

На правах рукописи



ВЕРШИНИН Александр Олегович

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ИОНОВ ЛЕГКИХ ЛАНТАНИДОВ ВО ФТОРИДНЫХ  
И БОРАТНЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор химических наук  
Хохряков Александр Александрович

Официальные оппоненты: Воронцов Борис Сергеевич,  
доктор технических наук, профессор, Федеральное  
государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Курганский  
государственный университет», заведующий кафедрой  
общей физики, г. Курган

Осипова Лейла Миргасановна,  
кандидат химических наук, Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки  
Институт минералогии Уральского отделения  
Российской академии наук, ученый секретарь, г. Миасс

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии наук  
(ИВТЭ УрО РАН), г. Екатеринбург

Защита состоится «5» октября 2018 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета  
Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу:  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке  
Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии  
Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Заметный интерес к высокотемпературным ионным и сетчатым расплавам объясняется их широким применением в различных отраслях современной техники.

Так расплавленные смеси на основе фторидов щелочных металлов являются перспективными средами для жидкосольевых атомных реакторов ввиду их низких температур плавления и высокой растворимости в них соединений лантанидов и актинидов – наиболее распространенных продуктов деления ядерного топлива. Исследования по комплексообразованию ионов 4f - элементов в расплавленных фторидах щелочных металлов сильно ограничены. Эти ограничения связаны со сложностью применения оптических методов к изучению химически агрессивных фторидных расплавов.

Стоит отметить, что бор активно применяется в металлургии. Введение в стали и сплавы незначительного количества атомов бора позволяет значительно повысить их технические характеристики. Кроме того, боратные расплавы, содержащие ионы редкоземельных элементов, широко применяются как флюсы при выращивании полупроводниковых материалов. Большой проблемой в полиборатных расплавах является оценка в них доли четырехкоординированных атомов бора. Кроме этого, существует проблема «полищелочного эффекта» или «эффекта смешения катионов», который приводит к аномальным изменениям физико-химических свойств боратных расплавов.

Все физико-химические и транспортные свойства расплавов зависят от их состава и строения. Спектральные методы позволяют изучать структурные характеристики ионов РЗЭ во фторидных и боратных расплавах, устанавливать спектрохимические закономерности в однотипных расплавах-растворителях. Свой вклад в изучение структурных единиц расплавов вносит электронная спектроскопия.

**Степень разработанности темы исследования.** Экспериментальные данные по комплексообразованию ионов легких лантанидов в расплавленных

фторидах щелочных металлов и в полиборатных расплавах недостаточно отражены в литературе. Имеется лишь ограниченное число работ по электронным спектрам поглощения ионов редкоземельных элементов в низкотемпературных фторидных и хлоридно-фторидных эквимольных и эвтектических смесях. Влияние ионов РЗЭ на физико-химические и спектральные свойства щелочноборатных расплавов практически не изучено. Таким образом, возникает необходимость детального исследования координационного строения боратных и фторидных расплавов, содержащих ионы РЗЭ методами электронной спектроскопии.

**Объект исследования** – фторидные и боратные расплавы легких РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu).

**Предмет исследования** – электронные спектры и координационные характеристики ионов легких РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) во фторидных и натриевоборатных расплавах.

**Цель диссертационной работы** – исследовать координационные характеристики ионов легких РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) в расплавленных фторидах щелочных металлов и в натриевоборатных расплавах методом электронной спектроскопии.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Оработать методы регистрации электронных спектров ионов 4f-элементов в ионных и сетчатых расплавах на новом модернизированном спектрально-аналитическом комплексе;

2. Получить спектральные характеристики расплавленных систем:  $\text{ReF}_3\text{-MF}$  (  $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) и  $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Re}_2\text{O}_3 - (100 - x) \text{B}_2\text{O}_3$  ( $x = 0\div 60$ ), ( $\text{Re} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ );

3. Из спектральных данных установить координационные числа ионов РЗЭ во фторидных и боратных расплавах;

4. Определить области проявления «борной аномалии» в бинарных  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  и тройных  $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Re}_2\text{O}_3 - (100-x) \text{B}_2\text{O}_3$  расплавленных смесях;

5. Измерить методом электронной спектроскопии растворимость трифторидов празеодима и неодима в расплавленной эвтектической смеси FLiNAK.

6. Установить взаимосвязь между электропроводностью, ее энергией активации со структурными характеристиками расплавов  $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ;

#### **Научная новизна и теоретическая значимость исследования:**

1. Впервые получены спектральные характеристики комплексных группировок ионов РЗЭ в расплавленных фторидах щелочных металлов, которые существенно дополняют сведения о физико-химических характеристиках этих систем.

2. Установлено, что правильная октаэдрическая симметрия формируется у комплексных группировок ионов РЗЭ в расплавленной смеси NaF-CsF. В расплавах  $\text{ReF}_3 - \text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) рассматриваемые комплексные группировки ионов РЗЭ имеют более низкую симметрию и отличаются составом второй координационной сферы.

3. В бинарных натриевооборотных расплавах найдены две области «борной аномалии». В тройных натриевооборотных расплавах, содержащих ионы РЗЭ, определены концентрационные области, где происходят изменения координационных чисел атомов бора и ионов РЗЭ. Циклические изменения координационных чисел атомов бора в бинарных и тройных расплавах объяснены с позиции структурных изменений сетки оксида бора под действием оксидов-модификаторов.

4. Получены структурные характеристики, необходимые для компьютерного моделирования и объяснения физико-химических свойств фторидных и боратных расплавов.

### **Практическая значимость работы:**

1. Электронные спектры ионов легких РЗЭ в расплавленных фторидных и боратных средах существенно дополняют имеющиеся литературные данные о физико-химических характеристиках этих систем.

2. Новые сведения о координационном состоянии атомов бора и ионов РЗЭ в натриевоборатных и фторидных расплавах необходимо учитывать при объяснении их физико-химических и транспортных свойств. Эти сведения дают новый взгляд на понимание причин аномального поведения свойств боратных расплавов.

3. Полученная информация о микроструктуре фторидных и натриевоборатных расплавов, содержащих ионы РЗЭ составит основу для построения и проверки моделей этих систем.

**Методология и методы исследований.** Получение электронных спектров высокотемпературных расплавов потребовало решения ряда методологических вопросов. Эти решения воплощены в конструкции спектрально-аналитического комплекса, разработанного компанией ООО «СОЛ-инструментс», г. Минск, по специальному заказу Института металлургии УрО РАН.

В конструкции оптической печи-ячейки используется Pt-Rh зеркало, поверхность которого сохраняет свою отражательную способность в течении всего эксперимента. Конструкция позволяет сохранить прозрачным оптическое окно ячейки за время измерения (возгоны конденсируются вне оптического окна). Измерение спектральных характеристик происходит в течение 1 минуты. Реализованные технические решения дают возможность использовать спектрально-аналитический комплекс для регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов. Данный комплекс входит в состав ЦКП «Урал-М».

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Метод определения первого и второго координационных чисел ионов легких РЗЭ из спектральных характеристик фторидных расплавов.

2. Методы определения координационных чисел атомов бора и ионов РЗЭ из спектральных данных по натриевоборатным расплавам.

3. Результаты измерения электропроводности натриевоборатного расплава, содержащего механоактивированные добавки оксида празеодима и ее энергии активации.

4. Результаты измерения растворимости трифторидов празеодима и неодима в расплавленной смеси FLiNaK.

**Степень достоверности результатов** обеспечивается применением современного оборудования, надежной статистикой экспериментов, согласием с известными данными, полученными другими методами.

**Апробация работы.** Материалы доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях и семинарах: 21-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков (Омск 2015), XII и XIII семинар «Компьютерное моделирование жидких и аморфных материалов» (Курган 2015.2017), XI, XII и XIII Международные научные конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе 2014,2015,2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург 2016), XIV российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2016), молодежная научная школа «Химия XXI века» (Екатеринбург, 2014), III-я международная научная конференция «ФТИ 2016» (Екатеринбург, 2016).

**Личный вклад автора.** Постановка задачи и определение направления исследований, интерпретация полученных данных проведены совместно с научным руководителем. Все измерения с применением спектрально-аналитического комплекса и обработка результатов измерений выполнены лично автором.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 11 работ, из них 5 – в журналах, рекомендованных ВАК, 6 работ – в сборниках научных трудов и конференций.

**Соответствие паспорту специальности.** Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует п. 1 и п. 5. паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия.

**Связь диссертации с планами НИР.** Исследование выполнено в соответствии с планами научно-исследовательской работы Института металлургии УрО РАН (проект № 0396-2014-0003).

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 10 таблиц, список использованных источников состоит из 103 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулирована цель исследования, определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлен литературный обзор по спектральным свойствам ионов легких редкоземельных элементов (РЗЭ) как в свободном состоянии, так и в различных средах: кристаллах, низкотемпературных фторидных, нитратных и хлоридных расплавах.

**Во второй главе** представлен литературный обзор по спектральным методам исследования высокотемпературных расплавов. Изложены методы регистрации электронных спектров оксидных и солевых расплавов.

Метод отражательно-абсорбционной электронной спектроскопии (ОАЭС) был реализован на приборе, изготовленном на предприятии ООО «СОЛ-инструментс», г. Минск по специальному заказу. Этот метод позволяет получить электронные спектры в диапазоне 235-1650 нм в регулируемой газовой атмосфере до температур 1650 К. Разрешающая способность комплекса составляет  $\approx 1$  нм в УФ и видимой областях и  $\approx 3$  нм в ИК-диапазоне.

Оптическая схема спектрально-аналитического комплекса показана на рисунке 1. Комплекс состоит из трех основных модулей: блока управления и

регистрации, оптико-механического узла и высокотемпературной печи. В состав блока управления и регистрации входят: спектрометры 10,11 работающие в диапазонах 235-1000 нм (UV-VIS) и 1000-1650 нм (IR).

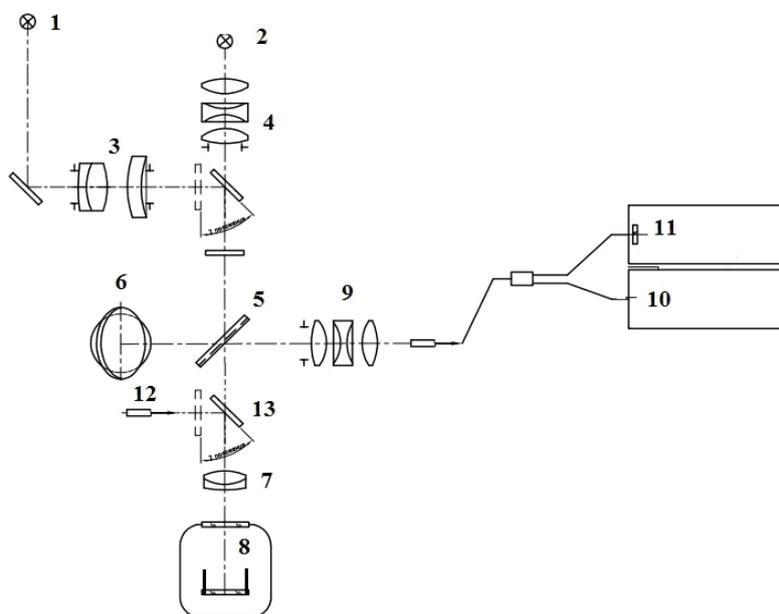


Рисунок 1 – Схема спектрально-аналитического комплекса для регистрации электронных спектров расплавов

Измерение спектральных характеристик осуществляется по следующей схеме: после плавления исследуемого образца и юстировки оптико-механического узла осуществляются измерения спектральных характеристик образца. Излучение от источников света 1, 2 с помощью системы линз 3 и 4 преобразуется в псевдоколлимированный световой пучок, который проходит через сплиттер 5 (делитель пучка 50/50) и с помощью линзы 7 фокусируется на слое расплава внутри высокотемпературной печи 8. Световой пучок падает нормально к поверхности расплава, и возвращаясь к сплиттеру 5 направляется через световод и систему линз 9 в спектрометры 11, 12. Измерение спектрального коэффициента отражения  $R(\nu)$  производится относительно платинородиевого зеркала 6, которое является эталонным образцом. Модернизация предусматривала перенос и установку осветительной части комплекса на блок делителя световых потоков. Это позволило сократить часть световодов и адаптеров, в которых происходили основные потери энергии

светового потока. Оптическая плотность  $D_R(\lambda)$  с низким коэффициентом поглощения определяется по формуле

$$D_R(\lambda) = \lg \frac{R_0(\lambda)}{R_i(\lambda)} = 2k(\lambda)d \quad (1),$$

где  $R_0(\lambda)$  – энергия светового потока, прошедшего через растворитель и испытавшего одно отражение от границы раздела расплав – подложка,  $R_i(\lambda)$  – то же самое, только для раствора,  $d$  – толщина слоя расплава. Коэффициент отражения сильнопоглощающих расплавов определяется, как отношение  $R_i(\lambda) / R_{et}(\lambda)$ , где  $R_i(\lambda)$  – отражение от расплава,  $R_{et}(\lambda)$  – отражение от эталонного зеркала.

**В третьей главе** методами электронной спектроскопии отражения и поглощения изучено комплексообразование ионов легких лантанидов от Ce (III) до Eu (III) в расплавленных фторидах щелочных металлов и их эвтектических смесях. Для ионов Ce (III) получены спектры f-d электронных переходов в расплавах: LiF, NaF, KF, CsF (рисунок 2). Из спектральных данных найдена зависимость параметров расщепления полосы поглощения ионов церия от отношения  $R_{Re(III)} / R_{M(I)}$ , где  $R_{Re(III)}$  и  $R_{M(I)}$  – ионные радиусы катионов РЗЭ и щелочных металлов (Li, Na, K, Cs) (рисунок 3). Сравнение известных электронных спектров ионов церия в кубических кристаллах со спектрами этих ионов в расплавленных фторидах щелочных металлов позволило отнести наблюдаемую асимметричную полосу поглощения к электронному переходу  ${}^2F_{5/2} \rightarrow T_{2g}$  в группировке  $CeF_6^{3-}$ . Расщепление полосы поглощения этого перехода, вызванное низкой симметрией группировок  $CeF_6^{3-}$ , не носит последовательного характера, а разбивается на пары расплавов: LiF, NaF и KF, CsF, в которых наибольшую деформацию на полиэдры  $CeF_6^{3-}$  оказывают ионы лития и калия. Скачок параметра расщепления при переходе от расплава NaF к KF вызван изменением состава второй координационной сферы. Для ее оценки были измерены спектры ионов Ce(III) в эквимольной смеси NaF-CsF, в которой расщепление терма  $T_{2g}$  отсутствует. Комплексные

группировки  $CeF_6^{3-}$  образуют в этом расплаве правильный октаэдр. Сохранение октаэдрической симметрии иона церия в расплаве возможно, если катионы щелочных металлов занимают позиции, характерные для ионов церия в кристаллах-эльпасолитах. Это создает условия для определения второго координационного числа  $n$  ионов церия во фторидных расплавах.

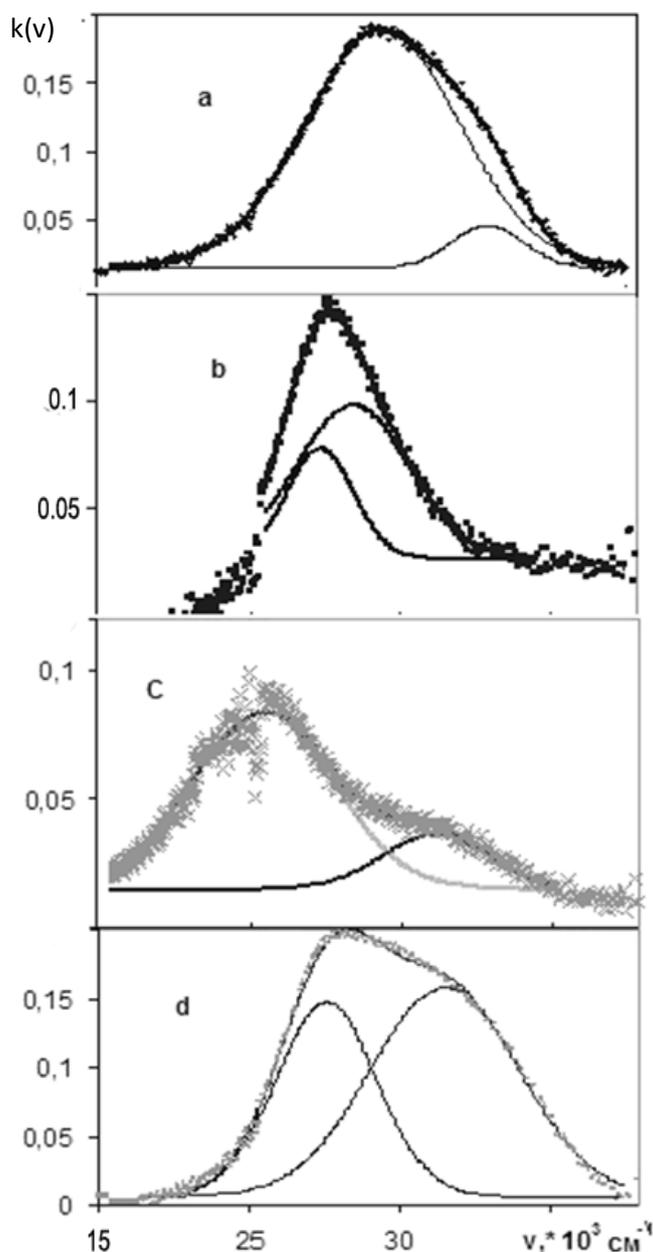


Рисунок 2 – Электронные спектры поглощения ионов Ce(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов. а. Расплав LiF. б. Расплав NaF. с. Расплав KF d. Расплав CsF  $[CeF_3]= 3,1$  мол.%.  $T=1273K$

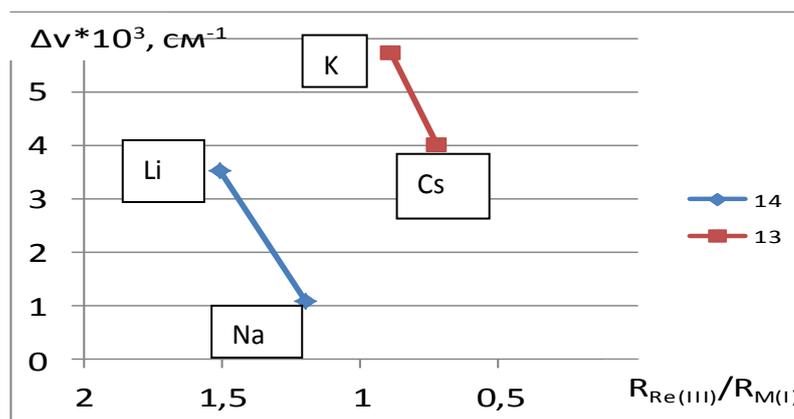


Рисунок 3 – Зависимость параметров расщепления  $f \rightarrow d$  полосы поглощения иона церия от отношения  $R_{Re(III)}/R_{M(I)}$ . Индексами 13 и 14 обозначено второе к.ч. ионов РЗЭ

Произведенные оценки  $n$  ионов церия в расплавах LiF, NaF дают значение  $n \approx 14$ , а в системах KF и CsF  $\approx 13$ . Электронные спектры поглощения ионов легких РЗЭ в расплавленных фторидах щелочных металлов показаны на рисунке 4. Сильное уширение спектральных полос наблюдается в расплавах, содержащих ионы европия. Это связано с термической заселенностью термов  ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2$ . Определить расщепление J-уровней термов легких РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu) в высокотемпературных расплавах оказалось невозможным. Из электронных переходов ионов РЗЭ удастся выделить гиперчувствительные ( $\Delta J \leq 2, \Delta L \leq 2, \Delta S = 0$ ), которые активны к изменению ближайшего окружения ионов РЗЭ. На рисунке 5 показана зависимость коэффициентов поглощения  $k(\nu)$  ионов Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) от параметра  $R_{Re(III)}/R_{M(I)}$ . Из рисунка 5 видно, что интенсивности полос гиперчувствительных переходов ионов РЗЭ растут при переходе от расплавов LiF к NaF, что связано с повышением симметрии группировок  $ReF_6^{3-}$ . Аналогичные изменения происходят с группировками  $ReF_6^{3-}$  в расплавах KF и CsF (Re=Pr, Nd). Эти спектральные характеристики согласуются с результатами, полученными для группировок  $CeF_6^{3-}$ . Стоит отметить, что для комплексных группировок  $ReF_6^{3-}$  (Re=Sm, Eu) интенсивности гиперчувствительных переходов меняются противоположным образом.

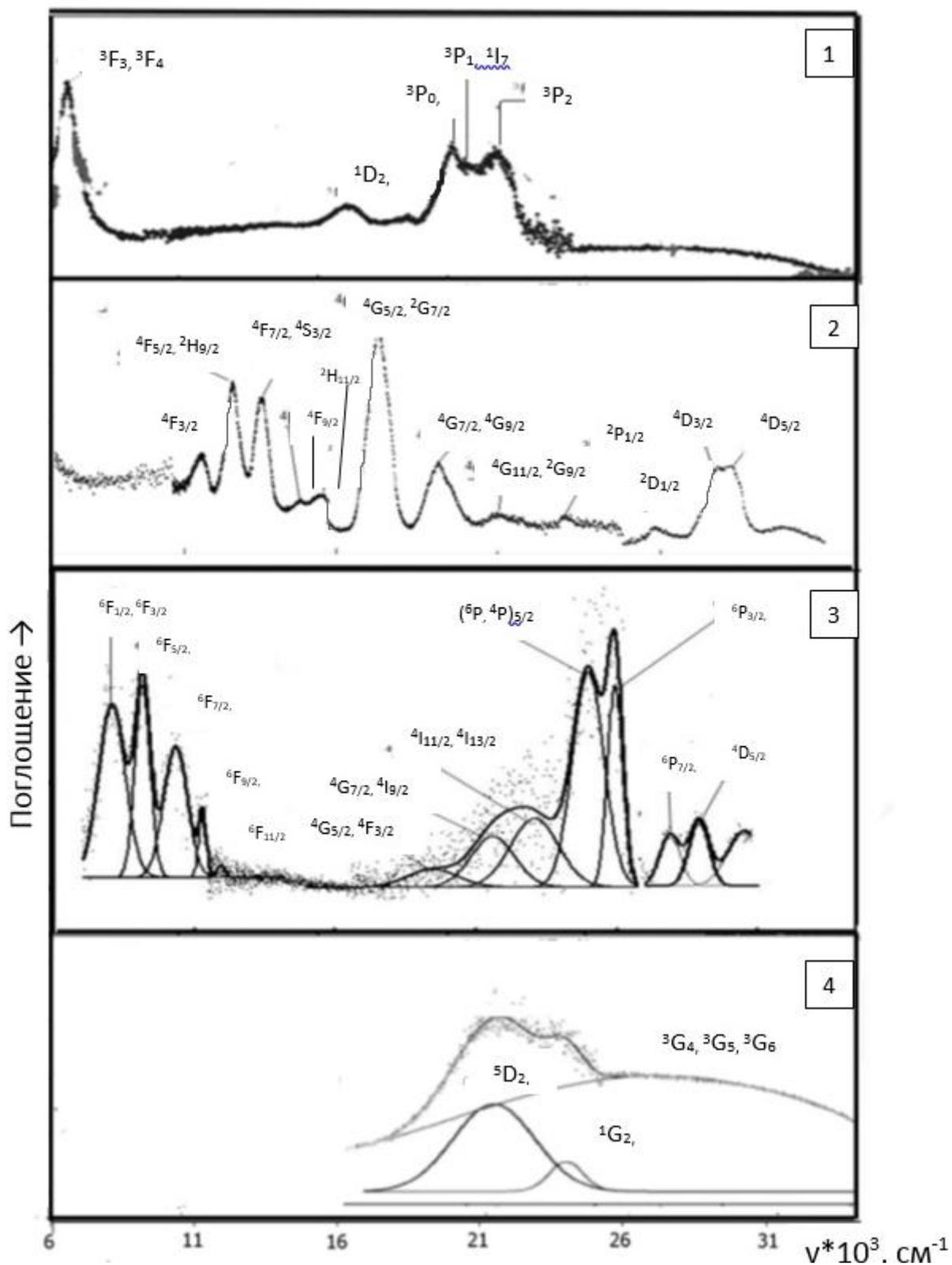


Рисунок 4 – Электронные спектры поглощения ионов Re(III) в расплавленном LiF: 1. PrF<sub>3</sub> 2. NdF<sub>3</sub>. 3. SmF<sub>3</sub> 4. EuF<sub>3</sub> [ReF<sub>3</sub>]= 3,1 мол.%. T=1273K

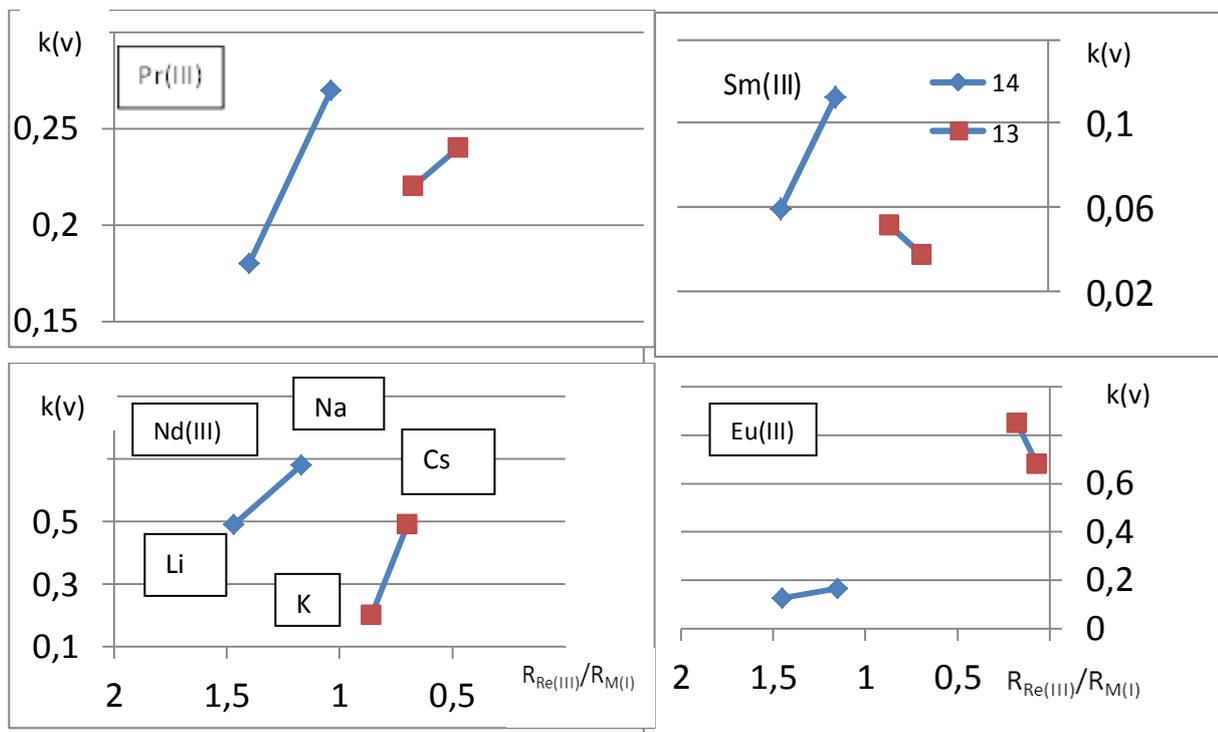


Рисунок 5 – Зависимость  $k(\nu)$  ионов РЗЭ от отношения  $R_{Re(III)}/R_{M(I)}$ .

Наблюдаемое снижение интенсивности связано с понижением симметрии этих группировок, вызванных уменьшением размеров полиэдров по отношению к размерам координационного поля катионов вследствие лантаноидного сжатия. Из-за взаимодействия между катионами второй координационной сферы изменяется конфигурация окружения. Это является основной причиной изменения их симметрии. Резкие скачки коэффициентов поглощения  $k(\nu)$  расплавов, содержащих ионы легких РЗЭ, наблюдается при переходе от расплавов NaF к KF. Эти изменения коэффициентов поглощения хорошо согласуются с изменениями параметров расщепления ионов церия в аналогичных расплавах и также связаны с изменением состава второй координационной сферы. Таким образом, в расплавленных фторидах щелочных металлов реализуются группировки следующего вида:  $[[ReF_6]Li_{14}]$ ,  $[[ReF_6]Na_{14}]$ ,  $[[ReF_6]K_{13}]$ ,  $[[ReF_6]Cs_{13}]$

Из табл. 1 видно, что для большинства электронных переходов наблюдается низкочастотное смещение в рядах пар расплавов  $LiF \rightarrow NaF$  и  $KF \rightarrow CsF$ . Эти смещения связаны с уменьшением межэлектронных

взаимодействий (нефелоксетический эффект), которое вызвано ростом степени ковалентности связи в группировках  $\text{ReF}_6^{3-}$ . Необходимо отметить, сильное «размазывание» профиля спектральных полос поглощения некоторых ионов РЗЭ в расплавах  $\text{KF}$  и  $\text{CsF}$ . Уменьшение второго координационного числа ионов РЗЭ и сильная поляризуемость ионов калия и цезия с учетом влияния колебательных процессов приводят к уширению полос поглощения.

Таблица 1 – Энергии гиперчувствительных переходов ионов легких РЗЭ,  $\text{см}^{-1}$

Ионы РЗЭ	Переход	LiF	NaF	KF	CsF
Pr(III)	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$	20886	20868	-	-
	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$	16990	16811	-	-
Nd(III)	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$	19168	19139	19109	19020
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$	17218	17212	17417	17206
Sm(III)	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{1/2}$	7092	6944	6945	7176
	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$	10303	10517	10329	10679
Eu(III)	$^7\text{F}_{0,1,2} \rightarrow ^5\text{D}_2$	21406	21027	21889	21701

**В четвертой главе** методами электронной спектроскопии отражения и поглощения изучено комплексообразование ионов легких лантаноидов от  $\text{Ce(III)}$  до  $\text{Eu(III)}$  в натриевоборатных расплавах. Электронные спектры ионов РЗЭ в этих расплавах показаны на рисунке 6. В спектрах расплавов  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  в ближней УФ области наблюдается широкая полоса, интенсивность и контур которой меняется с составом расплава (рисунок 7). Хорошо известно, что базовые единицы боратных расплавов состоят из группировок  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$ , которые образуют различные типы полиборатных групп. Борокислородная сетка расплава, состоящая из таких групп, может быть разбита на фрагменты  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O- B}^{\text{IV}}$ ,  $\text{B}\text{O}_2\text{-B}^{\text{IV}}\text{-O- B}^{\text{III}}$  и  $\text{B}^{\text{III}}\text{-O- B}^{\text{III}}$ , атомные орбитали которых формируют валентную зону расплава. Наиболее высокоэнергетические орбитали принадлежат 2p-орбиталям атомов кислорода, связанных мостиковыми связями  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$  и  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{III}}$ .

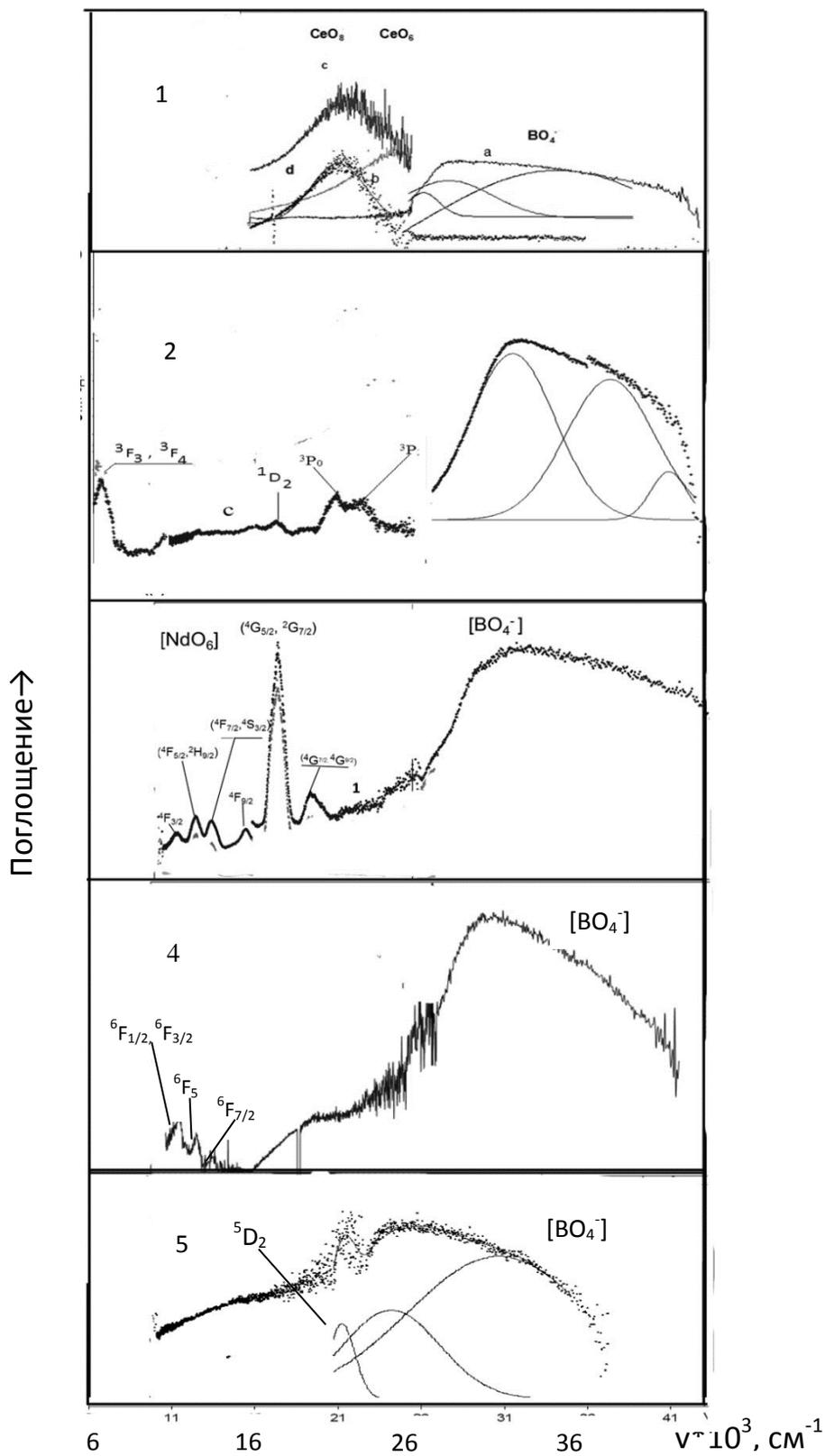


Рисунок 6 – Электронные спектры поглощения ионов Re(III) в расплавленном  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ . 1. Ce(III) 2. Pr(III), 3. Nd(III), 4. Sm(III), 5. Eu(III).  $[\text{Re(III)}]= 3,1$  мол.%.  $T=1273\text{ K}$

Орбитали  $3s$  ионов натрия образуют дно зоны проводимости. В результате на спектрограммах наблюдаются переходы  $O2p \rightarrow Na3s$ . Разные энергетические состояния этих переходов связаны с разными координационными состояниями ионов натрия в расплавах (рисунок 7). Это приводит к тому, что на спектрограмме наблюдаются две полосы поглощения. Интенсивность полосы  $O2p \rightarrow Na3s$  и ее изменение зависят от концентрации, мостиковых связей  $B^{IV}-O-B^{IV}$  и  $B^{IV}-O-B^{III}$  и ионов натрия в натриевообратном расплаве. Зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения  $O2p \rightarrow Na3s$  в расплаве  $xNa_2O-(100-x)B_2O_3$  от концентрации оксида натрия носит циклический характер (рисунок 8). Область проявления борной аномалии вызвана распадом структурных единиц расплава, содержащих полиэдры  $BO_4^-$  и наблюдается в концентрационных интервалах  $6 < x < 15$  и  $20 < x < 25$ , где  $x$  – концентрация  $Na_2O$ . Введение в бинарные расплавы  $xNa_2O-(100-x)B_2O_3$  оксидов РЗЭ меняет их строение. Для определения координационных характеристик ионов церия было использовано положение полос поглощения  $f-d$  электронных переходов, для ионов празеодима, неодима и европия – интенсивности гиперчувствительных переходов, а для ионов самария – интенсивности негиперчувствительных переходов. Основные изменения спектральных характеристик ионов РЗЭ происходят в интервале 0-10 мол%  $Na_2O$ , где координационное число ионов РЗЭ меняется с 6 до 8 (рисунок 9), где вследствие трансформации группировок  $BO_4^-$  в  $BO_2O^-$  освобождаются оксидные ионы. Изменение интенсивности  $f-f$  переходов вызвано изменением симметрии полиэдров  $ReO_6$  и  $ReO_8$ . Увеличение координационных чисел ионов модификаторов происходит на узких концентрационных интервалах от 3 до 6 мол. %  $Na_2O$ . Из-за различия протяженности  $f$ -орбиталей у ионов  $Pr(III)$  до  $Nd(III)$  вклад переноса заряда в интенсивность гиперчувствительных переходов меняется. Изменение интенсивности негиперчувствительных переходов носит противоположный характер. Это видно из спектров  $f-f$  переходов иона самария (рисунок 9). В расплавах  $Re_2O_3-Na_2O(x)-(100-x)B_2O_3$  наблюдается рост интенсивности полосы  $O2p-Na3s$ , связанной с образованием группировок  $BO_4^-$ .

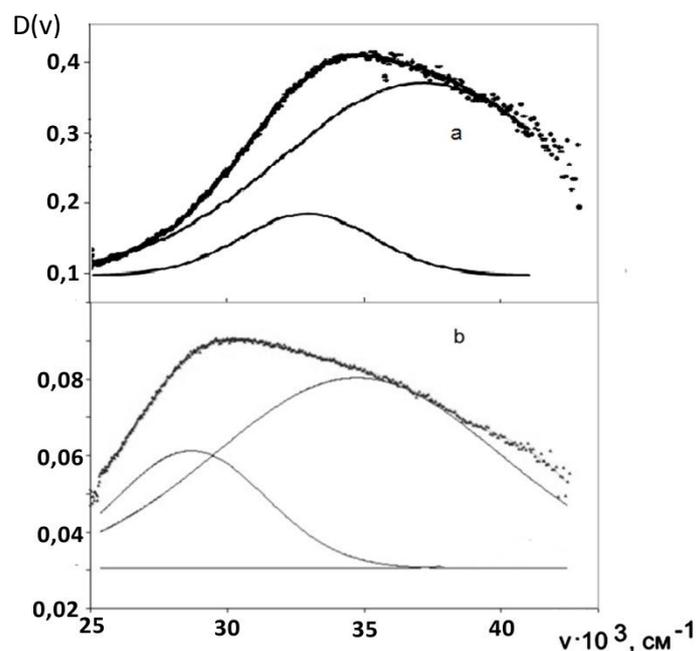


Рисунок 7 – Электронные спектры расплавленной системы  $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}$  при  $T=1273\text{K}$ . а.  $[\text{Na}_2\text{O}]=8$  мол.%; б.  $[\text{Na}_2\text{O}]=15$  мол.%,

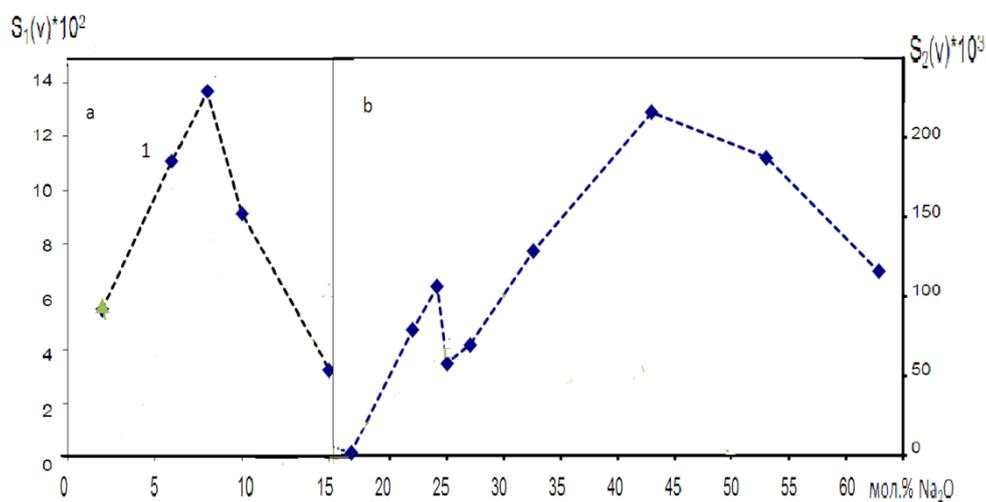


Рисунок 8 – Зависимость интегральной площади  $S = \int R(v)dv$  полос поглощения ( $S_1$ ) и отражения ( $S_2$ ) электронных переходов  $\text{O}2p \rightarrow \text{Na}3s$  в расплавах  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  от состава.  $T = 1273 \text{ K}$

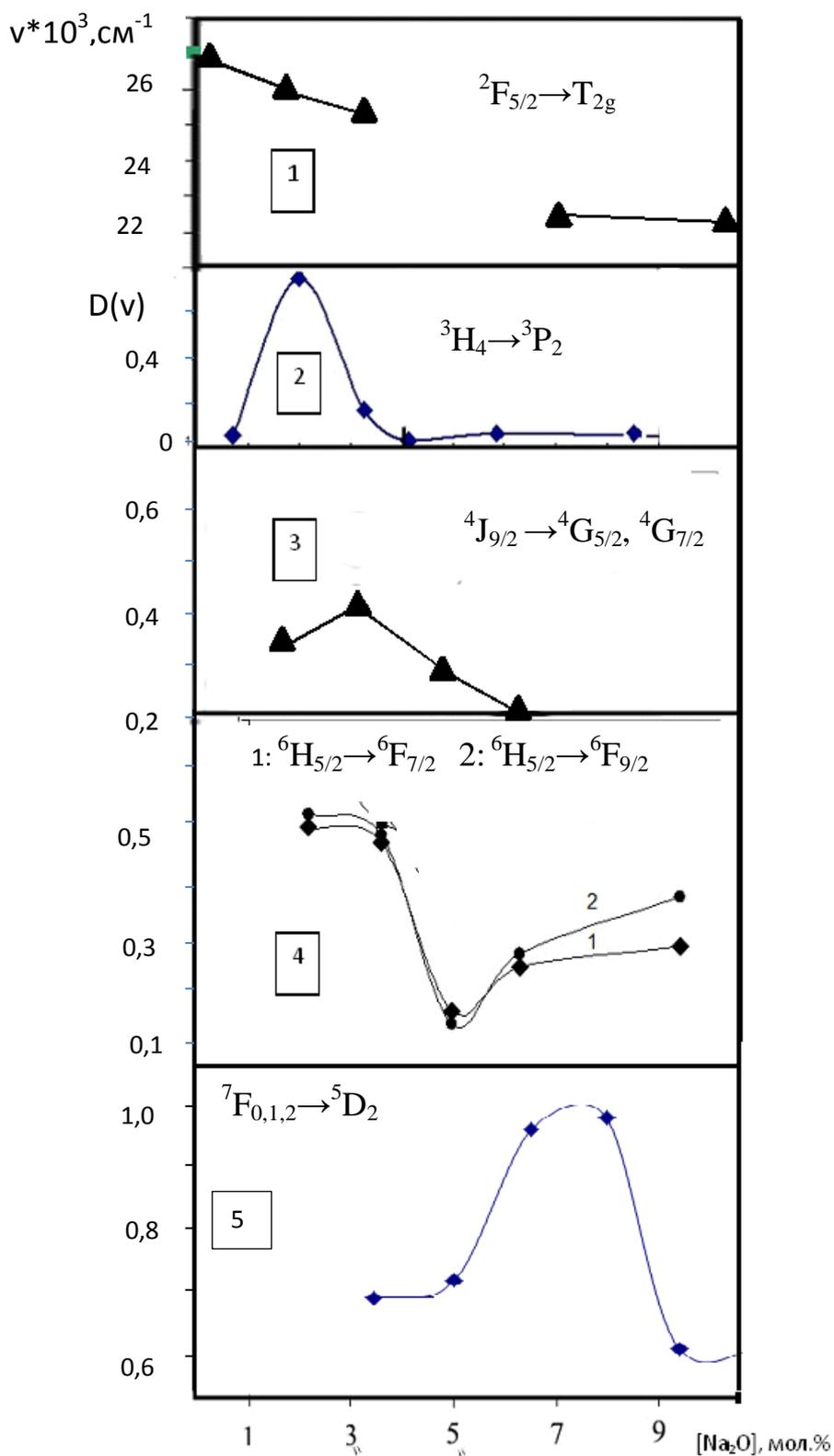


Рисунок 9 – Изменение частоты f-d перехода ионов Ce(III) (1) и интенсивностей полос поглощения гиперчувствительных f-f переходов ионов Pr(III) (2), Nd (III) (3), Eu (III) (5) и негиперчувствительных переходов ионов Sm(III) (4) в натриевоборатных расплавах в зависимости от концентрации Na<sub>2</sub>O

Это видно из спектров f-f переходов иона самария (рисунок 9). В расплавах  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}(x)\text{-(100-x)B}_2\text{O}_3$  наблюдается рост интенсивности полосы  $\text{O}2p\text{-Na}3s$ , связанной с образованием группировок  $\text{BO}_4^-$ . Этот рост прекращается при значениях  $20 < x < 25$ . Концентрационные границы этого интервала зависят от природы иона РЗЭ. Начало трансформаций полиэдров  $\text{BO}_4^-$  в  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$  связано с моментом соединения кольцевых полиборатных групп и компенсирующих их зарядов ионов натрия с кольцевыми группировками, которые состоят уже из двух катионов модификаторов: ионов натрия и ионов РЗЭ с максимальными координационными числами. Разница в зарядовых плотностях этих пересекающихся областей (каналов) обязана различным электростатическим и обменно-поляризационным взаимодействиям ионов РЗЭ и ионов натрия с борокислородной сеткой расплава. Зарядовая плотность каналов компенсируется путем перевода части группировок  $\text{BO}_4$  в метаборатные единицы  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ , что приводит к увеличению координационного числа ионов натрия. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  приводит к образованию диборатных групп. При некоторой предельной концентрации оксида натрия, зависящей от природы иона РЗЭ наступает распад сетки расплава с разрушением полиборатных групп на более простые пироборатные ионы  $\text{B}\text{O}_2^{2-}$  и ортоборатные –  $\text{BO}_3^{3-}$ . На рисунке 10 показан пример циклических изменений координации атомов бора в системах вида  $x\text{Na}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-(100-x)B}_2\text{O}_3$ .

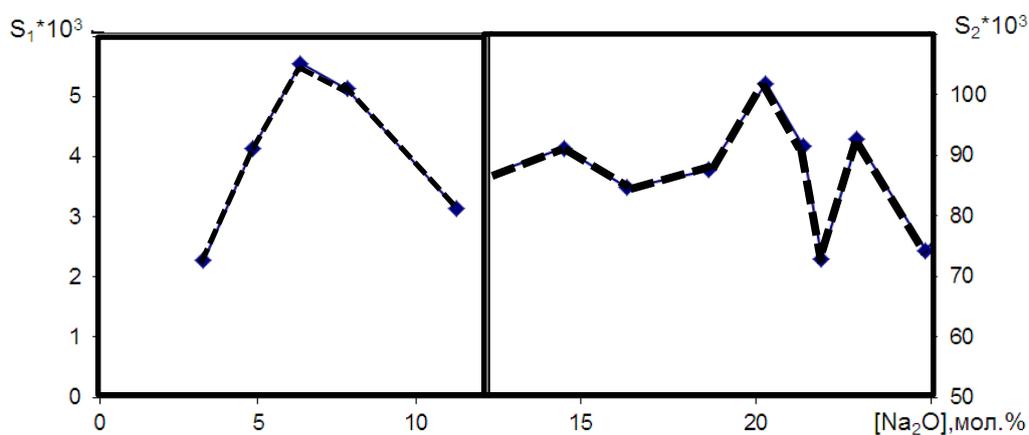


Рисунок 10 – Зависимость интегральной площади  $S = \int R(\nu) d\nu$  полос поглощения ( $S_1$ ) и отражения ( $S_2$ ) электронных переходов  $\text{O}2p \rightarrow \text{Na}3s$  в расплавах  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}\text{-(100-x)B}_2\text{O}_3$  от состава.  $T = 1273 \text{ K}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Получены электронные спектры ионов легких РЗЭ в расплавленных фторидах щелочных металлов и натриевооборотных смесях  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ .

2. Из спектральных данных установлено, что ионы  $\text{Re(III)}$  ( $\text{Re}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) в расплавленных фторидах щелочных металлов образуют комплексные группировки  $[\text{ReF}_6]\text{M}_n$ , где  $n$ -второе координационное число.

3. Найдена сильная зависимость электронных спектров ионов  $\text{Re(III)}$  от катионного состава фторидных расплавов. Показано, что в расплавленных фторидах лития и натрия второе координационное число  $n$  равно 14, а в расплавленных фторидах калия и цезия – 13.

4. В расплавах  $\text{Re}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  координационное состояние ионов  $\text{Re(III)}$  зависит от состава расплава. При  $0 < x < 6$  координационные числа ионов  $\text{Re(III)}$  равны 6, а при  $6 < x < 15$  возрастает до 8.

5. Установлено, что в расплавах  $\text{Re}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Re}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) и  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  в области составов  $0 < x < 6$  образуются в основном некольцевые группировки из сочлененных полиэдров  $\text{BO}_4$ . Причиной образования некольцевых групп является наличие катионных вакансий в наименее плотной и наиболее неупорядоченной части сетки расплава, состоящей из базовых единиц  $\text{BO}_3$ .

6. Выявлено, что в расплавах  $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  и  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  происходят координационные изменения чисел атомов бора в области следующих значений  $x$ :  $6 < x < 10$  и  $20 < x < 30$ . Показаны два примера практического использования метода электронной спектроскопии. Была определена растворимость фторидных соединений празеодима и неодима в расплавленной смеси  $\text{FLiNaK}$ . Дано объяснение изменений величины электропроводности и ее энергии активации для натриевооборотных расплавов с позиции изменений их микроструктуры, которые были установлены методом высокотемпературной электронной спектроскопии.

## **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Полученные в ходе данной работы данные о строении фторидных и щелочноборатных расплавов, допированных ионами РЗЭ, существенно дополняют имеющиеся справочные сведения об этих системах. Эти справочные данные могут быть использованы для объяснения причины и прогнозирования поведения концентрационных зависимостей физико-химических свойств расплавленных систем. Новые результаты по строению боратных расплавов меняют существующие представления о процессах, связанных с борной аномалией. Эти сведения потребуют внесения изменений в учебную и справочную литературу. Полученные сведения о составе комплексных группировок ионов РЗЭ с учетом состава второй координационной сферы необходимы для анализа транспортных и физико-химических характеристик фторидных расплавленных сред, содержащих ионы РЗЭ. Информация по координационному состоянию ионов РЗЭ во фторидных и боратных расплавах может быть использована для компьютерного моделирования свойств этих расплавов.

## **Список работ, в которых изложены основные результаты диссертации:**

*В изданиях из перечня ВАК:*

1. Хохряков, А. А. Электронные спектры растворов трифторида празеодима в расплавленных фторидах щелочных металлов / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин, А. А. Лизин // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – С. 1717.
2. Хохряков, А. А. Электронные спектры ионов Nd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин // Расплавы. – 2015. – Т. 4. – С. 3-11.
3. Хохряков, А. А. Электронные спектры и строение расплавленных смесей  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  и  $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин, С. А. Истомин // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45. – С. 82-89.

4. Хохряков, А. А. Электронные спектры трифторида самария в расплавленных фторидах щелочных металлов / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин, В. Ю. Шишкин // Расплавы. – 2017. – Т. 2. – С. 175-182.

5. Хохряков, А. А. Электронные спектры ионов Ce(III) и Pr(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин, А. А. Лизин // Расплавы. – 2017. – Т.3. – С. 226-235.

*В сборниках научных трудов конференций:*

1. Вершинин, А. О. Комплексообразование ионов  $Ce^{3+}$  в щелочноборатных расплавах / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин, С. А. Истомин // Труды XII Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойства стекол и расплавов». – 2014. – С. 17-18.

2. Хохряков, А. А. Спектральные свойства ионов Nd(III) во фторидных расплавах / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин // Труды XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург, 2015. – С. 189-190.

3. Хохряков, А. А. Влияние второй координационной сферы на спектральные характеристики комплексных группировок  $LnF_6^{3-}$  / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин // Труды XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург, 2015. – С. 191-192.

4. Khokhryakov, A. A. Coordination states of boron atoms and light Re ions in sodium borate melts / A. A. Khokhryakov, A. O. Vershinin, A. S. Paivin, S. A. Istomin // The XX Mendeleev Congress is held under the auspices of the International Union of Pure and Applied Chemistry. – 2016. – P. 146.

5. Пайвин, А. С. Электронные спектры ионов Yb (III) в расплавленных фторидах щелочных металлов / А.С. Пайвин, А.О. Вершинин, А.А. Хохряков, В.Ю. Шишкин // Труды XIII Российского семинара «Компьютерное

моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – 2016. – С. 18-20.

б. Вершинин, А. О. Электропроводность и ее связь со структурными характеристиками расплава  $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  / А. А. Хохряков, А. О. Вершинин, А. С. Пайвин, С. А. Истомина // Труды XIII Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – 2016. – С. 45-46.