

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського



ІВАНЕНКО ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ

УДК: 546.161:546.65 + (54.04 + 54.057 + 544.1)

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФТОРИДІВ  
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ  
ОКИСНЕННЯ**

02.00.01 – Неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

*Науковий керівник:* доктор хімічних наук, член-кореспондент НАН України  
**Омельчук Анатолій Опанасович**,  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
завідувач відділу електрохімії та технології неорганічних матеріалів

*Офіційні опоненти:* доктор хімічних наук, професор,  
**Неділько Сергій Андрійович**,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України,  
професор кафедри неорганічної хімії,

доктор хімічних наук, професор,  
**Калібабчук Валентина Олександрівна**,  
Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця МОЗ України  
завідувач кафедри медичної та загальної хімії

Захист відбудеться «29» березня 2018 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна 32/34.

Автореферат розісланий «27» лютого 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Г.Г. Яремчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям фториди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) нижчих ступенів окиснення та складні сполуки на їх основі мають перспективу широкого практичного використання в різних галузях сучасної науки та техніки. Вони добре зарекомендували себе як легуючі добавки при виготовленні оптичних матеріалів, зокрема, фторцирконатного скла, сенсорів, світловодів, концентраторів сонячної енергії, люмінофорів, матеріалів запам'ятовуючих пристроїв, низькотемпературних волоконних лазерів та лазерів, що працюють в імпульсному та неперервному режимах. Переваги зазначеним сполукам, у порівнянні з іншими, забезпечують: прозорість в широкому спектральному діапазоні (від 0,2 до 6 мкм), висока механічна стійкість та стійкість до вологи. Уніполярна фторидна провідність складних фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення відкриває привабливі перспективи для створення електродних та електролітних матеріалів, твердотільних хімічних джерел струму, сенсорів, йон-селективних електродів. Інформація про фазові рівноваги в багатокомпонентних розплавлених фторидних сумішах на основі тетрафториду цирконію, що містять фториди РЗЕ різних ступенів окиснення (2+, 3+), вкрай необхідна для керування нейтронно-енергетичним балансом атомних реакторів нового покоління, що використовують як носій ядерного палива розплавлені композиції металів з невеликим перетином захвату нейтронів, зокрема на основі тетрафториду цирконію.

Незважаючи на значну виконану станом на сьогоднішній день досліджень по синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення та вивченню їх властивостей, областей застосування, малоенергоємні та низьковитратні методи їх синтезу у кількостях, придатних для широкого використання, практично не розроблені. Не в повній мірі досліджені властивості таких сполук, зокрема, спектральні характеристики, електропровідність, склоутворююча здатність. Обмежена інформація щодо склоутворення у фторцирконатних системах, які містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення, та їх властивості.

З огляду на зростаючий інтерес до фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення та перспективу практичного використання, розробка методів синтезу зазначених сполук, дослідження властивостей та прогноз використання є актуальною не лише прикладною, але й науковою задачею.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: “Електрохімічні та хімічні синтези нанорозмірних матеріалів на основі елементів III та IV груп” (№ державної реєстрації 0107U008496, 2007-2009 рр.); “Хімія фторидних паливних композицій та теплоносіїв альтернативної ядерної енергетики” (№ держреєстрації 0112U004048, 2012-2013 рр.) та “Використання вітчизняної цирконієвої сировини для розробки наукових основ синтезу функціональних матеріалів”, № держреєстрації 0113U001891,

2013-2015 рр).

**Мета та задачі дослідження.** Розробити новий метод синтезу фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення, дослідити їх будову та властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- розробити новий метод синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення;
- синтезувати фториди та фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення;
- встановити склад та будову синтезованих сполук;
- визначити спектральні характеристики синтезованих фторидів;
- дослідити електропровідність синтезованих фторидів РЗЕ;
- визначити області склоутворення у фторцирконатному склі типу ZBNL ( $ZrF_4$ ,  $BaF_2$ ,  $NaF$ ,  $LaF_3$ ) при частковому або повному заміщенні фторидів барію(лантану) фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення;
- оцінити стійкість синтезованого скла.

*Об'єкт дослідження:* фториди та фторцирконати РЗЕ [Sm(II), Eu(II), Tm(II), Yb(II)] нижчих ступенів окиснення.

*Предмет дослідження:* синтез фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення, будова, спектральні та електропровідні властивості, склоутворення у фторцирконатних системах.

**Методи дослідження.** Диференціально-термічний аналіз (дослідження фазових перетворень при синтезі фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, склоутворення у фторцирконатних композиціях); елементний аналіз (визначення кількісного складу синтезованих сполук та зразків фторцирконатного скла); рентгенофазовий аналіз (встановлення параметрів кристалічної ґратки та фазового складу синтезованих зразків, контроль склоутворення в досліджуваних зразках); імпедансна спектроскопія та двозондове зміннострумове мостове вимірювання електропровідності (дослідження електропровідності синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення), метод Хебба-Вагнера (визначення чисел іонного переносу); високотемпературна ЯМР  $^{19}F$  спектроскопія (дослідження рухливості аніонів при різних температурах); інфрачервона, люмінесцентна та електронна спектроскопія дифузного відбиття (дослідження особливостей будови та ступеню окиснення синтезованих сполук та зразків фторцирконатного скла).

**Наукова новизна одержаних результатів.** В результаті виконання даної роботи вперше одержано наступні результати:

- встановлено, що РЗЕ (Sm, Eu, Tm, Yb) відновлюють трифториди одноіменних елементів у вакуумі в температурному інтервалі 650÷900 °С, причому на першому етапі відновлення при стехіометричному співвідношенні компонентів ( $LnF_3:Ln = 2,0$ ) спочатку утворюються, як правило, нестехіометричні фази кластерної будови  $Ln_mF_{2m+5}$ , де  $m=15, 14, (14+13)/2$  та 13, які при термоциклюванні від кімнатної температури до

700÷900 °С руйнуються, утворюючи фториди некластерного типу  $\text{LnF}_{2+x}$ , де  $x$  набуває значень: від 0,01 до 0,42. Трифторид ітербію за цих же умов утворює фази лише некластерної будови  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0 < x < 0,07$ ) зеленого кольору. Кластерна структура  $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$  (бежевий колір) утворюється сумісно з некластерною  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0,01 \leq x \leq 0,37$ ) (зелений колір) лише при  $\text{YbF}_3:\text{Yb} > 2,0$ ;

- виявлено, що всі синтезовані фториди  $\text{LnF}_{2+x}$  при  $0,00 \leq x < 0,20$  мають кристалічну ґратку кубічної (сф) сингонії, не утворюють кластерних структур;

- встановлено, що аніони фтору у синтезованих зразках фторидів знаходяться в трьох структурно-нееквівалентних позиціях, які відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку з оточуючими катіонами. Електропровідність синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення забезпечують міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зростає при збільшенні температури. Найбільш високу рухливість мають аніони фтору у фторидах  $\text{LnF}_{2+x}$  кубічної сингонії ( $0,00 \leq x \leq 0,20$ ) з низькою щільністю упаковки іонів в кристалічній ґратці. Провідність фторидів із більш високим вмістом фтору близька до провідності трифторидів;

- синтезовано фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення з загальною формулою  $\text{LnZrF}_{6+x}$ , де  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ , визначено їх будова та послідовність фазових перетворень при синтезі. В основу синтезу покладено взаємодії в системах  $\text{LnF}_{2+x} - \text{ZrF}_4(\text{I})$  або  $\text{LnF}_3 - \text{ZrF}_4 - \text{Zr}(\text{II})$ . Виявлено, що взаємодія в системі (I) з тетрафторидом цирконію при нагріванні супроводжується диспропорціонуванням  $\text{LnF}_{2+x}$ , яке при подальшому підвищенні температури протікає в зворотному напрямку, а в системі (II) через стадії послідовного відновлення цирконієм тетрафториду цирконію та трифторидів РЗЕ. Синтезовані фторцирконати утворюють кластерні структури ізотопні відповідним структурам РЗЕ нижчих ступенів окиснення;

- отримано ІЧ-спектри синтезованих фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, визначено положення виявлених смуг коливання, що характеризують валентні та деформаційні коливання;

- встановлено гранично допустимі концентрації фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL. Виявлено, що ступінь заміщення фторидів лантану та барію фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення тим вищий, чим вищий їх порядковий номер. Найбільш стійким до кристалізації є скло, в якому 2,0 мол.%  $\text{LaF}_3$  заміщено  $\text{EuF}_{2,11}$  та 5,0 мол.%  $\text{BaF}_2$  заміщено  $\text{SmF}_{2,07}$ . ІЧ-край пропускання синтезованих зразків скла, що містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення зростає до 8-9 мкм. Скло, що містить  $\text{YbF}_{2+x}$  прозоре, зеленого кольору, інтенсивність його забарвлення зростає при збільшенні концентрації фториду РЗЕ.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено нові методи синтезу фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, що характеризуються низькими питомими витратами енергії та реагентів, і

можуть бути використані для створення нових оптичних матеріалів із заданими властивостями.

Результати досліджень склоутворення у фторцирконатних системах ZBNL при модифікуванні їх фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення, оцінка стійкості їх до кристалізації в залежності від вмісту  $\text{LnF}_{2+x}$  необхідні для оптимізації складу фторцирконатного скла, прозорого в ІЧ-області.

Дані про електропровідність фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, природу носіїв заряду та її залежність від складу та температури можуть бути використані при створенні нових електродних та електролітних матеріалів твердотільних хімічних джерел струму на основі фторидпровідних фаз.

Інформація про взаємодію фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію та цирконієм необхідна для оптимізації умов утилізації відпрацьованого ядерного палива за фторидною технологією.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем особисто виконано аналіз стану досліджень з хімії рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення, експериментальні роботи із синтезу фторидів та фторцирконатів РЗЕ, дослідження будови та властивостей синтезованих зразків. Електронні спектри дифузного відбиття, оптичні характеристики синтезованих зразків досліджували та обговорювали за участю д.х.н., проф. Зінченка В.Ф. та к.х.н. Тімухіна Є.В. (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України). Дослідження зразків методом високотемпературної ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопії та обговорення отриманих результатів виконано за участю к.х.н. В.В. Трачевського (Центр сканувальної зондової мікроскопії та резонансної спектроскопії Національної академії наук України "SPM&RS-Центр", Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України).

Вибір теми досліджень та основних завдань дисертаційної роботи, аналіз та інтерпретація отриманих результатів виконано спільно з науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, д.х.н. Омельчуком А.О. та к.х.н. Компаніченко Н.М.

**Апробація результатів дисертації.** Отримані результати доповідали та обговорювали на: III Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2009); Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання - 2009” (Харків, 2009); Conference on Molten Salt and Ionic Liquids (Bamberg, 2010); XI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2010); I Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2010 „Хімія і хімічні технології” (Львів, 2010); XVIII Українська конференція з неорганічної хімії (Харків, 2011); International Conference “Applied Physico-Inorganic Chemistry (Sevastopol, 2011); XVI Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013); 7th International Conference: Physics of Liquid Matter: Modern Problems (Kyiv, 2016); 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (Miskolc-Lillafüred, Hungary).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано в 10 статтях

наукових фахових журналів, з них 5 входять до наукометричних баз даних, захищено 1 патентом на корисну модель та оприлюднено в 10 тезах доповідей вітчизняних та міжнародних конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, додатків та списку використаних літературних джерел, що нараховує 149 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 157 сторінок. Дисертація містить 65 рисунків, 24 таблиці та 48 додатків.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукове та практичне значення одержаних результатів.

**У першому розділі** приведено ґрунтовний аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи, узагальнено інформацію про відомі методи синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, їхню будову, властивості та можливі області практичного використання.

Показано, що станом на сьогоднішній день малоенергоємні та низьковитратні методи синтезу таких сполук у кількостях, придатних для широкого використання, практично відсутні. Вкрай обмежена інформація про взаємозв'язок між будовою та складом фторидів РЗЕ нижчих ступенів, про їхні спектральні, оптичні та транспортні властивості.

На основі аналізу сучасного стану досліджень з хімії фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення сформульовано основні завдання досліджень.

**У другому розділі** приведено характеристики матеріалів та реактивів, використаних при виконанні досліджень. Представлено методи аналізу синтезованих сполук, умови проведення експериментів з дослідження властивостей та обладнання, яке для цього використовували.

Для досліджень використовували реактиви марки «хч», РЗЕ – «М-1» з вмістом основного металу не меншим за 99,99%. Для синтезу використовували ретельно зневоднені реактиви.

Процеси, покладені в основу синтезу нестехіометричних фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів (самарію, європію, тулію, ітербію), їх властивості, а також утворені при синтезі проміжні сполуки, досліджено методами диференціально-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА), хімічного (об'ємного та вагового) аналізів, ІЧ-, ЯМР  $^{19}\text{F}$ -, люмінесцентної, імпедансної та електронної спектроскопії дифузного відбиття. Електронну складову питомої провідності та числа переносу визначали за методом Хебба-Вагнера.

**Третій розділ** містить результати досліджень по синтезу фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення (самарію, європію, ітербію, тулію), встановленню їх складу та будови, аналізу послідовності фазових перетворень при утворенні фторцирконатів.

Виявлено, що в температурному інтервалі (650÷700) °С у вакуумі ( $1,33 \cdot 10^{-1}$  Па рідкісноземельні елементи (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb) відновлюють однойменні трифториди. При цьому всі фториди, за винятком  $\text{YbF}_3$ , при

стехіометричному співвідношенні окисника та відновника ( $\text{LnF}_3:\text{Ln} = 2,0$ ) на першому етапі відновлення утворюють однофазні нестехіометричні сполуки кластерної будови  $\text{Ln}_m\text{F}_{2m+5}$ , де  $m$ , в залежності від умов синтезу, набуває значень 15, 14,  $(14+13)/2$  та 13 (табл. 1).

Таблиця 1 – Характеристика фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення кластерної будови

Умови синтезу			Фазовий склад	Колір	Кристаліграфічні характеристики			
$\text{LnF}_3:\text{Ln}$ , мол.	$t$ , °C	$\tau$ , год.			Сингонія	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
2,00	700	10,0	$\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$	червоний	кубічна	17,4069	–	5274,27
2,00	900	14,0	$\text{Sm}_3\text{F}_7$	червоний	тетрагональна	9,1984	17,4205	1473,94
2,00	900	14,0	$\text{Eu}_{14}\text{F}_{33}$	світло-коричневий	тригональна	14,6817	10,0330	1874,28
2,00	850	30,0	$\text{Eu}_{27}\text{F}_{64}$	темно-коричневий	кубічна	17,3686	–	5239,56
2,00	820	3,0	$\text{Tm}_{13}\text{F}_{31}$ (rh $\alpha$ )	коричневий	тригональна	14,2607	9,7292	5239,56
2,50	820	7,0	$\text{Tm}_{13}\text{F}_{31}$ (rh $\alpha$ )	коричневий	тригональна	14,2607	9,7292	5239,56
2,00	750	3,0	$\text{Tm}_{13}\text{F}_{31}$ (rh $\beta$ )	коричневий	тригональна	14,2465	9,6856	1713,52
2,5	750	7,5	$\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$	бежевий	кубічна	16,7304	–	4680,43
3,26	750	7,5	$\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$	бежевий	кубічна	16,7367	–	4685,63

Відновленню трифторидів РЗЕ у твердій фазі в зазначеному інтервалі температур сприяють відносно невисокі (170–240 кДж/моль) енергії атомізації та сублимації відповідних лантанодів. Свідченням випаровування РЗЕ при синтезі є «металеве дзеркало», що з'являлось на стінках кварцових ампул та зникало при тривалій ізотермічній витримці. Продуктом відновлення трифториду ітербію в даних умовах, на відміну від інших трифторидів, є лише  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $x < 0,07$ ) некластерної будови.

Фторид ітербію кластерної будови  $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$  (бежевий колір) утворюється сумісно з некластерною  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0,01 \leq x \leq 0,37$ ) (зелений колір) лише при співвідношенні  $\text{YbF}_3:\text{Yb} > 2,0$ . Кристалічна ґратка синтезованих фторидів ітербію як кластерної, так і некластерної будови відповідає кубічній сингонії  $c\alpha$  при ( $0,00 \leq x < 0,20$ ) чи  $c\beta$  при ( $x = 0,37$ ). Така відміна у поведінці РЗЕ може бути обумовлена тим, що із низки досліджених РЗЕ ітербій має найменшу питому теплоту випаровування (159 кДж/моль) та температуру плавлення (824 °C) і при стехіометричному співвідношенні  $\text{YbF}_3:\text{Yb} = 2,0$  практично повністю відновлює трифторид ітербію (значення  $x$  не перевищує 0,07), який необхідний для формування кластерних структур.

При тривалому термоциклюванні від кімнатної температури до 700÷900 °C утворені фториди набувають менш складної будови і можуть бути представлені формулою  $\text{LnF}_{2+x}$ , де  $x$  в залежності від умов синтезу набуває значень: 0,01÷0,35 ( $\text{SmF}_{2+x}$ ); 0,01 ÷ 0,37 ( $\text{EuF}_{2+x}$ ); 0,38 ÷ 0,42 ( $\text{TmF}_{2+x}$ ) та 0,01 ÷ 0,37 ( $\text{YbF}_{2+x}$ ) (табл. 2). Слід зазначити, що при синтезі фториду



тулію нижчих ступенів окиснення незалежно від співвідношення вихідних компонентів ( $\text{TmF}_3:\text{Tm}$ ) значення  $x$  у синтезованих фторидах знаходиться в інтервалі  $0,38 \div 0,42$ . Цьому сприяє те, що серед досліджених РЗЕ тулій має найвищу температуру плавлення ( $1545^\circ\text{C}$ ) та питому теплоту випаровування ( $232$  кДж/моль).

Таблиця 2 – Характеристика фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення некластерної будови ( $n$  – кількість термоциклувань)

Умови синтезу				Фазовий склад	Колір	Кристалографічні характеристики			
$\text{LnF}_3:\text{Ln}$ , мол.	$t$ , $^\circ\text{C}$	$\tau$ , год.	$n$			Сингонія	$a$ , $\text{Å}$	$c$ , $\text{Å}$	$V$ , $\text{Å}^3$
2,00	900	15	2	$\text{SmF}_{2,07}$	червоний	кубічна	5,8115	–	196,27
2,35	900	14	2	$\text{SmF}_{2,23}$	червоний	тетрагональна	4,0976	5,9589	100,05
2,50	800	10	2	$\text{SmF}_{2,35}$	темно-червоний	тригональна ( $rh$ ) $\alpha = 59,89^\circ$	4,1174	–	49,24
2,5	800	10	2	$\text{SmF}_{2,35}$	темно-червоний	тригональна ( $hex$ )	4,1109	10,0936	147,72
2,00	850	120	15	$\text{EuF}_{1,95}$	світло-коричневий	кубічна	5,8482	–	200,02
2,00	750	85	11	$\text{EuF}_{2,11}$	світло-коричневий	кубічна	5,7380	–	193,40
2,30	850	120	15	$\text{EuF}_{2,337}$	коричневий	кубічна	5,7557	–	190,68
2,5	820	80	10	$\text{TmF}_{2,38}$	коричневий	тригональна ( $rh$ ) $\alpha = 60,04^\circ$	3,9531	–	43,72
2,5	750	80	10	$\text{TmF}_{2,42}$	коричневий	тригональна ( $hex$ )	3,9560	9,7182	131,71
2,00	750	7	1	$\text{YbF}_{1,91}$	темно-зелений	кубічна	5,6080	–	176,37
2,5	750	7,5	1	$\text{YbF}_{2,03}$	зелений	кубічна	5,5978	–	175,79
2,00	890	1	1	$\text{YbF}_{2,07}$	світло-зелений	кубічна	5,5900	–	174,68
3,26	750	7,5	1	$\text{YbF}_{2,37}$	темно-коричневий	кубічна	5,5859	–	174,29

Рентгенограми синтезованих зразків кластерної будови характеризуються наявністю додаткових рефлексів, які враховували при їх розшифровці (рис. 1).

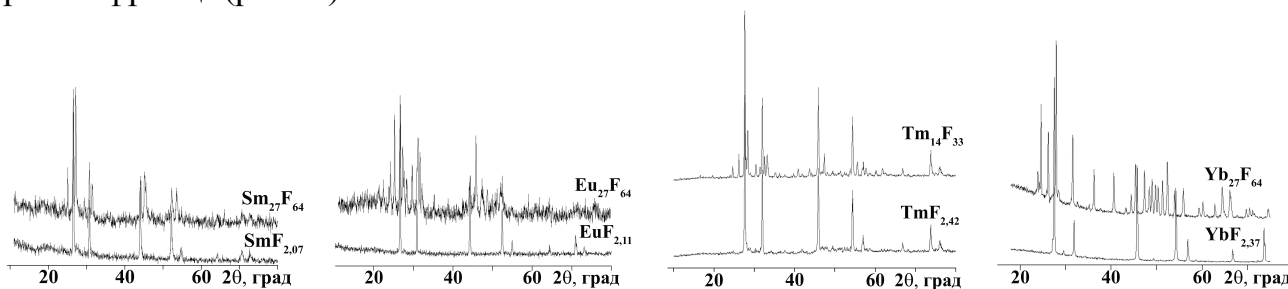
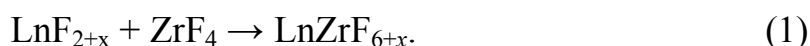


Рисунок 1 – Рентгенівські дифрактограми кластерних та некластерних зразків синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення.

При взаємодії з тетрафторидом цирконію у вакуумі ( $1,33 \cdot 10^{-1}$  Па) отримані фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення утворюють фторцирконати



Сполуки аналогічної будови та складу (табл. 3) утворюються також при взаємодії



Таблиця 3 – Характеристика синтезованих зразків фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Умови синтезу			Фазовий склад	Колір	Кристалографічні характеристики			
t, °C	$\tau$ , год.	взаємодія			a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Сингонія
750	3	(1)	SmZrF <sub>6,07</sub>	білий	17,4282	–	5293,68	кубічна
830	3	(2)	SmZrF <sub>6</sub>	білий	17,4780	–	5339,19	кубічна
730	3	(1)	EuZrF <sub>6,11</sub>	коричневий	17,3173	–	5193,27	тригональна
750	3	(2)	EuZrF <sub>6</sub>	чорний	10,7755	20,0620	2017,34	кубічна
730	3	(1)	TmZrF <sub>6,4</sub>	сірий	16,7348	–	4686,64	тригональна
750	3	(2)	TmZrF <sub>6</sub>	сірий	14,3028	9,7535	1727,96	тригональна
730	3	(1)	YbZrF <sub>6,07</sub>	чорний	10,3619	19,5360	1816,54	тетрагональна
800	3	(1)	YbZrF <sub>6,07</sub>	чорний	8,7850	16,7229	1290,61	кубічна
800	3	(2)	YbZrF <sub>6</sub>	чорний	16,7132	–	4668,52	кубічна

Фторцирконати LnZrF<sub>6+x</sub> (Ln = Sm, Eu, Tm), що утворюються при взаємодії (1), мають кристалічну ґратку кубічної сингонії ізотипну Yb<sub>27</sub>F<sub>64</sub>. Фторцирконат ітербію в залежності від температурних умов синтезу має різну кристалічну будову. При температурах синтезу, нижчих за 730 °C його кристалічна ґратка відповідає тригональній сингонії, а при вищих за 800 °C – тетрагональній. При синтезі за взаємодією (2) утворюються фторцирконати самарію та ітербію кубічної, а європію та тулію – тригональної сингонії, ізоструктурні Na<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>F<sub>31</sub>.

Взаємодія між компонентами у першому випадку починається в температурному інтервалі (340÷380 °C) і супроводжується низкою фазових перетворень (рис. 2). Екзоєфекти, що фіксуються в інтервалі 340÷380 °C, пов'язані з диспропорціонуванням фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення



яке при збільшенні температури протікає у зворотному напрямку. На користь цього свідчать також екзоєфекти, що фіксуються в зазначеному температурному інтервалі на кривих ДТА вихідних дифторидів (рис. 3). В температурному інтервалі 460÷650 °C відбувається процес, зворотний реакції диспропорціонуванню (3). Він протікає за участю тетрафториду цирконію і завершується формуванням фторцирконатів

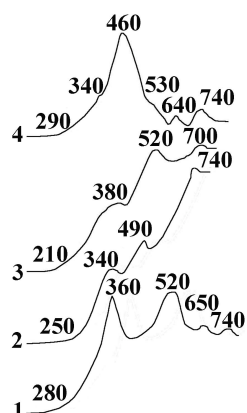
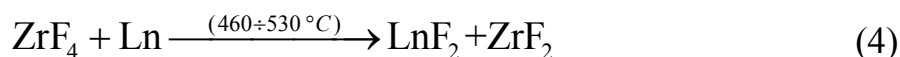


Рисунок 2 – Криві ДТА взаємодії  $\text{LnF}_{2+x} + \text{ZrF}_4$  (1:1 мол.): 1 –  $\text{Ln} = \text{SmF}_{2,07}$ ; 2 –  $\text{Ln} = \text{EuF}_{2,11}$ ; 3 –  $\text{Ln} = \text{TmF}_{2,40}$ ; 4 –  $\text{Ln} = \text{YbF}_{2,07}$ .

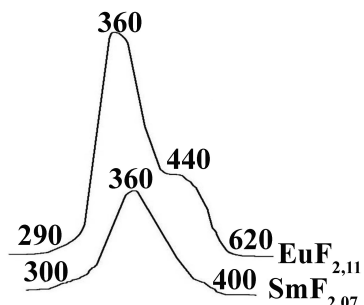


Рисунок 3 – Криві ДТА фторидів  $\text{SmF}_{2,07}$  (1) та  $\text{EuF}_{2,11}$  (2).

Результати РФА проміжних продуктів, що утворюються в зазначених температурних інтервалах, підтверджують утворення фторидів РЗЕ та цирконію різних ступенів окиснення.

Взаємодія (2) починається і закінчується при вищих температурах (360÷420 °С) та (740-830 °С) відповідно у порівнянні із взаємодією (1) (рис. 4а).

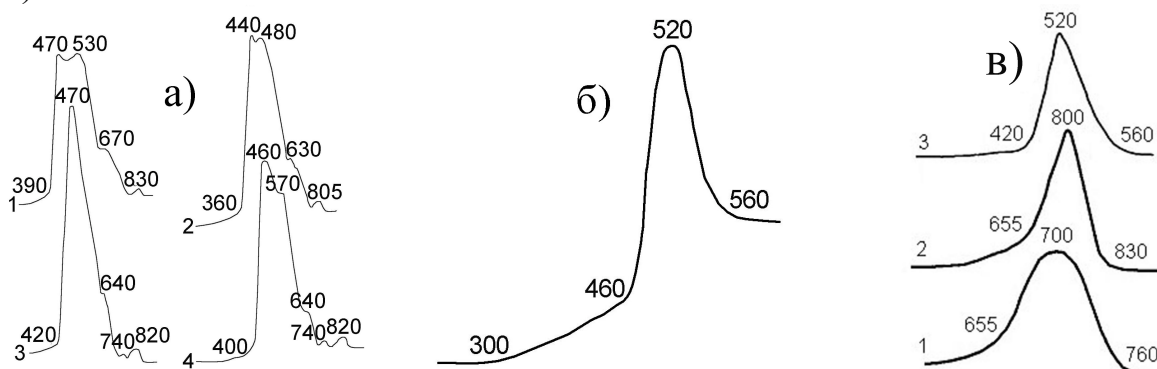


Рисунок 4 – Криві ДТА взаємодії в системах: а) –  $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4\text{-Zr}=4:3:1$  (мол.), де  $\text{Ln} = \text{Sm}$  (1);  $\text{Eu}$  – (2);  $\text{Tm}$  – (3);  $\text{Yb}$  – (4); б) –  $\text{ZrF}_4\text{-Zr}$  та в) –  $4\text{SmF}_3 + \text{Zr}$  (1); –  $4\text{EuF}_3 + \text{Zr}$  (2); –  $4\text{YbF}_3 + \text{Zr}$  (3).

Синтез фторцирконатів РЗЕ(II) за цією схемою також протікає в декілька стадій. На кривих ДТА (рис. 4а) всіх досліджених систем реєструється широкий екзофект в температурному інтервалі 440÷570 °С, який є суперпозицією декількох екзофектів. Зазначений вище інтервал температур співпадає з температурним інтервалом, в якому реєструються екзофекти відновлення тетрафториду цирконію цирконієм (рис. 4,б). Продукти відновлення тетрафториду цирконію, що утворюються при цьому,

в свою чергу в температурному інтервалі (630÷670 °С) відновлюють трифториди РЗЕ (аналогічно взаємодії (5)). Приблизно в цьому ж інтервалі (420-520 °С) цирконій відновлює й трифторид ітербію (рис. 4б), серед продуктів відновлення якого, за результатами РФА, ідентифікуються фториди ітербію нижчих ступенів окиснення різного складу та стехіометрії, ітербій та фторцирконат ітербію(II). Відновлення трифторидів самарію та європію починається при температурах вищих за 655 °С (рис. 4в) і супроводжується значним розігрівом реакційної суміші.

Синтез власне фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення відбувається в температурному інтервалі 740÷830 °С.

У четвертому розділі приведено результати досліджень властивостей синтезованих фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, отриманих методами ІЧ- та високотемпературної ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття, а також характеристики електропровідності.

На відміну від трифторидів РЗЕ, кристалічна ґратка яких утворена чотириатомними молекулами з симетрією  $\text{C}_{3v}$  ( $\text{D}_{3h}$  у випадку  $\text{SmF}_3$ ) та відповідає точковій групі симетрії  $\text{D}_{6h}$ , кристалічна ґратка синтезованих фторидів  $\text{LnF}_{2+x}$  ( $x \leq 0,11$ ) некластерної будови утворена нелінійними молекулами симетрії  $\text{C}_{2v}$  і відповідає точковій групі  $\text{O}_h$  (О у випадку  $\text{YbF}_{2+x}$ ). Відміни в симетрії молекул та кристалів, які вони утворюють, обумовлюють різний характер коливань, що реалізуються в даних сполуках (табл. 4, рис. 5).

Таблиця 4 – Характеристики ІЧ-спектрів фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Сполука	Частоти коливання зв'язків, $\text{cm}^{-1}$			Симетрія молекули	Просторова група
	$\delta(\text{Ln-F})$	$\nu_s(\text{Ln-F})$	$\nu_{as}(\text{Ln-F})$		
$\text{LnF}_3$					
$\text{SmF}_3$	245 с., 260 с., 310 ср., 330 ср.,	385 ср.	410 ср.	$\text{D}_{3h}$	$\text{D}_{6h}$
$\text{EuF}_3$	265 с., 290 ср.	380 с.	390 с.	$\text{C}_{3v}$	
$\text{TmF}_3$	285 с.	355 с.	405 с.		
$\text{YbF}_3$	290 с., 305 ср.	370 с.	395 с.		
$\text{LnF}_{2+x}$ ( $0,01 \leq x \leq 0,11$ ), $\text{BaF}_2$					
$\text{BaF}_2$			260 с.	$\text{C}_{2v}$	$\text{O}_h$
$\text{YbF}_{2,07}$		270 с.	280 с.		
$\text{SmF}_{2,07}$	265-390 ср.	400 с.	470 с.		
$\text{EuF}_{2,11}$	270-395 ср.	400 с.	470 с.		
$\text{TmF}_{2,38}$	270-395 ср.	400 с.	490 с.		
$\text{LnF}_{2+x}$ ( $0,20 < x \leq 0,42$ )					
$\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$	270-390 ср.	400 ср.	470 с.		T
$\text{Eu}_{27}\text{F}_{64}$	260-410 ср.	420 с.	520 с.		T
$\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$	270-420 ср.	430 с.	460 с.		T

На ІЧ-спектрах синтезованих фторидів валентні асиметричні ( $\nu_{as}$ ) та симетричні ( $\nu_s$ ) коливання зв'язку  $\text{Ln-F}$  реєструються в області 450-470 (490 у випадку  $\text{Tm}_{2,38}$ ) та 400-405  $\text{cm}^{-1}$  відповідно. Деформаційні коливання

реєструються в області  $265\text{-}420\text{ см}^{-1}$ . У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область, причому в більшій мірі це характерно синтезованих зразків кластерної будови. ІЧ-спектр  $\text{YbF}_{2,07}$  подібний до ІЧ-спектру фториду барію (рис. 5а). ІЧ-спектри решти синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення дещо відрізняються від них, що може бути обумовлено відмінностями їх кристалічної структури. На користь цього свідчать також ІЧ-спектри фторидів РЗЕ кластерної будови (табл. 4, рис. 5в).

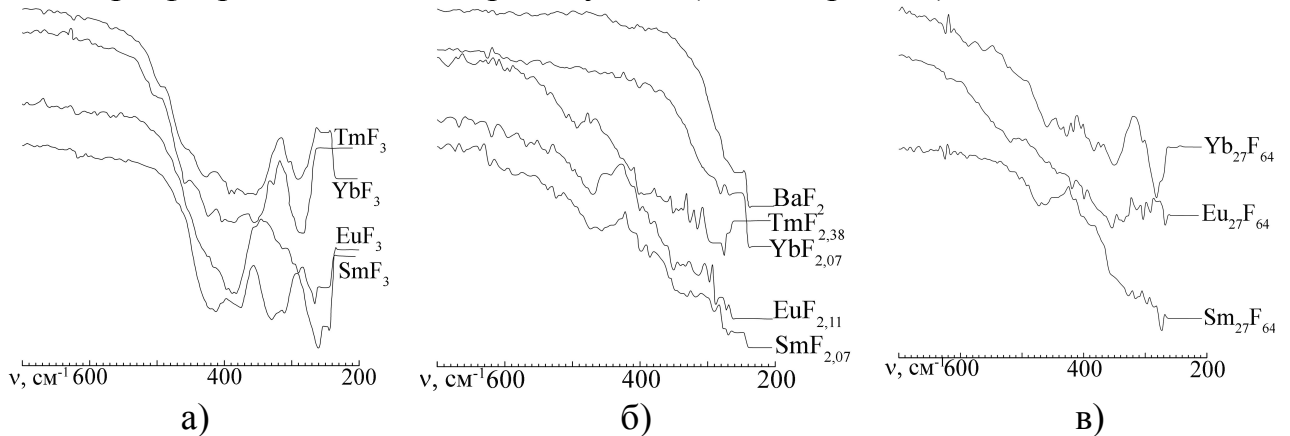


Рисунок 5 – ІЧ-спектри: трифторидів РЗЕ (а), фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення некластерної (б) та кластерної (в) будови.

На ІЧ-спектрах фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення смуги поглинання реєструються в наступних частотних діапазонах:  $240\div 290\text{ см}^{-1}$ ,  $300\div 380\text{ см}^{-1}$ ,  $380\div 450\text{ см}^{-1}$ ,  $450\div 620\text{ см}^{-1}$  (табл. 5). Смуги поглинання в діапазоні  $240\div 290\text{ см}^{-1}$  характеризують деформаційні коливання фторцирконатних угруповань. В області  $240\div 380$  та  $380\div 450\text{ см}^{-1}$  реєструються відповідно деформаційні та валентні коливання зв'язку Ln–F. Смуги поглинання в інтервалі  $450\div 620\text{ см}^{-1}$  характеризують валентні коливання місткових та немісткових зв'язків Zr–F, що свідчить про наявність в структурі синтезованих сполук фторцирконатних поліедрів  $\text{ZrF}_n$  ( $n = 6\text{-}8$ ).

Таблиця 5 – Характеристики ІЧ-спектрів фториду цирконію та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення

Сполука	Частоти коливання зв'язків, $\text{см}^{-1}$			
	$\delta(\text{Zr-F})$	$\delta(\text{Ln-F})$	$\nu(\text{Ln-F})$	$\nu(\text{Zr-F})$
$\text{ZrF}_4$	270-420 ср.	–	–	450 с., 520 с.
$\text{SmZrF}_{6,07}$	280 сл.	280-400 ср.	420 ср.	500 с.
$\text{SmZrF}_6$	240-290 ср.	240-400 ср.	390 ср., 480 ср.	510 с., 620 сл.
$\text{EuZrF}_{6,11}$	260-300 ср.	260-370 ср.	420 ср., 445 ср.	495 с., 580 сл.
$\text{EuZrF}_6$	270 ср.	280-350 ср.	420 ср.	450 с.
$\text{TmZrF}_{6,4}$	270 ср., 290 ср.	310 сл., 360 ср.	420 с.	500 ср., 580 ср.
$\text{TmZrF}_6$	275 сл., 290 ср.	270-370 ср.	385 ср., 395 ср., 425 ср.	515 с.
$\text{YbZrF}_{6,07}$	290 сл.	260-380 с.	415 с., 425 с.	500 с., 575 ср.
$\text{YbZrF}_6$	295 ср.	260-380 ср.	405 ср., 425 с., 430 с., 465 ср.	500 ср., 580 сл.

Про наявність РЗЕ зі ступенем окиснення 2+ в синтезованих зразках

фторидів безпосередньо свідчать електронні спектри дифузного відбиття (ДВ) (рис. 6). На них реєструється інтенсивна смуга в області 200÷400 нм, що характеризує 4f–5d електронні переходи в іонах  $\text{Ln}^{2+}$ . Значно слабша за інтенсивністю смуга в області 800÷2200 нм характеризує 4f–4f електронні переходи в іонах  $\text{Ln}^{3+}$ .

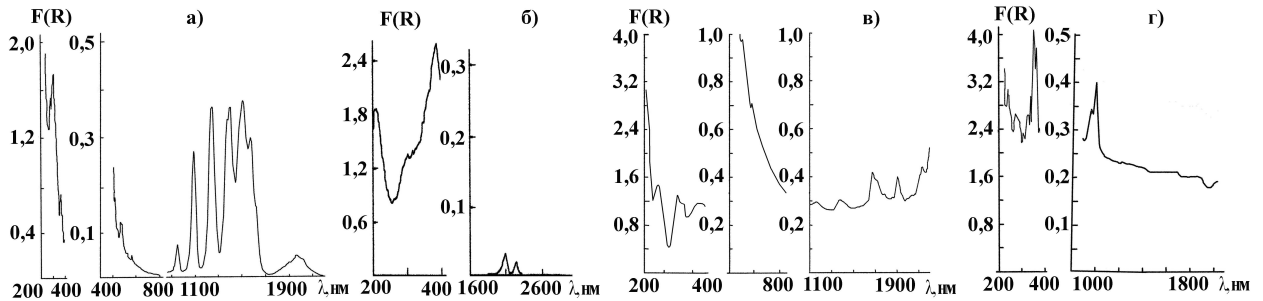


Рисунок 6 – Електронні спектри дифузного відбиття  $\text{LnF}_{2+x}$ , де Ln: а) Sm, б) Eu, в) Tm, г) Yb.

На спектрах дифузного відбиття синтезованих зразків фторцирконатів  $\text{LnZrF}_{6+x}$  також реєструються характерні смуги в зазначених вище інтервалах, що свідчать про наявність у їхньому складі РЗЕ із ступенем окиснення 2+ (рис. 7).

Дослідження, виконані методом високотемпературної ЯМР  $^{19}\text{F}$ -спектроскопії показали, що в синтезованих фторидах РЗЕ резонуючі ядра фтору динамічно неоднорідні. Спектр ЯМР таких фторидів можна представити як суперпозицію трьох складових компонентів:  $P_1$ ,  $P_2$  та  $P_3$  з різними хімічними зсувами:  $-34,8$ ;  $-137,8$  та  $-288,2$  м.ч. відповідно (рис. 8). При збільшенні температури площа складового компоненту  $P_3$  зростає за рахунок зменшення площі компоненту  $P_2$ . Це може свідчити на користь того, що збільшення температури обумовлює зростання кількості високорухливих аніонів фтору у складі синтезованих сполук.

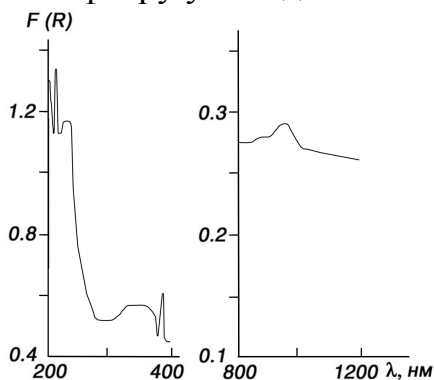


Рисунок 7 – Електронний спектр ДВ зразку складу  $\text{YbZrF}_{6,07}$

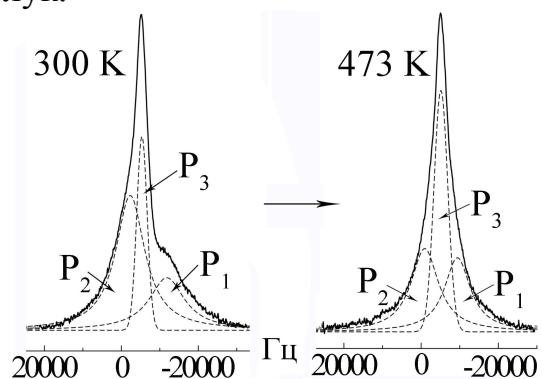


Рисунок 8 – Трансформація спектру ЯМР  $F^{19}$  зразку фториду  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  при збільшенні температури від 300 до 473К.

Виконані дослідження показали, що залежність провідності синтезованих зразків  $\text{LnF}_{2+x}$  від температури задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-Френкеля. На залежностях кожного зразку синтезованих фторидів реєструється перегин, обумовлений фарадеєвським

фазовим переходом. Температура переходу зростає в наступній послідовності:  $\text{SmF}_{2+x} < \text{YbF}_{2+x} < \text{EuF}_{2+x}$  і тим вища, чим менший вміст фтору в нестехіометричних фазах (рис. 9). Найбільш високу провідність мають фази кубічної сингонії з низькою щільністю упаковки кристалів. Так, наприклад, фази  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  та  $\text{SmF}_{2,07}$  при 773 К мають більш високу провідність в порівнянні з фазою  $\text{SmF}_{2,23}$  тетрагональної сингонії і стехіометричною сполукою  $\text{SmF}_3$  тісонітової структури.

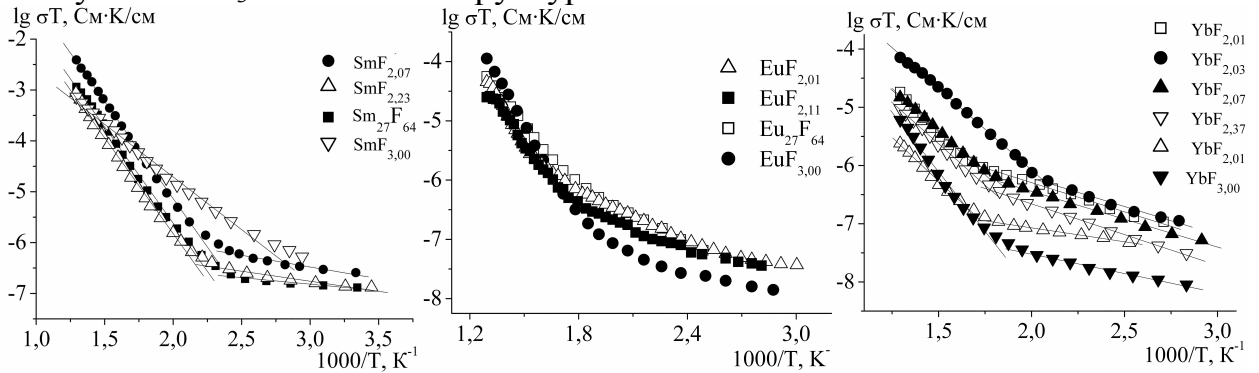


Рисунок 9 – Залежність провідності нестехіометричних фаз фторидів рідкісноземельних елементів від температури: а)  $\text{SmF}_{2+x}$ , б)  $\text{EuF}_{2+x}$ , в)  $\text{YbF}_{2+x}$ .

Така ж закономірність зберігається і для фторидів  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0,01 \leq x \leq 0,37$ ). Зразки фторидів  $\text{EuF}_{2+x}$  кубічної сингонії мають величини провідності одного і того ж порядку. Слід зазначити, що провідність всіх досліджених зразків фторидів  $\text{LnF}_{2+x}$  з високим вмістом фтору ( $x \geq 0,23$ ) наближається до провідності відповідних трифторидів. Однаковий характер наведених залежностей, практично один і той же порядок величин енергій активації (0,1–0,3 еВ в температурному інтервалі 300÷500 К та 0,6–0,8 еВ в інтервалі 500÷700 К) синтезованих фторидів РЗЕ як кластерної, так і некластерної будови дає підстави вважати, що в даних сполуках провідність реалізується міжвузловими аніонами фтору. На користь цього свідчать також значення чисел переносу, отримані методом Хебба-Вагнера, які для фториду складу  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  не менші за 0,97.

**П'ятий розділ** містить результати досліджень склоутворення в системах на основі фторидів цирконію, барію та рідкісноземельних елементів (ZBNL) шляхом часткового або повного заміщення фторидів барію та лантану фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Для такого скла характерна висока стійкість до кристалізації та широка область пропускання у видимій та інфрачервоній областях спектру.

Досліджено склоутворення в системах:  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{--NaF}(20,0)\text{--BaF}_2(20,0)\text{--LaF}_3(6,5-x)\text{--LnF}_{2+x}(x)$  ( $0 \leq x \leq 6,5$  % мол.) (система I) та  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{--NaF}(20,0)\text{--BaF}_2(20,0-x)\text{--LaF}_3(6,5)\text{--LnF}_{2+x}(x)$  ( $0 \leq x \leq 20$  % мол.) (система II)  $\{\text{LnF}_{2+x} = \text{SmF}_{2,07}, \text{EuF}_{2,11}, \text{YbF}_{2,07}\}$ .

Зразки фторцирконатного скла ZBNL, отримані при заміщенні фторидами самарію та європію нижчих ступенів окиснення безбарвні та прозорі. Скло ZBNL, що містять  $\text{YbF}_{2,07}$ , прозоре, зеленого кольору, інтенсивність якого зростає при збільшенні концентрації фториду РЗЕ.

Встановлено граничний вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL при заміщенні ними фторидів лантану та барію. Фторид лантану може бути повністю (6,5 мол.%) заміщений фторидами самарію, європію та ітербію нижчих ступенів окиснення. Фторид барію може бути лише частково заміщений фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Відмічено, що ступінь заміщення фториду барію зростає при збільшенні порядкового номера РЗЕ. Якщо фторидом самарію(II) можна замістити лише 5,0, то фторидом європію (II) – 7,0, а фторидом ітербію (II) 10,0 мол.%  $\text{BaF}_2$ . При більш високому вмісті фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення утворюються склокристалічні фази (рис. 10).

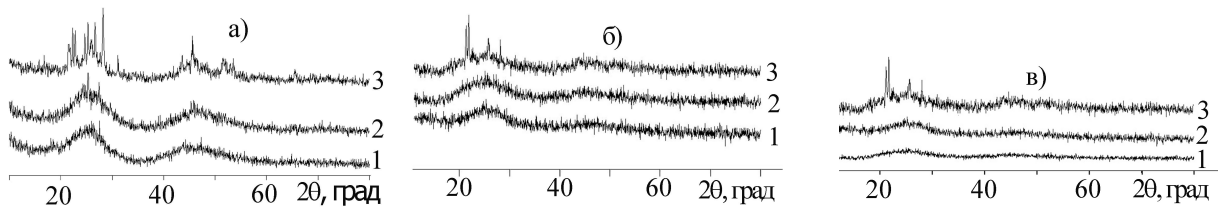


Рисунок 10 – Рентгенограми зразків скла складу, мол. %:

1.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(20,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(5,5)\text{-SmF}_{2,07}(1,0)$ ;
- а) 2.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(17,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(6,5)\text{-SmF}_{2,07}(3,0)$ ;
3.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(10,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(6,5)\text{-SmF}_{2,07}(10,0)$ .
- б) 1.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(19,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(6,5)\text{-EuF}_{2,11}(1,0)$ ;
2.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(17,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(6,5)\text{-EuF}_{2,11}(3,0)$ ;
3.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(10,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(6,5)\text{-EuF}_{2,11}(10,0)$ .
- в) 1.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(20,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(3,5)\text{-YbF}_{2,07}(3,0)$ ;
2.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(17,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(6,5)\text{-YbF}_{2,07}(3,0)$ ;
3.  $\text{ZrF}_4(53,5)\text{-BaF}_2(10,0)\text{-NaF}(20,0)\text{-LaF}_3(6,5)\text{-YbF}_{2,07}(10,0)$ .

Термографічні дослідження синтезованих зразків скла показали, що їхні температури склування в залежності від вмісту  $\text{LnF}_{2+x}$  знаходяться в інтервалі  $220\div 250$  °С. Температури плавлення знаходяться в інтервалі  $460\div 500$  °С. Найвищу ( $600$  °С) температуру плавлення має зразок скла, що містить 10 мол.%  $\text{YbF}_{2,07}$ . За критерієм Грубі найбільш стійким до кристалізації є скло, в якому 2,0 мол.%  $\text{LaF}_3$  заміщено  $\text{EuF}_{2,11}$  ( $K=0,86$ ) та 5,0 мол.%  $\text{BaF}_2$  заміщено  $\text{SmF}_{2,07}$  ( $K=0,78$ ). Результати ДТА показали (рис. 11), що на кривих нагрівання всіх синтезованих зразків в температурних інтервалах  $t_{x1} = 320\text{-}340$ ,  $t_{x2} = 380\text{-}410$ ,  $t_{x3} = 420\text{-}490$  °С реєструється екзоэффекти, пов'язані з утворенням наступних фаз:  $t_{x1}$  –  $\beta\text{-BaZrF}_6$ ,  $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$ ,  $\text{NaZrF}_5$ ;  $t_{x2}$  – фазові перетворення:  $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10} \rightarrow \alpha\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$ ,  $\text{NaZrF}_5 \rightarrow \text{Na}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19} + \text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ;  $t_{x3}$  –  $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$ ,  $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$  та  $\text{LnZrF}_{6+x}$ .

Аналіз результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень, показав, що на ІЧ-спектрах всіх синтезованих зразків в області  $500\text{ см}^{-1}$  реєструється головним чином широка дифузна смуга поглинання (рис. 12), яка характеризує валентні коливання місткових і немісткових зв'язків  $\text{Zr-F}$  і відповідає коливанням угруповань  $\text{ZrF}_n$  ( $n = 6\text{-}8$ ). Це свідчить на користь каркасної будови синтезованих зразків фторцирконатного скла, що формується



поліедрами  $ZrF_n$ , в порожнинах яких локалізуються катіони барію та РЗЕ. В зразках склокристалічних фаз, наприклад, які містять більше за 15,0 мол.% фториду ітербію нижчих ступенів окиснення, з'являється кілька смуг в області  $250\text{--}320\text{ см}^{-1}$ , які можна віднести до деформаційних коливань зв'язків Yb–F.

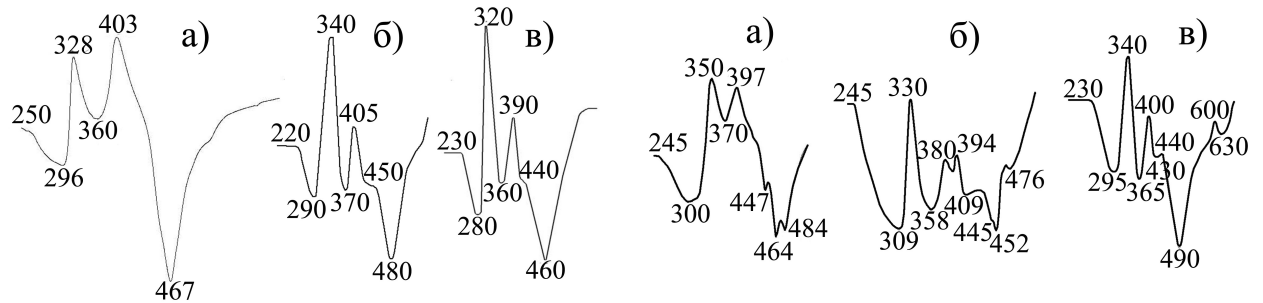
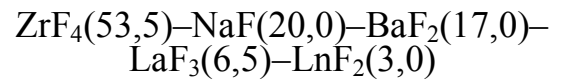
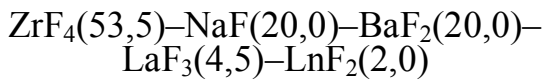


Рисунок 11 – Криві ДТА нагрівання синтезованих зразків скла складу, мол. %:



Ln = Sm (а), Eu (б), Yb (в).

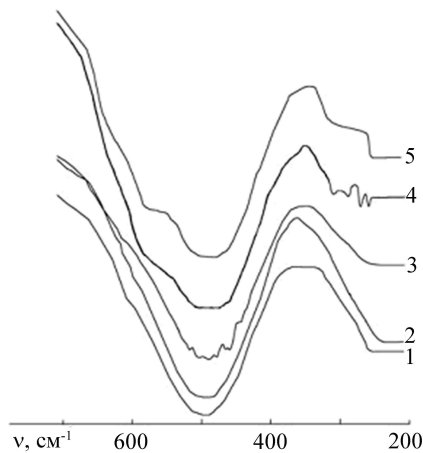


Рисунок 12 – ІЧ-спектри зразків скла

1.  $ZrF_4(53,5)\text{--}BaF_2(20,0)\text{--}NaF(20,0)\text{--}LaF_3(6,5)$ ;
2.  $ZrF_4(53,5)\text{--}BaF_2(20,0)\text{--}NaF(20,0)\text{--}LaF_3(4,5)\text{--}YbF_{2,07}(2,0)$ ;
3.  $ZrF_4(53,5)\text{--}NaF(20,0)\text{--}LaF_3(6,5)\text{--}BaF_2(15,0)\text{--}YbF_{2,07}(5,0)$ ;
4.  $ZrF_4(53,5)\text{--}NaF(20,0)\text{--}LaF_3(6,5)\text{--}BaF_2(5,0)\text{--}YbF_{2,07}(15,0)$ ;
5.  $ZrF_4(53,5)\text{--}NaF(20,0)\text{--}LaF_3(6,5)\text{--}YbF_{2,07}(20,0)$  мол. %).

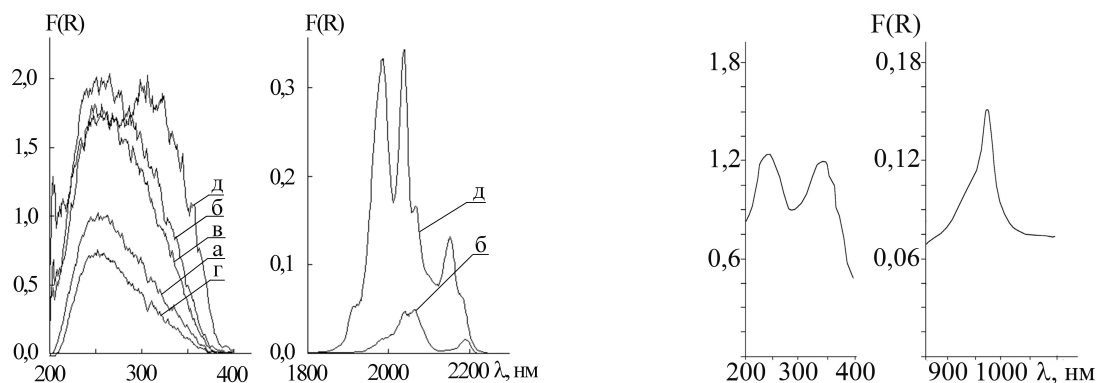


Рис. 13. Електронні спектри дифузного відбиття зразків фторцирконатного скла:  $ZrF_4(53,5)\text{--}NaF(20,0)\text{--}BaF_2(20,0-x)\text{--}LaF_3(6,5-x)\text{--}LnF_{2+y}(x)$ , де  $x$  набуває значень:

система I: 1,0 (а), 6,5 (б в); система II: 1,0 (в); 5,0(г); 15,0 (д) мол. %  $EuF_{2,11}$ .

система I: 2,0 мол. %  $YbF_{2,07}$ .

ІЧ-край пропускання синтезованих зразків скла, що містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення складає 8-9 мкм.

Електронні спектри дифузного відбиття синтезованих зразків скла, мають схожий характер з аналогічними спектрами фторидів  $\text{LnF}_{2+x}$  (рис. 13). На них реєструються смуги відбиття в області 200-400 нм, що характеризують електронні 4f-5d переходи в іонах  $\text{Ln}^{2+}$ , та малоінтенсивні смуги в області 2000-2200 нм, що характерні для 4f-4f електронних переходів в іонах  $\text{Ln}^{3+}$ . Відмічено, що інтенсивність смуг відбиття пропорційна вмісту  $\text{LnF}_{2+x}$  в синтезованих зразках скла. Так, наприклад, в зразках скла, що містить дифторид Європію при концентраціях менших за 5,0 мол.%, смуги відбиття в області 2000-2200 нм не реєструються.

На відміну від вихідних зразків скла, синтезовані зразки проявляють здатність до фотолюмінесценції. На спектрах люмінесценції в області 400-580 нм реєструються смуги, характерні для електронних переходів в іонах РЗЕ із ступенем окиснення 2+ {(400-500) для іонів  $\text{Sm}^{2+}$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ); (420-490) для  $\text{Eu}^{2+}$  ( $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{7/2}$ ) та (400-580) нм для іонів  $\text{Yb}^{2+}$  ( $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^1\text{S}_0$ )}

У *додатках* наведено результати рентгенофазового аналізу отриманих фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення (додаток А), ІЧ спектри трифторидів, фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення (додаток Б).

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання: розроблено новий метод синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення необхідних для створення функціональних матеріалів різного призначення. Виявлено зв'язок між умовами синтезу, складом та структурними особливостями синтезованих сполук, досліджено їх спектральні та провідні властивості. Вперше синтезовано та досліджено фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення.

1. Встановлено, що самарій, Європій, тулій та ітербій у вакуумі ( $1,33 \cdot 10^{-1} \div 1,33$  Па) відновлюють однойменні трифториди у температурному інтервалі 700-900 °С. В залежності від умов (природа РЗЕ, співвідношення  $\text{LnF}_3:\text{Ln}$  та режим нагрівання) при синтезі утворюються фториди складу  $\text{LnF}_{2+x}$ , в яких  $x$  може набувати значень: 0,01-0,42. Вміст фтору у синтезованих сполуках зростає при збільшенні співвідношення  $\text{LnF}_3:\text{Ln}$ . При стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів  $\text{LnF}_3:\text{Ln} = 2,0$  всі фториди РЗЕ, за винятком фториду ітербію, на першому етапі синтезу утворюють фази, що в загальному випадку можуть бути представлені формулою  $\text{Ln}_m\text{F}_{2m+5}$ , де  $m$  набуває значень 15, 14,  $(14+13)/2$  та 13. Необхідною умовою утворення більш простих за будовою фторидів  $\text{LnF}_{2+x}$  є тривале термоциклювання від кімнатної температури до 700-900 °С або надлишок  $\text{LnF}_3$  ( $\text{LnF}_3:\text{Ln} > 2,0$ ). Трифторид ітербію при стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів утворює лише фази  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0 < x < 0,07$ ) некластерної будови. Фториди РЗЕ з невеликим вмістом фтору ( $x \leq 0,11$ ) мають кристалічну ґратку кубічної *ca* сингонії, не утворюють кластерних структур.

2. Розроблено методи синтезу фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, в основу яких покладена взаємодія в системах  $\text{LnF}_{2+x} - \text{ZrF}_4$  (I), та  $\text{LnF}_3 - \text{ZrF}_4 - \text{Zr}$  (II). Взаємодія між компонентами у першому випадку починається в температурному інтервалі ( $340 \div 380$  °C) і супроводжується диспропорціонуванням  $\text{LnF}_{2+x}$ , яке при підвищенні температури ( $460 \div 650$  °C) в присутності тетрафториду цирконію протікає в зворотньому напрямку і завершується формуванням фторцирконатів ( $640 \div 740$  °C). Взаємодія (II) починається і закінчується при вищих температурах ( $360 \div 420$  °C) та ( $740-830$  °C) відповідно, супроводжується відновленням як тетрафториду цирконію, так і трифторидів РЗЕ.
3. Встановлено, що фторцирконати  $\text{LnZrF}_{6+x}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}$ ), які утворюються при взаємодії (I), мають кристалічну ґратку кубічної сингонії ізотипну  $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ . Фторцирконат ітербію при температурах синтезу, нижчих за  $730$  °C утворює кристалічну ґратку тригональної сингонії, а при вищих за  $800$  °C – тетрагональної. При синтезі за взаємодією (II) утворюються фторцирконати самарію та ітербію кубічної, а європію та тулію – тригональної сингонії, ізоструктурні  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ .
4. За результатами ІЧ-спектроскопії визначено положення смуг коливання, що характеризують валентні та деформаційні коливання синтезованих зразків фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Відміни в симетрії молекул та кристалів, які вони утворюють, обумовлюють різний характер коливань, що реалізуються в даних сполуках. На ІЧ-спектрах синтезованих фторидів валентні асиметричні ( $\nu_{\text{as}}$ ) та симетричні ( $\nu_{\text{s}}$ ) коливання зв'язку  $\text{Ln}-\text{F}$  реєструються в області  $450-470$  ( $490$  у випадку  $\text{Tm}_{2,38}$ ) та  $400-405$   $\text{cm}^{-1}$  відповідно. Деформаційні коливання реєструються в області  $265-420$   $\text{cm}^{-1}$ . У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область, причому в більшій мірі це характерно синтезованих зразків кластерної будови. Смуги поглинання в частотних діапазонах  $420 \div 520$  і  $570 \div 620$   $\text{cm}^{-1}$ , які реєструються на ІЧ-спектрах фторцирконатів  $\text{LnZrF}_{6+x}$ , характеризують валентні коливання місткових та немісткових зв'язків  $\text{Zr}-\text{F}$ , та свідчать про наявність в структурі синтезованих зразків фторцирконатних поліедрів.
5. Про наявність РЗЕ зі ступенем окиснення  $2+$  в синтезованих зразках фторидів та фторцирконатного скла ZBNL безпосередньо свідчать електронні спектри дифузного відбиття, на яких реєструються інтенсивні смуги в області  $200 \div 400$  нм, обумовлені  $4f-5d$  електронними переходами в іонах  $\text{Ln}^{2+}$ .
6. Методом високотемпературної ЯМР  $^{19}\text{F}$ -спектроскопії виявлено, що аніони фтору в структурі синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення динамічно неоднорідні, збільшення температури обумовлює зростання відносної кількості високорухливих аніонів. На користь цього свідчать також результати досліджень залежності електропровідності від температури, яка задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-

Френкеля. Однаковий характер отриманих залежностей, практично один і той же порядок величин енергій активації (0,1–0,3 еВ в температурному інтервалі 300÷500 К та 0,6–0,8 еВ в інтервалі 500÷700 К) синтезованих фторидів РЗЕ дає підстави вважати, що в даних сполуках провідність реалізується міжвузловими аніонами фтору. На користь цього свідчать також значення чисел переносу, отримані методом Хебба-Вагнера, які для фториду складу  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  не менші за 0,97. Найбільш високу аніонну провідність із низки синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення мають сполуки кубічної сингонії з низькою щільністю упаковки іонів в кристалічній ґратці. Провідність зразків  $\text{LnF}_{2+x}$  з високим вмістом фтору ( $x \geq 0,23$ ) наближається до провідності відповідних трифторидів.

7. Встановлено граничний вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL при заміщенні ними фторидів лантану та барію. Фторид лантану може бути повністю (6,5 мол.%) заміщений фторидами самарію, європію та ітербію нижчих ступенів окиснення. Фторид барію може бути лише частково заміщений фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Ступінь заміщення фториду барію зростає при збільшенні порядкового номера РЗЕ. Якщо фторидом самарію(II) можна замістити лише 5,0, то фторидом європію (II) – 7,0, а фторидом ітербію (II) 10,0 мол.%  $\text{BaF}_2$ . При більш високому вмісті фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення утворюються склокристалічні фази. Зразки фторцирконатного скла ZBNL отримані при заміщенні фторидами самарію та європію нижчих ступенів окиснення безбарвні та прозорі. Скло ZBNL, що містять  $\text{YbF}_{2,07}$  прозоре, зеленого кольору, інтенсивність якого зростає при збільшенні концентрації фториду РЗЕ. Згідно критерію Грубі найбільш стійким до кристалізації є скло, в якому 2,0 мол.%  $\text{LaF}_3$  заміщено  $\text{EuF}_{2,11}$  та 5,0 мол.%  $\text{BaF}_2$  заміщено  $\text{SmF}_{2,07}$ . На відміну від вихідних зразків скла, синтезовані зразки проявляють здатність до фотолюмінесценції. На спектрах люмінесценції в області 400-580 нм реєструються смуги, характерні для електронних переходів в іонах РЗЕ із ступенем окиснення 2+.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Іваненко О.П.** Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантанодів (самарію, європію, тулію та ітербію) / **О.П. Іваненко**, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 7-8. – С. 83-88. (*Особистий внесок здобувача: синтез та дослідження зразків фторидів та фторцирконатів РЗЕ, інтерпретація результатів рентгенофазового, хімічного та спектрального аналізу, узагальнення отриманих результатів та підготовка рукопису статті*).
2. **Іваненко А.П.** Синтез нестехіометрических фторидов лантаноидов (Sm, Eu, Tm, Yb) и их оптические свойства / **А.П. Иваненко**, Н.М. Компаніченко, А.А. Омельчук, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин //

- Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 902-908. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, дослідження оптичних характеристик, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті).
3. Kompanichenko N.M. Phase transformations in  $\text{LnF}_3$ -(Ln, Zr)- $\text{ZrF}_4$  systems, where Ln = Sm, Eu, Tm, Yb / N.M. Kompanichenko, A.O. Omelchuk, **О.П. Іваненко**, V.F. Zinchenko // Journal of Fluorine Chemistry. – 2010. – V. 131, № 2. – P. 282-287. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків для досліджень, РФА та ДТА фазових рівноваг, ідентифікація продуктів взаємодії, підготовка матеріалів до публікації).
  4. **Іваненко А.П.** Синтез стекол системы  $\text{ZrF}_4$ - $\text{NaF}$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$ - $\text{YbF}_2$  с замещением  $\text{BaF}_2$  ( $\text{LaF}_3$ ) на  $\text{YbF}_2$  / **А.П. Іваненко**, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, Р.Н. Савчук, В.Ф. Зинченко // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, №9. – С. 1016-1022. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків фторцирконатних стекол та фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, РФА та ДТА зразків, оцінка термічної стійкості оптичних матеріалів, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті).
  5. **Іваненко О.П.** Склоутворення в системі ZBNL при повному або частковому заміщенні фториду барію (лантану) дифторидом ітербію / **О.П. Іваненко**, Н.М. Компаниченко, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 79, № 4. – С. 86-91. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків для досліджень, вивчення процесів скло утворення методами РФА та ДТА, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті).
  6. Компаниченко Н.М. Проводимость нестехиометрических фторидов  $\text{LnF}_{2+x}$  (Ln – Sm, Eu, Yb) / Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, **А.П. Іваненко**, Р.Н. Пшеничний, Е.В. Тимухин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 12. – С. 1887-1893. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків фторидів РЗЕ для досліджень, вимірювання електропровідності методом імпедансної спектроскопії, дослідження впливу складу та температури методом, узагальнення результатів, підготовка рукопису статті).
  7. **Іваненко О.П.** Іонна провідність нестехіометричних фторидів самарію / **О.П. Іваненко**, Н.М. Компаниченко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 79, № 5. – С. 9-12. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних зразків  $\text{SmF}_{2+x}$  для досліджень, вимірювання електропровідності, аналіз впливу температури та будови синтезованих зразків, узагальнення результатів, підготовка рукопису до публікації).
  8. Компаниченко Н.М. Іонна провідність нестехіометричних фторидів ітербію / Н.М. Компаниченко, **О.П. Іваненко**, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. – 2014. – Т. 80, №1. – С. 3-6. (Особистий внесок здобувача: синтез  $\text{YbF}_{2+x}$  та вимірювання електропровідності, порівняльний аналіз провідності різних фторидів

*РЗЕ, аналіз рентгенографічних та спектральних даних, узагальнення результатів, підготовка рукопису статті).*

9. **Іваненко А.П.** Синтез фтороцирконатных ZBNL стекол с частичным или полным замещением фторидов бария (лантана) дифторидом европия / **А.П. Иваненко**, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук, Е.В. Тимухин // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 798-804. (*Особистий внесок здобувача: синтез зразків фторцирконатних стекол, РФА, ДТА процесів взаємодії, дослідження оптичних властивостей, підготовка рукопису статті до публікації*).
10. **Іваненко О.П.** Синтез фторцирконатного скла ZBNL з частковим або повним заміщенням фторидів барію (лантану) фторидом самарію (II) / **О.П. Иваненко**, Н.М. Компаниченко, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. – 2015. – Т. 81, № 3. – С. 16-19. (*Особистий внесок здобувача: синтез зразків фторцирконатних стекол, визначення граничних концентрацій  $SmF_{2+x}$  у склоутворюючих композиціях, послідовності фазових перетворень, підготовка рукопису статті до публікації брав участь у проведенні експериментальних досліджень, інтерпретація рентгенографічних та спектральних даних, узагальнення результатів, підготовка рукопису статті*).
11. Патент України на корисну модель 883733 Україна, МПК C01F 17/00. Спосіб синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення / Компаниченко Н.М., Омельчук А.О., **Іваненко О.П.**; власник Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.– № u 201312577; подано 28.10.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. №5. (*Особистий внесок здобувача: визначив оптимальні умови відновлення трифторидів РЗЕ одноіменними РЗЕ, встановив склад та будову синтезованих сполук*).
12. **Іваненко О.П.** Синтез нестехіометричних фторидів лантаноїдів (Sm, Tm, Yb) та їх оптичні властивості / **О.П. Иваненко**, Н.М. Компаниченко, А.О. Омельчук // Третя всеукраїнська конференція студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімічні проблеми сьогодення”. – 17-19 березня 2009. – Донецьк, Україна. – С. 9.
13. **Іваненко О.П.** Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантаноїдів (самарію, європію, тулію та ітербію) / **О.П. Иваненко**, Н.М. Компаниченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська // Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2009”. – 21-22 квітня 2009. – Харків, Україна. – С. 27.
14. **Ivanenko O.P.** Interaction of tetrafluorid zirconium with nonstoichiometric fluorides of rare-earth elements (samarium, europium, thulium and ytterbium) / **O.P. Ivanenko**, N.M. Kompanichenko, A.O. Omelchuk, R.N. Savchuk // Conference on Molten Salt and Ionic Liquids. – 14-19 March 2010. – Bamberg, Germany. – P. 99.
15. **Іваненко О.П.** Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантаноїдів (самарію, європію, тулію та ітербію) / **О.П. Иваненко**, Н.М. Компаниченко, А.О. Омельчук // Одинадцята

- всеукраїнська конференція студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – 19-21 травня 2010. – Київ, Україна. – С. 13.
16. **Іваненко О.П.** Синтез фторцирконатного скла ZBNL з частковим або повним заміщенням фторидів барію та лантану на дифторид ітербію / **О.П. Іваненко**, Н.М. Компаніченко // I Міжнародна конференція молодих вчених ССТ-2010 „Хімія і хімічні технології”. – 25-27 листопада 2010. – Львів, Україна. – С. 170-171.
  17. **Іваненко О.П.** Фазові перетворення в системах:  $\text{LnF}_2\text{-ZrF}_4$  і  $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4\text{-Zr}$  (Ln – Sm, Eu, Tm, Yb) / **О.П. Іваненко**, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Р.М. Савчук // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. – 27 червня – 1 липня 2011. – Харків, Україна. – С. 171.
  18. **Іваненко О.П.** Синтез фторцирконатного скла NZBL з частковим або повним заміщенням фториду лантану на дифторид Європію / **О.П. Іваненко**, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Є.В. Тімухін // Міжнародна конференція. Прикладна фізико-неорганічна хімія. – 2-7 жовтня 2011. – Севастополь, Україна. – С. 140.
  19. **Іваненко А.П.** Синтез и свойства фторидов РЗЭ низших степеней окисления и фторцирконатных систем на их основе / **А.П. Иваненко**, Н.М. Компаніченко, А.А. Омельчук // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – 16-20 сентября 2013. – Екатеринбург, Россия. – Т. 2, С. 95-97.
  20. **Ivanenko O.P.** Glass Formation with Partial or Complete Substitution of Samarium (II) Fluoride for Barium (Lanthanum) Fluorides in ZBNL Glass Samples / **O.P. Ivanenko**, N.M. Kompanichenko and A.A. Omel'chuk // 7th International Conference: Physics of Liquid Matter: Modern Problems. – 27-30 May 2016. – Kyiv, Ukraine. – P. 220.
  21. **Ivanenko A.** Synthesis of fluozirconate glass ZBNL with partial or complete substitution of samarium, europium and ytterbium difluorides for barium (lanthanum) fluorides / **A. Ivanenko**, V. Lutsyk, N. Kompanichenko, A. Omelchuk // 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes. – 3-7 October 2016. – Miskolc-Lillafüred, Hungary. – P. 225.

#### Анотація

**Іваненко О.П.** Синтез, будова та властивості фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2018.

В дисертаційній роботі приведено результати досліджень процесів, які відбуваються при синтезі фторидів та фторцирконатів РЗЕ (Sm, Eu, Tm, Yb) нижчих ступенів окиснення шляхом відновлення відповідних трифторидів одноіменними лантанойдами. Представлено особливості будови сполук, які при цьому утворюються, їх властивості, послідовність фазових перетворень,

а також результати досліджень склоутворення у фторцирконатних системах типу ZNBL за їх участю.

Відновлення трифторидів РЗЕ розпочинається в температурному інтервалі  $650 \div 700$  °С. При стехіометричному співвідношенні окисника та відновника ( $\text{LnF}_3:\text{Ln} = 2,0$ ) на першому етапі синтезу, як правило, формуються однофазні сполуки кластерної будови. Фториди більш простої будови  $\text{LnF}_{2+x}$  утворюються при тривалому термоциклюванні від кімнатної температури до  $700 \div 900$  °С або при надлишку  $\text{LnF}_3$ . Трифторид ітербію за цих же умов утворює фази лише некластерної будови  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0 < x < 0,07$ ). Фториди РЗЕ з невеликим вмістом фтору ( $x \leq 0,11$ ) мають кристалічну ґратку кубічної сингонії та не утворюють кластерів.

Аніони фтору в структурі синтезованих фторидів РЗЕ(II) динамічно неоднорідні, збільшення температури обумовлює зростання відносної кількості міжвузлових аніонів. На користь цього свідчать результати досліджень електропровідності синтезованих зразків.

Вперше за розробленою методикою синтезовано фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення, визначено їх будову, послідовність фазових перетворень при синтезі, досліджено спектральні характеристики.

На електронних спектрах дифузного відбиття синтезованих зразків фторидів, фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, а також фторцирконатного скла реєструються інтенсивні смуги відбиття в області  $200 \div 400$  нм, обумовлені 4f–5d електронними переходами в іонах  $\text{Ln}^{2+}$ .

Визначено граничний вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZNBL при частковому, або повному заміщенні фторидів лантану або барію. Ступінь заміщення фториду барію зростає при збільшенні порядкового номера РЗЕ. ІЧ-край пропускання синтезованих зразків скла складає 8-9 мкм. На відміну від вихідних зразків скла, синтезовані зразки проявляють здатність до фотолюмінесценції.

**Ключові слова:** фториди РЗЕ, нижчі ступені окиснення, фторцирконати, фторцирконатне скло, спектральні характеристики, іонна провідність.

#### Аннотация

**Иваненко А.П. Синтез, строение и свойства фторидов редкоземельных элементов низших степеней окисления.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2018.

В диссертационной работе приведены результаты исследований по синтезу фторидов и фторцирконатов РЗЭ (Sm, Eu, Tm, Yb) низших степеней окисления путем восстановления соответствующих трифторидов одноименными лантаноидами. Представлены особенности строения соединений, которые при этом образуются, их свойства, последовательность фазовых превращений, а также результаты исследований стеклообразования во фторцирконатных системах типа ZNBL с их участием.



Восстановление трифторидов РЗЭ начинается в температурном интервале 650÷700 °С. При стехиометрическом соотношении окислителя и восстановителя ( $\text{LnF}_3:\text{Ln} = 2,0$ ) на первом этапе синтеза, как правило, формируются однофазные соединения кластерного строения. Фториды более простого строения  $\text{LnF}_{2+x}$  образуются при длительном термоциклировании от комнатной температуры до 700 ÷ 900 °С или при избытке  $\text{LnF}_3$ . Трифторид иттербия при этих же условиях образует только фазы некластерного строения  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0 < x < 0,07$ ). Фториды РЗЭ с небольшим содержанием фтора ( $x \leq 0,11$ ) имеют кристаллическую решетку кубической сингонии и не образуют кластеров.

Анионы фтора в структуре синтезированных фторидов РЗЭ (II) динамично неоднородны, повышение температуры обуславливает повышение относительного количества межузловых анионов фтора. В пользу этого свидетельствуют результаты исследования электропроводности синтезированных образцов.

Впервые по разработанной методике синтезированные фторцирконаты РЗЭ низших степеней окисления, определено их строение, последовательность фазовых превращений при синтезе, исследованы спектральные характеристики. На электронных спектрах диффузного отражения синтезированных образцов фторидов, фторцирконатов РЗЭ низших степеней окисления, а также фтороцирконатных стекол регистрируются интенсивные полосы отражения в области 200÷400 нм, обусловленные 4f-5d электронными переходами в ионах  $\text{Ln}^{2+}$ .

Определено предельное содержание фторидов РЗЭ низших степеней окисления во фторцирконатных стеклах ZBNL при частичном или полном замещении фторидов лантана или бария. Степень замещения фторида бария возрастает при увеличении порядкового номера РЗЭ. ИК-край пропускания синтезированных образцов стекол составляет 8-9 мкм. В отличие от исходных образцов стекол, синтезированные образцы проявляют способность к фотолюминесценции.

**Ключевые слова:** фториды РЗЭ, низшие степени окисления, фторцирконаты, фторцирконатное стекло, спектральные характеристики, ионная проводимость.

### Summary

**Ivanenko O.P. Synthesis, structure and properties of fluorides of rare-earth elements of lower oxidation numbers.** – Manuscript.

Dissertation for the degree of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2018.

In the dissertation work the results of researches of processes which occur during synthesis of fluorides and fluorozirconates of condensate REE (Sm, Eu, Tm, Yb) of lower oxidation numbers by reduction of corresponding trifluorides with the same name lanthanides are described. The structure peculiarities of the compounds that are being formed, their properties, the sequence of phase

transformations, as well as the results of glass-forming studies in the fluorozirconate systems of the ZBNL type, with their participation, are given.

Reduction of trifluorides of REE begins at a temperature interval of 650÷700 °C. At the stoichiometric ratio of oxidizer and reductant ( $\text{LnF}_3:\text{Ln} = 2.0$ ), in the first stage of synthesis, usually single-phase compounds of cluster structure are formed. Fluorides of a simpler structure  $\text{LnF}_{2+x}$  are formed with prolonged thermocycling from room temperature to 700÷900 °C or with excess of  $\text{LnF}_3$ . Ytterbium trifluoride under these conditions forms only the phase of a non-cluster structure of  $\text{YbF}_{2+x}$  ( $0 < x < 0.07$ ). REE fluorides with low fluorine content ( $x \leq 0.11$ ) have a crystalline lattice of cubic syngony and do not form clusters.

Fluoride anions in the structure of synthesized fluorides of REE (II) are dynamically inhomogeneous, an increase in temperature causes an increase in the relative number of interstitial anions. This is confirmed by the results of research on the electrical conductivity of synthesized samples.

For the first time fluorozirconates of REE of lower oxidation numbers were synthesized by the developed method, their structure and sequence of phase transformations during synthesis were determined, spectral characteristics were investigated.

In the electronic spectra of diffuse reflection of synthesized samples of fluorides, fluorozirconates of the REE of lower oxidation numbers, as well as of fluoroscopic glass, intensive reflection bands are recorded in the region of 200÷400 nm due to 4f-5d electron transitions in  $\text{Ln}^{2+}$  ions.

The boundary content of fluorides of REE of lower oxidation numbers in a fluorozirconate glass ZBNL has been determined with partial or complete replacement of lanthanum or barium fluorides. The degree of substitution of barium fluoride increases with increasing of the atomic number of REE. The IR transmission edge of the synthesized glass samples is 8-9 microns. Unlike the original glass samples, the synthesized samples exhibit the ability to photoluminescence.

**Key words:** fluorides, fluorozirconates, REE, lower oxidation numbers, fluorozirconate glass, spectral characteristics, electrical conductivity.