

УДК 543.42 : 546.655.4-41

**И. В. Стоянова, Н. А. Чивирева, В. П. Антонович,
А. В. Нечипоренко, Л. Ф. Кошкина, В. Ф. Зинченко**
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net

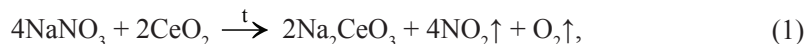
ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ CeO_2 И CeF_3 В ЗАСТЫВШИХ ПЛАВАХ NaNO_3 - KNO_3 МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Исследован процесс диспергирования и растворимости CeO_2 и CeF_3 в расплаве системы NaNO_3 - KNO_3 . Данные спектроскопии диффузного отражения в УФ диапазоне спектра указывают на преобладание Ce(IV) в первом случае и Ce(III) – во втором. Показана важная роль поверхностных явлений в формировании дисперсных систем. Разработанным методом вещественного химического анализа подтверждено наличие Ce(IV) (до 16.3% масс.) с небольшой примесью (до 0.5 % масс.) Ce(III) в верхней и нижней частях застывшего солевого плава системы CeO_2 – (NaNO_3 - KNO_3).

Ключевые слова: соединения церия, нитратная система, спектроскопия диффузного отражения, химический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

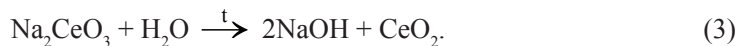
Одним из первых способов получения оксидных функциональных материалов является синтез в солевых расплавах или с их участием (т.н. «плавней») [1,2]. Одними из наиболее перспективных солевых сред для синтеза могут служить нитраты щелочных металлов и системы на их основе, в частности, система NaNO_3 - KNO_3 с точкой плавления около 222°C с соотношением компонентов 47:53% мол. [3]. В частности, они использованы для синтеза нанопорошков оксидов металлов [4,5] и апатитов [6]. Основой синтеза в солевых расплавах является растворимость исходных реагентов с последующим взаимодействием и выделением продуктов реакции (часто в нанодисперсном виде) из раствора – расплава [7]. Особый интерес представляет возможность получения нанодисперсного CeO_2 в связи с перспективами его практического применения как биоактивного материала [8,9]. Реакционная способность нитратов металлов обусловлена тем, что разложение большинства из них, даже на воздухе, начинается при температурах, не намного превышающих температуры плавления (350 - 400°C), что создает условия как для кислотно-основных реакций, как, например, с CeO_2 :



так и для окислительно-восстановительных реакций, например, с CeF_3 :



В обоих случаях с учетом протекания гидролиза Na₂CeO₃ в конечном итоге образуется дисперсный CeO₂:



Естественно, выход продукта в случае реакций (1) и (2), а также степень его дисперсности могут быть существенно различными. Подобное исследование проведено ранее в отношении поведения CeF₃ в воздушной и инертной средах в работах [10,11]. Что же касается взаимодействия CeO₂ с нитратным расплавом, подобное исследование ранее не проводилось.

Ранее были разработаны основы вещественного анализа соединений Ce(III) и Ce(IV), базирующиеся на спектроскопии диффузного отражения [12] и химического анализа систем в растворе фосфорной кислоты [13].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного вещества взят церий диоксид (CeO₂) марки ЦеО-Д (ОСТ 48-195-81). Церий (III) фторид (CeF₃) получен в две стадии. На первой стадии проводили перевод церия диоксида в водорастворимый трихлорид длительным кипячением в хлороводородной кислоте с постоянным добавлением пероксида водорода. На второй стадии к раствору CeCl₃ добавляли H₂F₂, полученный осадок отфильтровывали, промывали, высушивали в вакууме и прокаливали в инертной среде (He).

Систему NaNO₃-KNO₃ состава 47:53% мол. готовили сплавлением компонентов квалификации, соответственно, *ос.ч.* и *ч.д.а.* при температуре 350°C с термообработкой в течение 2 час.

Для приготовления систем типа CeF₃ (CeO₂) – (NaNO₃-KNO₃) смешивали 0,5 г вещества с 10 г соли, что гарантировало получение насыщенных растворов-расплавов. Выдержка расплавов систем, помещенных в пробирки из кварцевого стекла, проводили в инертной (He) и воздушной средах. После выдержки при рабочей температуре расплав подвергали достаточно быстрому охлаждению вне печи. Для проведения исследования пробирки разбивали и исследовали состав нижней (донной), средней и самой верхней частей застывшего плава.

Электронные спектры диффузного отражения плавов снимали на спектрофотометре „Lambda 9” (Perkin Elmer) в УФ диапазоне спектра. Обычно образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO, прозрачный в УФ диапазоне спектра. Записывали спектральные зависимости функции Кубелки-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

где R – относительное отражение; k, s – коэффициенты поглощения и рассеяния, соответственно.

Как следует из наших предыдущих работ [10,11], интерпретация спектров нитратных расплавов осложняется наличием интенсивных полос поглощения в спектрах основы – смеси нитратов натрия и калия в УФ диапазоне спектра. Сопоставление спектров диффузного отражения полученных расплавов со спектрами исходных веществ позволяет предположить наличие в соответствующих

плавах соединений церия, однако, не дает четкого представления о соотношении его валентных форм.

Для устранения мешающего влияния нитратной основы предложено использовать в качестве образца сравнения смесь $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ вместо стандартного MgO . При таком способе корректнее сопоставлять спектры полученных церийсодержащих плавов не со спектрами исходных веществ, а со спектрами исходных смесей соединений церия с нитратным плавом.

Для подтверждения наличия разновалентных форм церия в полученных расплавах использовали разработанные ранее методики анализа [14]. С целью выяснения мешающего влияния нитрат-ионов на процесс растворения расплавов проведен анализ модельных систем. Анализ искусственных смесей CeO_2 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с плавом $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ показал, что при растворении соответствующих смесей в концентрированной фосфорной кислоте при нагревании не наблюдается изменения степеней окисления церия. Оказалось, что, в отличие от CeO_2 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, при растворении CeF_3 в H_3PO_4 и в присутствии плава $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ при более высокой температуре происходит частичное окисление церия (III) до Ce(IV) . Поэтому представлялось возможным провести определение форм церия только в плавах $\text{CeO}_2\text{-(NaNO}_3\text{-KNO}_3)$.

При определении содержаний Ce(III) и Ce(IV) все образцы переводили в раствор по единой методике, которая заключалась в следующем. Навеску образца массой 0.05 – 0.10 г растворяли в концентрированной фосфорной кислоте при нагревании. Полученный раствор переносили в мерную колбу и разбавляли 3М H_3PO_4 . По данной методике готовили раствор смеси $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Любопытным является тот факт, что раствор нитратного плава, полученный по описанной методике, практически не проявляет оптического поглощения в интервале 300-400 нм, что дает возможность определять Ce(IV) по светопоглощению фосфатного комплекса при $\lambda = 320$ нм. Во всех методиках определения в качестве образца сравнения использованы растворы, содержащие соответствующее количество раствора смеси $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.

Определение содержания Ce(III) во всех образцах проводили по ослаблению окраски перманганата калия. Методика заключалась в следующем. В мерные колбы вместимостью 25 мл помещали аликвотные части фосфорнокислого раствора пробы, добавляли 1 мл раствора пирофосфата натрия, 5 мл 0.005М KMnO_4 и разбавляли до метки 3М фосфорной кислотой. Оптическую плотность растворов измеряли через 20 мин в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при $\lambda = 544$ нм относительно 3М H_3PO_4 . В тех же условиях измеряли оптическую плотность раствора KMnO_4 , не содержащего Ce(III) . Содержание Ce(III) рассчитывали по градуировочному графику, который описывается уравнением прямой $\Delta A = 4.0312C - 0.0047$ ($R^2 = 0.9988$), где C – содержание Ce(III) , мг/мл.

Для обнаружения и определения Ce(III) в средних частях образцов также записывали спектры первой производной оптической плотности фосфорнокислых растворов.

В верхних и нижних частях образцов определение Ce(IV) проводили по методике, основанной на измерении светопоглощения фосфатного комплекса Ce(IV) при $\lambda = 320$ нм. Методика определения заключалась в следующем. Аликвотную часть фосфорнокислого раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляли 3М H_3PO_4 и измеряли оптическую плотность при 320 нм. Содержание Ce(IV)

рассчитывали по градуировочному графику $A = 0,0157 C + 0,0044$ ($R^2=0,9993$), где C – концентрация церия, мкг/мл.

В средних частях образцов определение $Ce(IV)$ проводили по ослаблению окраски метанилового желтого (МЖ). Методика определения заключалась в следующем. В мерные колбы вместимостью 25 мл помещали аликвотные части фосфорнокислого раствора образца фторида церия, добавляли 2 мл раствора МЖ и разбавляли до метки 3М фосфорной кислотой. Измеряли оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при $\lambda=529$ нм. В этих же условиях измеряли оптическую плотность растворов, не содержащих $Ce(IV)$. Содержание $Ce(IV)$ рассчитывали по градуировочному графику, который описывается уравнением прямой $\Delta A = 0.1752C - 0.0335$, ($R^2=0.9986$), где C – содержание $Ce(IV)$, мкг/мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры диффузного отражения исходных смесей CeO_2 и CeF_3 с солевым плавом $NaNO_3-KNO_3$, записанные против чистого плава, а на рис. 2 и рис. 3 – спектры их плавов, записанных в тех же условиях.

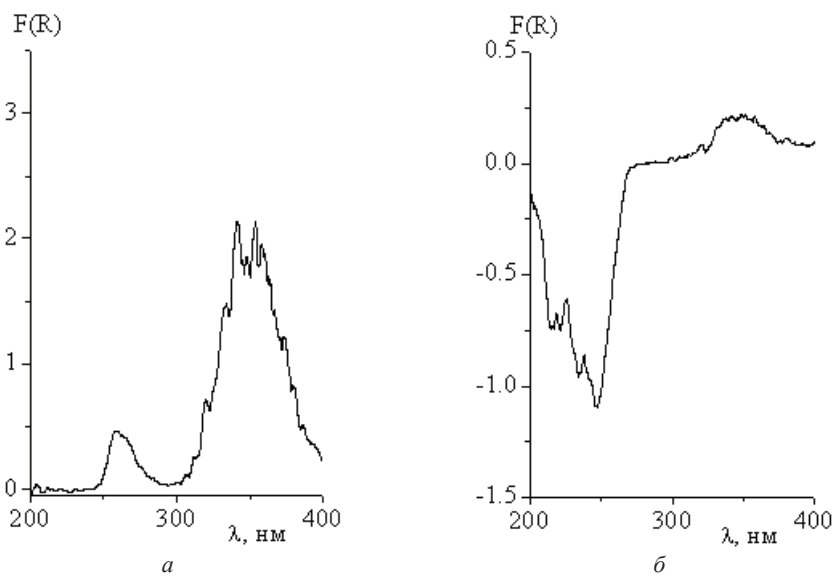


Рис. 1. Спектры диффузного отражения исходных смесей оксида церия (IV) и фторида церия (III), записанные относительно плава $NaNO_3-KNO_3$:
 $a - CeO_2 - (NaNO_3-KNO_3)$; $b - CeF_3 - (NaNO_3-KNO_3)$.

На основании полученных спектральных данных (рис.2) можно утверждать, что в системе $CeO_2 - (NaNO_3-KNO_3)$ в верхних и нижних частях плавов, полученных как на воздухе, так и в атмосфере гелия, церий находится в форме $Ce(IV)$. В средней части плавов возможно наличие незначительных количеств церия, однако установить по спектрам диффузного отражения его степени окисления не представляется возможным.

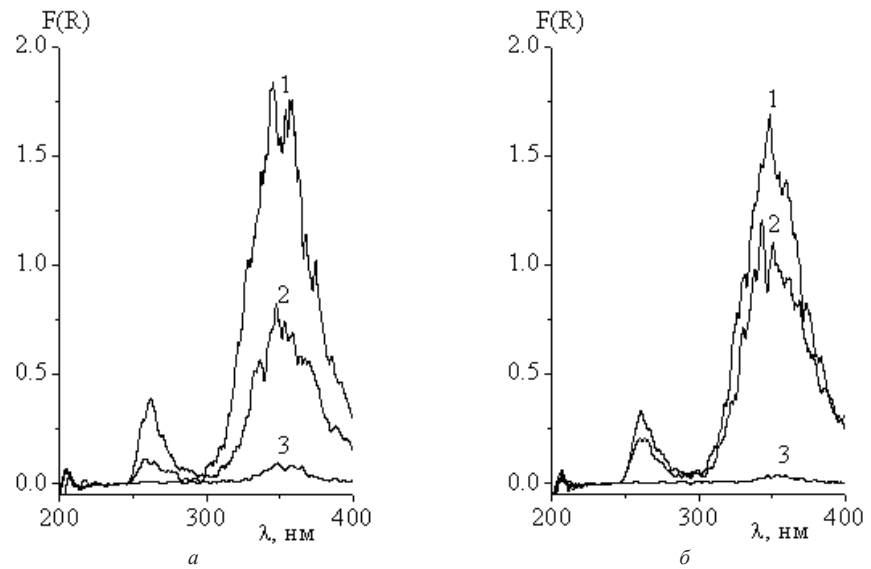


Рис. 2. Спектры диффузного отражения нитратных плавов CeO_2 , полученных обработкой на воздухе (а) и в инертной атмосфере (б), записанных относительно плава $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$:
1 – верхняя часть плава; 2 – нижняя часть плава; 3 – средняя часть плава.

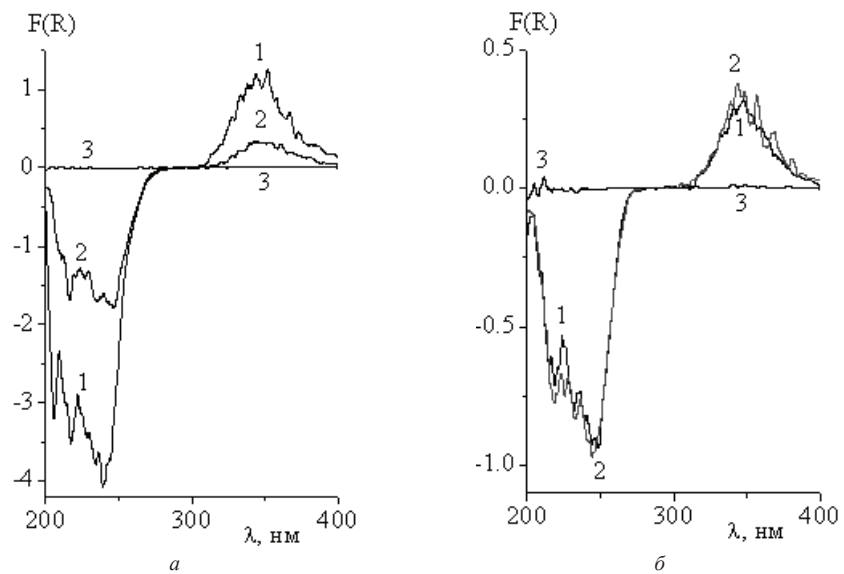


Рис. 3. Спектры диффузного отражения нитратных плавов CeF_3 , полученных на воздухе (а) и в инертной атмосфере (б), записанных относительно плава $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$:
1 – верхняя часть плава; 2 – нижняя часть плава; 3 – средняя часть плава.

В то же время, в системе $CeF_3 - (NaNO_3-KNO_3)$ в верхних и нижних частях плавов, полученных как на воздухе, так и в атмосфере гелия, церий, видимо, находится преимущественно в форме $Ce(III)$.

Действительно, на спектрах диффузного отражения образцов, особенно, обработанных на воздухе в области длин волн 200-250 нм наблюдаются «провалы» в области отрицательных значений $F(R)$ (рис. 3). Этот факт является косвенным свидетельством в пользу люминесценции Ce^{3+} , которая должна наблюдаться в близком к указанному выше спектральном диапазоне. В работе [15] приведено убедительное подтверждение такого рода явления как для порошка, так и для тонкопленочного покрытия из CeF_3 , а также систем $CaF_2:Ce^{3+}$ и $LuF_3:Ce^{3+}$. В спектре возбуждения люминесценции проявляются три интенсивные полосы в области 210-260 нм и, соответственно, две полосы $5d-4f$ люминесценции с максимумами при 230 и 305 нм. В то же время, наличие некоторого количества $Ce(IV)$ подтверждается полосой поглощения с максимумом при 350 нм.

Результаты химического анализа образцов системы $CeO_2 - (NaNO_3-KNO_3)$ представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения разновалентных форм церия в нитратных плавах ($m=0.050-0.100г$; $n=2-3$)

Образец системы $CeO_2 - (NaNO_3-KNO_3)$	Найдено, % масс.	
	$Ce(III)$	$Ce(IV)$
верхняя часть (He)	0.42	8.06
средняя часть (He)		0.48
нижняя часть (He)	0.31	10.30
верхняя часть (воздух)	0.36	12.80
средняя часть (воздух)		0.15
нижняя часть (воздух)	0.32	16.32

Примечание: He, воздух – среда, в которой производилась термообработка образца

Как видно из приведенных данных, в верхней и нижней частях плавов церий находится преимущественно в форме $Ce(IV)$, что согласуется с данными спектроскопии диффузного отражения. Содержание $Ce(III)$ не превышает 0.5% масс. В средней части плавов обнаружен только $Ce(IV)$; $Ce(III)$ либо отсутствует, либо его содержания не превышают 0.05%. Можно предположить, что появление $Ce(III)$ после обработки в нитратных расплавах обусловлено его наличием в исходных образцах CeO_2 (в качестве примеси).

Методами вещественного химического анализа установлено, что при растворении CeF_3 в расплаве $NaNO_3-KNO_3$ в верхних и нижних частях плава церий находится преимущественно в низшей степени окисления, то есть $Ce(III)$.

Методами химического анализа и спектроскопии диффузного отражения показано, что при растворении CeO_2 в расплаве $NaNO_3-KNO_3$ во всех частях плава присутствует $Ce(IV)$, однако в верхней и нижней частях плава присутствует в незначительном количестве (0.3-0.4% масс.) также $Ce(III)$.

Обращает на себя внимание некоторое несоответствие между данными спектроскопии диффузного отражения и химического анализа системы CeO_2 - $(\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$ как для различных частей образцов, так и для различных условий термообработки (He, воздух). Действительно, данные химического анализа указывают на более высокое содержание Ce(IV) в верхних частях образцов, в то время как значения $F(R)$ (рис. 2 а, б) изменяются обратным образом.

Для понимания происходящих процессов необходимо обратиться к уравнениям реакций (1) и (2). Из них следует сильное газовыделение из расплавов в ходе выдержки при заданной температуре, при которой нитратный расплав еще вполне термически устойчив. Результатом является весьма четкое разделение всех продуктов на нижнюю (донную) и верхнюю части. Если суть первой из них кажется понятной, то природа второй части не вполне ясна. Скорее всего, она состоит из ультрадисперсных частиц продуктов взаимодействия, образующихся непосредственно в растворе-расплаве, которые «флотируются» на поверхность расплава микропузырьками газов под действием сил межфазного натяжения на тройной границе раздела твердое тело – расплав – газ. Однако, это противоречит представлениям и принципам спектроскопии диффузного отражения [16], в соответствии с которыми коэффициент рассеяния (s) в уравнении (3) должен возрастать с уменьшением размеров частиц дисперсной системы; соответственно, функция $F(R)$ при этом должна уменьшаться. Таким образом, получается, что частицы CeO_2 в верхней части плава должны быть заметно крупнее, чем в нижней. Природа такого несоответствия остается пока не выясненной, и для установления истинной причины требуется прямое определение размеров частиц CeO_2 в различных частях плава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
3. Диаграммы плавкости солевых систем. Двойные системы с общим анионом: [справочник] / ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. – М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
4. Волков С.В., Малёванный С.М., Панов Э.В. Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония // Журн. неорган. химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С.1749.
5. Afanasiev P., Geantet C. Synthesis of solid materials in molten nitrates // Coord. Chem. Reviews. – 1998. – Vol. 178-180. – P.1725.
6. Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Нечипоренко А.В., Магунов И.Р., Витюкова К.А. Структурные особенности кальциевых апатитов, синтезированных в солевых расплавах // Укр. хим. журнал. – 2009. – Т. 75, № 8. – С.100.
7. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С.1100.
8. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения // Рос. хим. журн. – 2009. – Т. 53, № 2. – С.56.
9. Борисов А.В., Шмырева А.Н., Максимчук Н.В. Нанокристаллические пленки оксида церия для биолюминесцентных сенсорных систем // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т. 7, № 1. – С.245.
10. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремин О.Г., Стоянова И.В., Дога П.Г., Дышлева Л.Ф. Спектроскопическое исследование взаимодействия CeF_3 и EuF_2 с расплавом $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ // Укр. хим. журнал. – 2014. – Т. 80, № 10. – С.85.
11. Нечипоренко А.В., Зинченко В.Ф., Дышлева Л.Ф., Стоянова И.В., Дога П.Г. Спектроскопическое исследование влияния среды на характер взаимодействия CeF_3 и EuF_2 с расплавом $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, № 5. – С. 31.

12. Стоянова И.В., Стоянов А.О., Чивирева Н.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Идентификация валентных форм церия во фторидных материалах методом спектроскопии диффузного отражения // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 105.
13. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия (Обзор) // Методы и объекты хим. анализа. – 2013. – Т. 8, № 3. – С. 104.
14. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 149.
15. Dujardin C., Pedrini C., Garnier N., Belsky A.N., Lebbou K., Ko J.M., Fukuda T. Spectroscopic properties of CeF_3 and $LuF_3:Ce^{3+}$ thin films grown by molecular beam epitaxy // Optical Materials. – 2001. – Vol. 16. – P. 69-76.
16. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. – 1965. – Т. 85, № 2. – С.365.

Стаття надійшла до редакції 22.02.2017

**І. В. Стоянова, Н. О. Чивірева, В. П. Антонович,
Г. В. Нечипоренко, Л. Ф. Кошкіна, В. Ф. Зінченко**
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, ел. пошта: vfzinchenko@ukr.net

ВИВЧЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ CeO_2 И CeF_3 У ЗАСТИГЛИХ ПЛАВАХ $NaNO_3-KNO_3$ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПІ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ І ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Досліджено процес диспергування й розчинності CeO_2 і CeF_3 у розплаві системи $NaNO_3-KNO_3$. Дані спектроскопії дифузного відбиття в УФ діапазоні спектра вказують на перевагу $Ce(IV)$ у першому випадку й $Ce(III)$ – у другому. Показана важлива роль поверхневих явищ у формуванні дисперсних систем. Розробленим методом речовинного хімічного аналізу підтверджено наявність $Ce(IV)$ (до 16.3 %мас.) з невеликою домшкою (до 0.5 %мас.) $Ce(III)$ у верхній і нижній частинах застиглого сольового плаву системи $CeO_2 - (NaNO_3-KNO_3)$.

Ключові слова: сполуки церію, нітратна система, спектроскопія дифузного відбиття, хімічний аналіз.

**I. V. Stoyanova, N. A. Chivireva, V. P. Antonovich,
G. V. Nechiporenko, L. F. Koshkina, V. F. Zinchenko**
A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfstr. Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

STUDY OF DISPERSE SYSTEMS OF CeO_2 AND CeF_3 IN STIFFENED MELTS $NaNO_3-KNO_3$ BY METHODS OF SPECTROSCOPY OF DIFFUSE REFLECTANCE AND BY THE CHEMICAL ANALYSIS

Processes of dispersion and solubility of CeO_2 and CeF_3 in the melts of systems $NaNO_3-KNO_3$ which are widely used as medium for synthesis of various oxide materials are investigated. The basis of the mechanism of the specified processes is made by the acid-basic and oxidation-

reduction reactions between initial substances and saline melt. For identification and definition of oxidation degree of Cerium in interaction products are applied spectroscopy of diffuse reflectance in an UV range of a spectrum and the substantial chemical analysis with use as a reagent of a solution of phosphoric acid. For reduction of influence of own absorption of ions NO_3^- as the sample of comparison it is used stiffened melt of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Definition of content of Ce(III) is carried out basing on decrease of intensity of coloring of KMnO_4 . Content of Ce(IV) is established photometrically on intensity of absorption of a phosphate complex (at high content of Ce(IV)) and on decrease of coloring of methanyl yellow (at low content). The data of spectroscopy of diffuse reflectance specifies in prevalence of Ce(IV) with small admixture of Ce(III) in case of system $\text{CeO}_2\text{-(NaNO}_3\text{-KNO}_3)$ and Ce(III) with admixture of Ce(IV) in case of system $\text{CeF}_3\text{-(NaNO}_3\text{-KNO}_3)$. Because of influence of H_3PO_4 on oxidation degree of cerium in last system, definition of Ce(III) and Ce(IV) by chemical analysis was not carried out. As for system with CeO_2 , contents of Ce(IV) by method of the chemical analysis are established at level 8-16% масс., and they are higher at system heat treatment on air in comparison with heat treatment in an inert (He) medium. Some inconsistency in the results received by a method of spectroscopy of diffuse reflectance and the chemical analysis, which reason while up to the end is not established, is observed. The role of the superficial phenomena on border solid state – saline melt - gas in processes of dispersion of CeO_2 and CeF_3 is shown.

Keywords: cerium compounds, nitrate system, spectroscopy of diffuse reflectance, the chemical analysis.

REFERENCES

1. Delimarskiy Iu.K. *Elektrokhimiia ionnykh rasplavov* [Electrochemistry of ionic melts]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 248 p. (in Russian).
2. Delimarskiy Iu.K., Barchuk L.P. *Prikladnaia khimiia ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kiev, Naukova dumk, 1988. 192 p. (in Russian).
3. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Dvoynye sistemy s obshchim anionom: spravochnik* [Diagrams of melting of saline systems. Binary systems with common anion: directory] Eds. V.I. Posypayko, E.A. Alekseieva. Moscow, Metallurgiya., 1977, 304 p.
4. Volkov S.V., Maliovanyy S.M., Panov E.V. *Sintez v nitratnykh rasplavakh nanodispersnykh poroshkov slozhnykh oksidov titana i tsirkoniia* [Synthesis of nano-disperse powders of complex titanium and zirconium oxides in nitrate melts]. Zhurnal neorganicheskoy khimii – Journal of inorganic chemistry, 2002, vol. 47, no 11, pp. 1749- 1754. (in Russian).
5. Afanasiev P., Geantet C. *Synthesis of solid materials in molten nitrates* Coord. Chem. Reviews. 1998, vol. 178-180, pp. 1725-1752.
6. Zinchenko V.F., Tarasenko S.A., Nechiporenko A.V., Magunov I.R., Vitiukova E.O. *Srstrukturnye osobennosti kaltsievykh apatitov, sintezirovannykh v solevykh rasplavakh* [Structural peculiarities of Calcium apatites synthesized in saline melts]. Ukrainskiy khimicheskii zhurnal, 2009, vol. 75, no 8, pp.100-104. (in Russian).
7. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. *Osnovnost-kislotnost i rastvorimost fluoridov i oksidov metallov v solevykh rasplavakh* [Basicity–acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts] Elektrokhimiia.–Journal of Electrochemistry, 2012, vol. 48, no 10, pp. 1100-1104. (in Russian).
8. Ivanov V.K., Polezhaieva O.S., Tretiakov Iu.D. *Nanokristallicheskiy dioksid tseriia: sintez, strukturno-chuvstvitelnyie svoystva i perspektivnyie oblasti primeneniia* [Nano-crystalline cerium dioxide: synthesis structural-sensitive properties and perspective domains of application]. Russian Chemical Journal, 2009, vol. 53, no 2, pp.56- 67. (in Russian).
9. Borisov A.V., Shmyreva A.N., Maksimchuk N.V. *Nanokristallicheskie plionki oksida tseriia dlia bioluminescentnykh sistem.* [Nano-crystalline films of cerium oxide for bio-luminescent sensor systems] Nano-systems, nano-materials, nano-technologies, 2009, vol. 7, no 1, pp. 245-254. (in Russian).
10. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Ieremin O.G., Stoyanova I.V., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Spectroscopic research of interaction of CeF_3 and EuF_3 with $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ melt – Spektroskopicheskoie issledovaniie vzaimodeystviia CeF_3 i EuF_3 s rasplavom $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.* Ukrainskiy khimicheskii zhurnal, 2014, vol. 80, no 10, pp. 85-89. (in Russian).

11. Nechiporenko A.V., Zinchenko V.F., Dyshleva L.F., Stoyanova I.V., Doga P.G. *Spektroskopicheskoie issledovaniie vliianiia sredei na kharakter vzaimodeystviia CeF₃ i EuF₂ s rasplavom NaNO₃-KNO₃*. [Spectroscopic research of influence of medium on character of CeF₃ and EuF₂ interaction with NaNO₃-KNO₃ melt] *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 2015, vol. 81, no 5, pp. 31-35. (in Russian).
12. Stoyanova I.V., Stoianov A.O., Chivireva N.A., Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Antonovich V.P. *Identifikatsiia valentnykh form tseriia vo fluoridnykh materialakh metodom spektroskopii diffuznogo otrazheniia. Metody i obiekty khimicheskogo analiza* [Identification of valence forms of cerium in fluoride materials by the method of spectroscopy of diffuse reflectance]. *Methods and objects of the chemical analysis*, 2014, vol. 9, no 3, pp. 105-108. (in Russian).
13. Stoianov A.O., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Metody opredeleniia raznovalentnykh form tseriia i evropiia (Obzor)*. [Methods of definition of different-valence forms cerium and europium (Review)] *Metody i obiekty khimicheskogo analiza. Methods and objects of the chemical analysis*, 2013, vol. 8, no 3, pp. 104-118. (in Russian).
14. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Stoianov A.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Antonovich V.P. *Nekotoryie vozmozhnosti veshchestvennogo analiza funktsionalnykh materialov na osnove fluoridov redkozemelnykh elementov*. [Some opportunities of the substantial analysis of functional materials based on fluorides of rare-earth elements] *Metody i obiekty khimicheskogo analiza – Methods and objects of the chemical analysis*, 2011, vol. 6, no 3, pp. 149-158. (in Russian).
15. Dujardin C., Pedrini C., Garnier N., Belsky A.N., Lebbou K., Ko J.M., Fukuda T. *Spectroscopic properties of CeF₃ and LuF₃:Ce³⁺ thin films grown by molecular beam epitaxy*. *Optical Materials*. 2001, vol. 16, pp. 69-76.
16. Kortium G., Braun V., Gertsog G. *Printsipy i metodika izmereniia v spektroskopii diffuznogo otrazheniia*. [Principles and methodic of the measurements in spectroscopy of diffuse reflectance] *Achievements of physical sciences*, 1965, vol. 85, no 2, pp. 365-380. (in Russian).