtablavyy, N. Faidiuk, and R. Savchuk, *J. Nucl. Mater.* **433**, 329 (2013).
13. Г.К. Котірко, Ю.Н. Лобунец, *Расчет и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов* (Наукова думка, Київ, 1980).
14. П.П. Кузьменко, *Диффузия, электроперенос и массоперенос в металлах* (Наукова думка, Київ, 1983).
15. В.Э. Сокольский, А.С. Ройк, А.О. Давиденко, Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, *Неорганические материалы* **49**(8), 904 (2013).

Одержано 10.02.14

Л.А. Булавин, А.А. Омельчук, Н.В. Файдюк, В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук, В.С. Копань, Р.Н. Савчук

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ NaF–LaF₃ И NaF–NdF₃ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

Резюме

Исследованы температурные зависимости вязкости, электропроводности и термо-эдс бинарных ионных жидкостных систем NaF–LaF₃ и NaF–NdF₃ в широком температурном интервале, включающим температуру плавления этих сплавов эвтектического состава.

L.A. Bulavin, A.A. Omelchuk, N.V. Faidyuk, V.M. Sklyarchuk, Yu.O. Plevachuk, V.S. Kopan', R.N. Savchuk

PHYSICAL PROPERTIES OF LIQUID EUTECTIC IONIC SYSTEMS NaF–LaF₃ AND NaF–NdF₃

Summary

Physical properties – viscosity, electric conductivity, and thermoelectric power – of liquid ionic systems NaF–LaF₃ and NaF–NdF₃ at eutectic concentrations have been studied.