

УДК 544.6/621.039.542.4

В. Ф. Зінченко, О. Г. Єршомін, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак, А. В. Бабенко
Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

СПЕКТРИ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ СИСТЕМИ $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$

Методом спектроскопії дифузного відбиття встановлено характер взаємодії у системах $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ та $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Виявлено вплив складу й попередньої твердофазної термообробки на характер взаємодії системи з розплавом NaCl-KCl . Показано зростання вмісту Eu(II) та зменшення вмісту Eu(III) завдяки реакціям окиснення-відновлення між компонентами систем як на стадії твердофазної реакції, так і при взаємодії з сольовим розплавом. Домінуюча роль йонів Eu^{2+} у сольовому плаві проявляється особливо чітко на спектрах дифузного відбиття наявністю інтенсивних смуг поглинання та від'ємного поглинання в УФ діапазоні. Незначний вміст йонів Eu^{3+} підтверджено методом спектроскопії дифузного відбиття у нерозчинному осаді сольового плаву за характерною смугою у діапазоні 1900–2200 нм. Обговорюється механізм окисно – відновних та обмінних реакцій між компонентами фторидної системи й хлоридним розплавом.

Ключові слова: спектроскопія дифузного відбиття, фториди Європію та Церію, окиснення-відновлення, сольові розчини-розплави

ВСТУП

Сольові розчини-розплави широко застосовують як середовища для проведення хімічних реакцій, синтезу матеріалів, включно нанодисперсні матеріали і т.ін. [1–3]. Система NaCl-KCl у цьому плані є однією з найбільш використовуваних сольових систем завдяки доступності її компонентів, низькій гігроскопічності та незначній здатності до гідролізу, а отже, низькому вмісту оксигенвмісних домішок у ній. Саме через це кількість публікацій, що стосуються досліджень сольових систем, пов'язані саме зі згаданою сольовою системою. Характерним для систем на основі NaCl-KCl є поєднання високої здатності до обмінних реакцій, властивої для NaCl , зі здатністю до комплексоутворення, характерною для KCl . Це має призводити до певної розчинності різних сполук (оксиди, фториди, карбонати, халькогеніди металів тощо) у розплавах еквімолярної системи зазначеного вище складу [4–7]. Нещодавно опубліковано роботи, що стосуються розчинності у сольовому розплаві фторидів лантанідів усього лантанідного ряду [8,9]. Важливим методом їх дослідження виявилася спектроскопія дифузного відбиття [9]. Очевидно, попередня термообробка систем у твердофазному стані певним чином впливає на здатність до обмінних реакцій із розплавом NaCl-KCl . Певну роль у зазначених процесах відіграють й умови термообробки, а також співвідношення компонентів.

Церій та Європій відносяться до лантанідів змінної валентності, оскільки, крім звичного ступеня окиснення +3, вони у своїх сполуках, зокрема, фторидах за певних умов виявляють також ступені окиснення +4 та +2, відповідно. Прояв того чи іншого ступеня окиснення залежить від аніонного оточення, й у випадку йонів F^- утворюються сполуки CeF_4 та EuF_2 [10]. Раніше методами РФА та спектроско-

пії дифузного відбиття нами виявлено окисно-відновну взаємодію у системі EuF_3-CeF_3 з утворенням складних фаз на основі EuF_2 [11]. Показано, що здатність до такої взаємодії суттєво зростає при підвищенні температури, що свідчить про ендотермічний характер процесів та нестабільність фаз. З плином часу відбувається їх деградація, зумовлена, переважно, їх взаємодією з вологою й киснем повітря [12]. З іншого боку, при дослідженні розчинності й кристалізації індивідуальних фторидів лантанідів, зокрема, CeF_3 та EuF_3 у сольовому розплаві $NaCl-KCl$ виявлено факт часткового відновлення EuF_3 з утворенням сполук $Eu(II)$ за умов інертного середовища (He) [8,9]. Підтвердженням цього слугують спектральні властивості застиглих плавів, а саме, інтенсивна синя люмінесценція завдяки 5d-4f електронним переходам у йонах Eu^{2+} . Аналогічне явище має місце при розчиненні у сольовому розплаві безпосередньо сполук $Eu(II)$, наприклад EuF_2 або $EuS(Se)$ [4,6]. Проведені нещодавно дослідження поведінки застиглих розчинів-розплавів складнофторидних систем еквімолярного складу, зокрема, EuF_3-CeF_3 [13] або SmF_3-CeF_3 [14] у розплаві $NaCl-KCl$ виявили певні особливості їхніх спектроскопічних властивостей, зокрема, більш виразний перебіг взаємодії систем, оброблених за високих температур у інертному середовищі, із хлоридним розплавом.

Проте, у попередніх роботах не з'ясовано вплив умов синтезу та складу системи на характер окисно-відновних процесів й, як результат, спектроскопічні властивості застиглих сольових розчинів-розплавів. Метою даного дослідження якраз і є виявлення такого роду особливостей у системі $CeF_3-EuF_3-NaCl-KCl$.

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Проведено синтез зразків системи CeF_3-EuF_3 із молярним співвідношенням 1:1 та 1:2 між CeF_3 та EuF_3 й масовим співвідношенням 1:9 між системами та сольовою системою твердофазовим способом. Для цього ретельно подрібнені порошки заздалегідь синтезованих фторидів у певному молярному співвідношенні змішували, пресували у таблетки і вміщували у пробірки з кварцового скла, які евакуювали, в свою чергу, вміщували у реактори, які заповнювали гелієм і герметизували. Вихідними препаратами слугували оксиди лантанідів високої чистоти. Церій (III) фторид (CeF_3) одержували з Церій діоксиду (CeO_2) марки ЦеО-Д (ОСТ 48-195-81) шляхом обробки фторидом амонію із додаванням H_2O_2 як відновника з наступним переплавленням у графітовому тиглі. Європій (III) фторид (EuF_3) одержано шляхом обробки оксиду Європію (III) марки ЕіО-Ж (ОСТ 48-199-81) концентрованою H_2F_2 кваліфікації х. ч. з наступним осушенням у вакуумі й високотемпературним прожарюванням у інертному середовищі (He).

Зразки системи CeF_3-EuF_3 прожарювали в інертному середовищі при 1100 °C протягом 4 год. у вертикальній печі, після чого виймали й охолоджували на повітрі. У раніше [11] проведеному експериментальному дослідженні методом РФА встановлено, що при високотемпературному (до 1100 °C) прожарюванні у інертному середовищі (He) або вакуумі відбуваються суттєві фазові зміни у зразку системи EuF_3-CeF_3 , а саме: вміст $\alpha-EuF_3$, як і CeF_3 суттєво зменшується майже до нуля, натомість виникають фази $\beta-EuF_3$ (гексагональна сингонія) та EuF_{2+x} (кубічна сингонія). Скоріш за усе, саме на базі фаз гексагональної сингонії (CeF_3 та $\beta-EuF_3$) й має утворюватися складний фторид $EuCeF_6$ (за аналогією з [10]). Після охолод-

ження зразки системи розтирали й змішували з плавом сольової системи NaCl-KCl еквімолярного складу у масовому співвідношенні спек або суміш: хлорид як 1:9. Суміші знову вміщували в пробірки з кварцового скла висотою 10 і діаметром близько 1 см, які, у свою чергу, вміщували у реактор з кварцового скла, евакуювали і заповнювали інертним газом (He) й далі – у вертикальну (шахтну) піч.

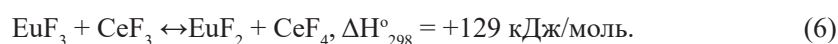
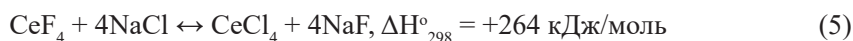
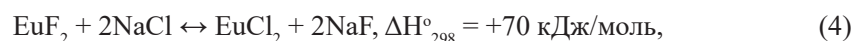
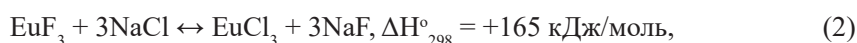
Термообробку зразків у сольовому розплаві проводили за температури 700 °C (тобто на 30 °C вище за температуру плавлення NaCl-KCl), за якої сольова частина перебуває у розплавленому стані й насичується фторидом металу протягом 2-х год. Потім піч вимикали, а після повного охолодження пробірки витягували з неї. У застиглих плавах у більшості випадків чітко видно межу поділу між донною частиною (нижня частина плаву, нерозчинний залишок) і верхньою частиною (верхня частина плаву, застиглий розчин – розплав) через значну різницю у густині речовин. У випадку зразка CeF₃-EuF₃ (2:1)-NaCl-KCl було взято також проміжну (середню) частину плаву на дослідження. Зразки сольових застиглих плавів є безбарвними із помітною (блакитною) люмінесценцією при прямому сонячному опроміненні.

Спектри дифузного відбиття (ДВ) розтертих спеків та плавів вимірювали за допомогою спектрофотометра Lambda-9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200–2500 нм як залежності:

$$F(R) = f(\lambda) = (1-R) \alpha / 2R = k / s, \quad (1)$$

де F(R) – функція Кубелки – Мунка, R – відносне відбиття, k, s – коефіцієнти поглинання й розсіювання, відповідно. Оцінку вмісту розчинної речовини проводили за методикою, що базується на термодинамічному розрахунку реакцій подвійного йонного обміну між фторидом лантаніду та сольовим розплавом за однією зі схем (2)-(5), наведених нижче. Попередня оцінка ΔH_{298}° зазначених реакцій свідчить про їх ендотермічний характер ($\Delta H_{298}^{\circ} > 0$).

Розгляд схем (4) і (5) впливає з первинної взаємодії реакцій окиснення – відновлення (6) між EuF₃ та CeF₃ [11]. Реакцією, що сприяє такій взаємодії, є комплексоутворення між EuF₂ та CeF₄ (7). Приблизна термодинамічна оцінка зазначеної вище реакції вказує на значення $\Delta H_{298}^{\circ} \approx -50$ кДж/моль, що зменшує значення ΔH_{298}° реакції (6) лише до +79 кДж/моль.



Реакцією, що сприяє такій взаємодії CeF₃ та EuF₂, є така:



РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз одержаних у роботі спектрів дифузного відбиття досліджуваної системи підтверджує в цілому передбачений характер взаємодії між усіма її компонентами. Спочатку розглянемо, як змінюються спектри ДВ залежно від умов експерименту в УФ діапазоні спектру. Як відомо [10], EuF_3 не містить будь-яких смуг поглинання у зазначеному діапазоні, а CeF_3 містить смуги незначної інтенсивності з максимумом при довжині хвилі ~ 350 нм завдяки 5d-4f електронним переходам у йоні Ce^{3+} . При довжинах хвиль нижче за 300 нм у спектрі з'являється характерна смуга з від'ємним поглинанням, очевидно, зумовленим люмінесценцією Ce^{3+} в УФ діапазоні. Саме такий вигляд має спектр ДВ механічної суміші CeF_3-EuF_3 (рис. 1а, крива 1; табл. 1) в УФ діапазоні спектру.

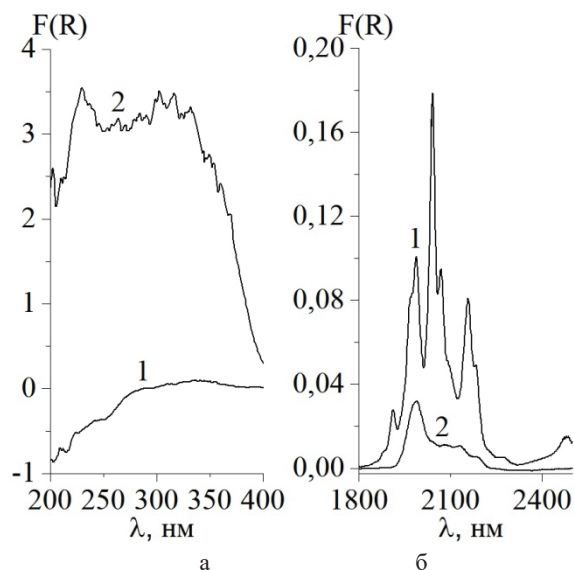


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття системи CeF_3-EuF_3 (1:1) в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – механічна суміш, 2 – спечений при 800 °С зразок

Fig. 1. Diffuse reflection spectra of the CeF_3-EuF_3 system (1: 1) in the UV (a) and IR (b) spectral ranges: 1 – mechanical mixture, 2 – sample sintered at 800 °C

У той же час, при термообробці EuF_3 у сольовому розплаві вигляд спектру ДВ в УФ діапазоні кардинально змінюється, а саме, з'являються глибокі ($F(R) \sim 3,0$) смуги від'ємного поглинання, зумовлені вельми інтенсивною 5d-4f люмінесценцією $Eu(II)$ (табл. 1).

При цьому глибина смуг від'ємного поглинання верхньої частини плаву є значно більшою порівняно з такою для нижньої (нерозчинний осад) частини. Отже, зміни складу у розчині-розплаві є суттєвішими, ніж для нерозчинного осаду, які до того ж зумовлені просочуванням нижньої частини сольовим розчином-розплавом.

Таблиця 1

Положення й інтенсивність піків смуги поглинання зразків системи
CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl в УФ діапазоні спектру

Table 1

The position and intensity of the peaks of the absorption band samples of the CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl system in the UV range of spectrum

№ з/п	Склад зразку	λ, нм / F(R), в.о.
1.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, механічна суміш)	250/-0,37 345/0,09
2.	EuF ₃ -NaCl-KCl верхня частина плаву*	245/-2,48 345/-3,12
	EuF ₃ -NaCl-KCl нижня частина плаву *	260/-1,12 345/-1,08
3.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, механічна суміш)-NaCl-KCl верхня частина плаву	219/0,14 232/0,12 245/0,08
	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, механічна суміш)-NaCl-KCl нижня частина плаву	220/0,17 226/0,14 245/0,09
4.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 800 °C)	230/3,52 270/3,20 290/3,24 310/3,48 320/3,47 335/3,32
5.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 1100 °C)**	230/3,40 320/0,82 360/1,32
6.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, верхня частина плаву**	260/-5,07 340/-4,56 270/-3,72 340/-2,88
	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, нижня частина плаву**	225/3,36 315/3,9 350/4,98 370/4,56
7.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, верхня частина плаву	240/-0,93 270/-0,45 340/-2,67
	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, середня частина плаву	240/-1,2 260/-0,57 275/-0,63 340/-3,00
	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, нижня частина плаву	240/-0,60 260/-0,24 340/-1,92 350/-1,8
8.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)	219/0,31 318/0,39 375/0,37 385/0,45
9.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, середня частина плаву	220/0,41 319/0,64 363/0,42 384/0,43
	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, нижня частина плаву	219/0,40 279/-0,19 320/0 390/0,61
Примітка: * – за даними [8], ** – [13]		

Суттєві зміни у спектрі ДВ в УФ діапазоні мають місце при обробці механічної суміші CeF_3-EuF_3 у сольовому розплаві $NaCl-KCl$ (рис. 2, табл. 1).

Спектр ДВ набуває дещо дивного вигляду: поряд з незначним «проваллям» поблизу 350 нм, в області значень 220–270 нм з'являється смуга, що складається з 3-х піків поглинання, причому, їхня інтенсивність є доволі близькою для верхньої й нижньої частин плаву (дещо вища для останньої).

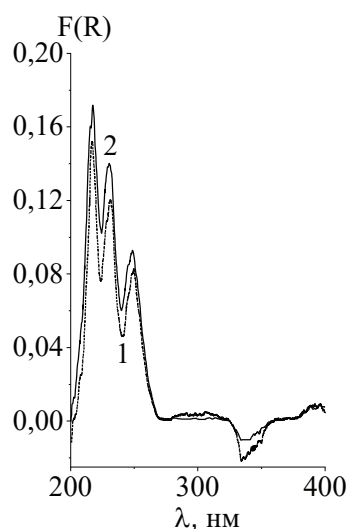
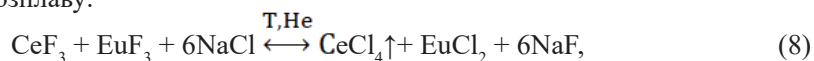


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття системи CeF_3-EuF_3 (1:1, механічна суміш)- $NaCl-KCl$ в УФ діапазоні спектру: 1 – верхня частина, 2 – нижня частина плаву

Fig. 2. Diffuse reflection spectra of the CeF_3-EuF_3 system (1: 1, mechanical mixture) - $NaCl-KCl$ in the UV range of the spectrum: 1 – upper part, 2 – lower part of the melt

Це має свідчити на користь подібності обох частин – розчину-розплаву та нерозчинного осаду. Звідси випливає, що осаду взагалі не виникає, тобто застиглий плав є майже гомогенним. Поясненням цього феномена можуть бути особливості перебігу реакції суміші CeF_3-EuF_3 з розплавом $NaCl-KCl$, яка відбувається за наступною можливою схемою, за якою сполуки Церію значною мірою видаляються зі сольового розплаву:



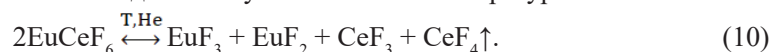
При застиганні розплаву йде зворотна реакція за схемою:



Через достатньо високу розчинність EuF_2 у сольовому розплаві [4], він має випадати в осад лише при цілковитій кристалізації сольового розплаву. Оскільки вміст EuF_2 у розчині-розплаві (верхня частина плаву) й у нижній частині є прак-

тично однаковими, їхні спектри ДВ в УФ та й у інших діапазонах спектру мають бути дуже схожими один до одного, що й спостерігається насправді.

Спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні прожарених зразків (спеків) системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (температури прожарювання 800 та 1100 °С) є досить схожими один до одного (рис. 1, крива 2). Вони являють собою широкі смуги з максимумами біля 230 та 310–340 нм. Їхній вигляд свідчить про наявність у зразках різновалентних станів Ce(III, IV) та Eu(II, III) , завдяки чому реалізується перенесення зарядів між зазначеними станами. Слід зазначити, що інтенсивність смуг у «низькотемпературного» зразка є дещо вищою порівняно з «високотемпературним» зразком; цей факт є непрямим свідченням більшої різноманітності валентних станів, тобто, наявності Ce(IV) та Eu(II) у першому з випадків. Це можна пояснити частковим розкладанням утвореної складної сполуки за високої температури за схемою:



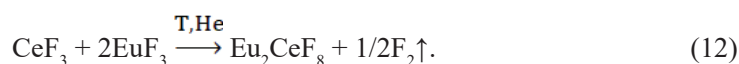
Витримування «високотемпературного» спеченого зразка у розплаві NaCl-KCl призводить до кардинальної зміни спектрів ДВ в УФ діапазоні спектру, який набуває характеру, притаманного такому для розглянутої вище системи $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ [8]. Дійсно, на ньому виникають дві широкі смуги, «занурені» в область від'ємних значень $F(R)$ з максимумами при довжинах хвиль 250 та 350 нм, причому співвідношення їхніх «глибин» є зворотним відносно такого для згаданої вище системи. «Глибина» піків, очевидно викликаних проявом люмінесценції в УФ діапазоні, для застиглого розчину-розплаву є суттєво вищою як порівняно з такою для нерозчинного осаду (нижня частина плаву), так і відносно спектрів ДВ системи $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Це свідчить про дещо більший вміст йонів Eu^{2+} у плаві системи ($\text{CeF}_3\text{-EuF}_3, 1:1$)- NaCl-KCl порівняно з попередньою системою. Наявність нерозчинного залишку, поряд із застиглим розчином-розплавом, на відміну від плаву без попереднього спікання системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (механічна суміш), у даному разі свідчить про неповний перебіг реакції розчинення спеку у сольовому розплаві:



Цей факт підтверджує суттєву термічну міцність складної сполуки за відносно невеликої температури розплаву.

При зміні співвідношення між компонентами системи до $\text{CeF}_3\text{:EuF}_3=1:2$ після прожарювання суттєво змінюється характер спектру ДВ в УФ діапазоні (рис. 3а, табл. 1); хоча він зберігається у вигляді широкої смуги з виразним максимумом при 220 нм та серією піків у діапазоні 260–380 нм (максимуми $F(R)$ біля 5,0), співвідношення між ними суттєво відрізняється від таких для спечених зразків зі співвідношенням 1:1.

Помітно вищі значення $F(R)$ у даному зразку можуть свідчити про підвищений вміст у ньому Eu(II) та Ce(IV) . Можливою схемою взаємодії між компонентами при спіканні може бути наступна:



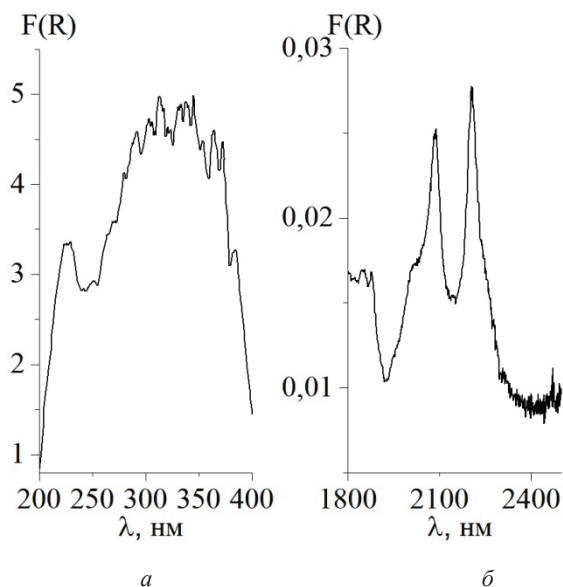


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття зразка системи CeF_3-EuF_3 (1:2, спечений при 1100 °C) в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру

Fig. 3. Diffuse reflection spectra of a sample of the CeF_3-EuF_3 system (1: 2, sintered at 1100 °C) in UV (a) and IR (b) spectral ranges

Спектри ДВ плавів системи $CeF_3-EuF_3(1:2)-NaCl-KCl$ без попереднього високотемпературного прожарювання мають вигляд, суттєво відмінний від такого при співвідношенні 1:1. Вони містять виразні «від’ємні» смуги, що може свідчити про можливість прояву високоінтенсивної люмінесценції саме в УФ діапазоні спектру.

Характер спектрів ДВ системи $CeF_3-EuF_3(1:2, \text{спек}, 1100\text{ }^\circ\text{C})-NaCl-KCl$ суттєво змінюється після її термообробки у сольовому розплаві. Вони мають вигляд, мало схожий на такі для системи зі співвідношенням 1:1. На них виразно проступають два піки в області 220 та 385 нм, що, скоріш за усе, відповідають 5d-4f електронним переходам у $Eu(II)$. Дуже виразною є також смуга поглинання з максимумом при 320 нм – для верхньої й середньої частин, що, можливо, відповідає 5d-4f електронним переходам у $Ce(III)$; натомість у спектрі ДВ в УФ діапазоні нижньої частин плаву наявний виразний мінімум у від’ємній області значень $F(R)$, що, скоріш за усе, зумовлено люмінесценцією йонів Ce^{3+} , вміст яких у нерозчинному осаді є переважним. Отже, схему процесів розчинення спеку системи CeF_3-EuF_3 зі співвідношенням компонентів 1:2 можна записати наступним чином:



Водночас про перебіг реакцій у системі $CeF_3-EuF_3-NaCl-KCl$ можна судити за характером зміни спектрів ДВ у ближньому ІЧ діапазоні спектру, у якому проявляється поглинання $Eu(III)$ завдяки 4f-4f електронним переходам. Положення та інтенсивність піків у смузі поглинання $Eu(III)$ представлено в табл. 2, а форму

самих смуг – на рис. 1–5; піки з максимальною інтенсивністю у табл. 2 подано напівжирним шрифтом.

Як впливає з рис. 2б, смуга 4f-4f поглинання Eu(III) у механічній суміші CeF₃-EuF₃ 1:1 за співвідношенням піків цілком відповідає такому для чистого EuF₃, у тому числі за положенням найвищого за інтенсивністю піка при 2040 нм.

Таблиця 2

Положення та інтенсивність піків смуги поглинання зразків системи CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl в ІЧ діапазоні спектру

Table 2

The position and intensity of the peaks of the absorption band samples of the CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl system in the IR range of a spectrum

№ з/п	Склад зразку	λ, нм / F(R)
1.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, механічна суміш)	1910/0,026 1990/0,10 2040/0,18 2075/0,095 2160/0,08
2.	EuF ₃ -NaCl-KCl, нижня частина плаву*	1910/0,016 1990/0,05 2050/0,082 2080/0,05 2100/0,028**
3.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, механічна суміш)-NaCl-KCl	Смуга в ІЧ діапазоні спектру відсутня
4.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 800 °C)	2000/0,032 2090/0,011 2130/0,010 2190/0,005
5.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 1100 °C)**	2000/0,060 2190/0,038 2200/0,033
6.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, нижня частина плаву**	1880/0,006 1995/0,025 2140/0,010 2200/0,007
7.	а) CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, верхня частина плаву	1870/0,0002 1950/0,003 1990/0,003
	б) CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, середня частина плаву	1850/0,0002 1870/0,0002 1960/0,007 2140/0,001
	в) CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, нижня частина плаву	1990/0,026 2140/0,008
8.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)	1850/0,017 1880/0,017 2030/0,018 2090/0,025 2200/0,028
9.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, середня частина плаву	1850/0,006 1890/0,006 1980/0,006 2090/0,005 2220/0,009
	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, нижня частина плаву	1890/0,004 1980/0,006 2100/0,011 2210/0,012
Примітка: * – за даними [8], ** – [13]. Напівжирним шрифтом позначено піки найвищої інтенсивності		

У той же час, його інтенсивність є суттєво нижчою, ніж мала би бути, виходячи зі співвідношення між компонентами суміші (1:1). Можливою причиною є про-світлювальна дія частинок CeF₃, що не поглинає, сорбованих на поверхні часток EuF₃.

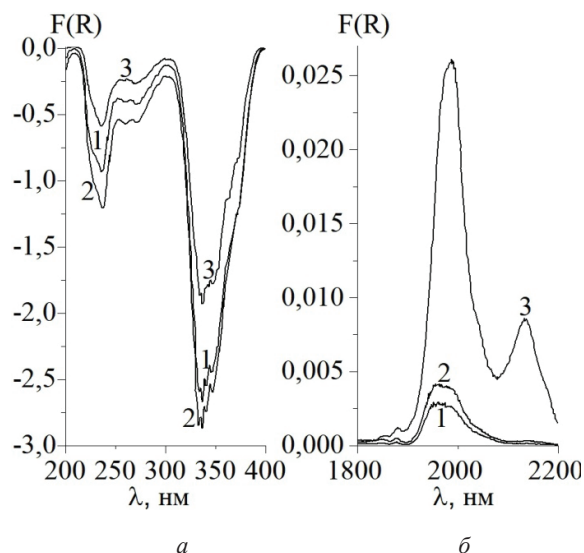


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття плаву системи CeF_3-EuF_3 (1:2, механічна суміш)- $NaCl-KCl$ в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – верхня частина плаву, 2 – середня частина плаву, 3 – нижня частина плаву.

Fig. 4. Diffuse reflection spectra of the CeF_3-EuF_3 (1: 2, mechanical mixture)- $NaCl-KCl$ system in the UV (a) and IR (b) spectral ranges: 1 – upper part, 2 – middle part, 3 – lower part of the melt.

Аналогічний характер має спектр ДВ нижньої частини плаву $EuF_3-NaCl-KCl$ [8] з тією різницею, що інтенсивність піків характерної для $Eu(III)$ смуги поглинання є суттєво (~ у 2 рази) нижчою, що є зрозумілим через наявність значної кількості сольової фази. Натомість спектр ДВ верхньої частини сольового плаву зовсім не містить смуг поглинання в ІЧ діапазоні спектру (табл. 2). Те ж має місце для обох частин плаву CeF_3-EuF_3 (механічна суміш 1:1)- $NaCl-KCl$, що свідчить також про гомогенність системи.

Зовсім інша картина спостерігається у випадку спектів системи CeF_3-EuF_3 (1:1), що пройшли прожарювання при 800 (рис. 2б) та 1100 °С [13]. У спектрі ДВ першого зі зразків смуга поглинання $Eu(III)$ має значно нижчу інтенсивність, меншу кількість піків, а найвищу інтенсивність має пік при довжині хвилі 2000 нм.

У той же час, спектр ДВ спеку (1100 °С) містить ще меншу кількість піків при суттєво вищій їх інтенсивності, при тому, що положення найбільш інтенсивного піка не змінюється. Форма смуги та співвідношення інтенсивностей піків в ній, можливо, свідчать про зміну кристалічної структури сполук $Eu(III)$ при високо-температурній обробці, скоріш за все, з ромбічної на гексагональну (для EuF_3). Спектри ДВ системи CeF_3-EuF_3 (1:1, спек) в ІЧ діапазоні після обробки у розплаві $NaCl-KCl$ не змінюються принципово, спостерігається лише значне зменшення (у 2–3 рази) їхньої інтенсивності (це стосується тільки нижньої частини плаву, оскільки у спектрах ДВ верхньої частини плаву смуг поглинання $Eu(III)$ взагалі не

виявлено). Очевидно, причиною є розведення сольовим розплавом, а також часткове відновлення Eu(III) до Eu(II). Через високу температуру обробки у сольовому розплаві залишки EuF_3 , очевидно зберігають притаманну спекові гексагональну модифікацію.

Вище було зазначено, що співвідношення між CeF_3 та EuF_3 суттєво позначається на характері спектрів ДВ в ІЧ діапазоні. Інтенсивність смуг у спектрах ДВ системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3(1:2, \text{ механічна суміш})\text{-NaCl-KCl}$ є суттєво нижчою, ніж у аналогічній системі зі співвідношенням компонентів 1:1, хоча їх положення не зазначає суттєвих змін (рис. 4б, табл. 2). Ще помітнішим є ефект обробки у сольовому розплаві спеченого зразка цього ж складу (рис. 5б, табл. 2) на інтенсивності смуг ДВ. Очевидно, якщо судити з інтенсивності смуг поглинання, вміст Eu(II) й, можливо, Ce(IV) помітно зростає (а, значить, вміст Eu(III) й, можливо, Ce(III) натомість знижується) при зміні співвідношення $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ від 1:1 до 1:2 й при обробці у сольовому розплаві. Це може бути пояснено як більшою стабільністю другої з систем, так і характером структурних змін у системах при підвищенні температури та наступному охолодженні.

Дійсно, в ІЧ діапазоні на спектрі ДВ чітко проявляється смуга поглинання завдяки 4f-4f електронним переходам у сполуках Eu(III), що містить 2 чітко розділені піки при 2100 та 2200 нм (рис. 5б, табл. 2).

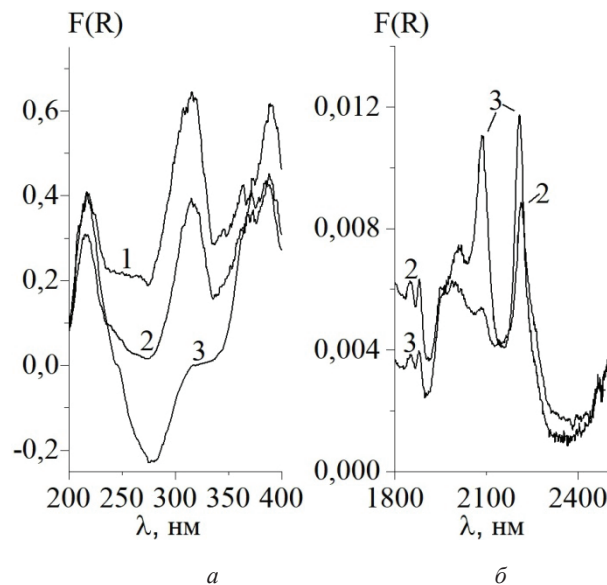


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття плаву системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, спечений при 1100 °C)-NaCl-KCl в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – верхня частина плаву, 2 – середня частина плаву, 3 – нижня частина плаву.

Fig. 5. Diffuse spectra of melting of the $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ system (1: 2, sintered at 1100 °C) -NaCl-KCl in the UV (a) and IR (b) spectral ranges: 1 – upper part of the melt, 2- middle part of the melt, 3 – the lower part of the melt.

Вони, судячи з усього, не є накладанням піків поглинання сполук $Eu(III)$ ромбічної та гексагональної або тетрагональної структур; скоріш за усе, зазначена смуга поглинання відповідає якійсь новій, наприклад, ромбоєдричній структурі. Слід зауважити, що за своєю інтенсивністю ця смуга значно (більш ніж у 2 рази) поступається аналогічній смузі поглинання у спектрі ДВ спеку системи CeF_3-EuF_3 (1:1, 1100 °C) і є близькою до такої для низькотемпературного (800 °C) спеку того ж складу. Цей факт є додатковим свідченням на користь більшого вмісту $Eu(II)$ (та, можливо, $Ce(IV)$) у спеку складу 1:2 порівняно зі спеком складу 1:1, а, отже, більшої термічної стабільності сполуки зазначеного вище складу Eu_2CeF_8 . Причину цього явища наразі не з'ясовано.

Термообробка у сольовому розплаві $NaCl-KCl$ спеку складу CeF_3-EuF_3 (1:2, 1100 °C) майже не позначається на формі смуги поглинання у спектрі ДВ нижньої частини плаву і водночас суттєво впливає на інтенсивність (знижує) піків поглинання (рис. 5б, табл. 2). Це є свідченням дії як фактора розведення сольовим розплавом, так і подальшого зростання вмісту сполук $Eu(II)$ і зменшення вмісту $Eu(III)$ у плаві. Середня (проміжна) частина плаву відрізняється наявністю лише одного піку у смузі поглинання спектру ДВ та ще нижчою інтенсивністю. Це не є дивним з огляду на ефект подальшого розведення сольовим розплавом. Верхня частина плаву не містить жодних слідів смуги поглинання у спектрі ДВ, отже й відповідних сполук $Eu(III)$.

ВИСНОВКИ

1. Методом спектроскопії дифузного відбиття в УФ діапазоні спектру системи $CeF_3-EuF_3-NaCl-KCl$ виявлено наявність, крім $Eu(III)$ та $Ce(III)$, також валентних форм $Eu(II)$ та у незначній кількості $Ce(IV)$. Вони є результатом виразної окисно-відновної взаємодії між компонентами системи, а їхній вміст залежить від кількісного співвідношення компонентів, попередньої термообробки та місцезнаходження проби (застиглий розчин-розплав або нерозчинний залишок).

2. Вміст йонів Eu^{3+} дослідженій системі якісно встановлено за інтенсивністю смуг дифузного відбиття у ближньому ІЧ діапазоні (1900–2200 нм) спектру завдяки 4f-4f електронним переходам, він виявився вельми чутливим до складу системи та способу її термообробки. Спостерігається суттєве зниження інтенсивності смуг спектру ДВ у ближньому ІЧ діапазоні при зростанні співвідношення $CeF_3:EuF_3$ від 1:1 до 1:2.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Беляев И.Н., Лупейко Т.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б.* Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов. В: Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наукова думка. – 1987, Вып. 2. – С. 1–12.
2. *Волков С.В., Малёваный С.М., Панов Э.В.* Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония. // Журн. неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1749–1754.
3. *Komarneni S., Ravella R., Park M.* Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol. 15. – P. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.

4. *Тарасенко С. О., Зінченко В. Ф., Тімухін С. В., Жихарева С. О., Ковалевська І. П.* Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl // *Укр. хім. журн.* – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71–74.
5. *Зінченко В. Ф., Тімухін Е. В., Павлінчук 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. 1100–1104.
6. *Зінченко В. Ф., Павлінчук С. А., Мешкова С. Б., Топилова З. М.* Синтез и люминесценция структур EuX (X – S, Se) в солевых системах // *Расплавы.* – 2013. – № 6. – С. 35–41.
7. *Зінченко В. Ф., Нечипоренко А. В., Еремін О. Г., Тімухін Е. В., Мешкова С. Б., Стоянов А. О., Дога П. Г., Дышлева Л. Ф.* Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства // *Нанотехника.* – 2014. – № 3. – С. 48–53.
8. *Зінченко В. Ф., Вольчак Г. В., Єрьомін О. Г., Стоянова І. В., Чівірева Н. О., Кулешов С. В., Дога П. Г.* Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF₃ та EuF₃ у застиглому плаві NaCl-KCl // *Поверхность.* – 2019. – № 11(26). – С. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394>.
9. *Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Вольчак Г. В., Стоянова І. В.* Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF₃ (Ln - La⁺Lu) // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна* – 2020. – № 61, Ч. 2. – С. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
10. *Brown D.* Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides. London-New York-Sydney: A. Willey-Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969. – 272 p.
11. *Zinchenko V., Eryomin O., Efyushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N.* Crystal structure and optical properties of the systems LnF₃-CeF₃ (Ln - Sm, Eu, Yb) and EuF₃-TbF₃ // *Moldavian J. Phys. Sciences.* – 2005. – Vol. 4, N1. – P. 45–48.
12. *Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Кошкіна Л. Ф., Нечипоренко Г. В., Стоянова І. В., Дога П. Г.* Вивчення деградації наноструктур у сольовому плаві EuF₂-NaCl-KCl спектроскопічними методами // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2018. – Т. 23, № 1 (65). – С. 16–26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124545](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124545)
13. *Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Антонович В. П., Чівірева Н. О., Стоянова І. В., Вольчак Г. В., Дога П. Г.* Спектроскопічні властивості плавів системи EuF₃-CeF₃-NaCl-KCl // *Укр. хім. журн.* – 2020. – Т. 86, № 10. – С. 120–128. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.10.2020.120-128>.
14. *Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Стоянова І. В., Вольчак Г. В., Чівірева Н. О., Дога П. Г., Стамікосто О. В.* Спектроскопічне дослідження сольових плавів системи SmF₃-CeF₃-NaCl-KCl // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2021. – Т. 26, № 5(77). – С. 26–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226135)

Стаття надійшла до редакції 09.06.2022

V. F. Zinchenko, O. G. Ierimion, I. V. Stoyanova, G. V. Volchak, A. V. Babenko

O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorf'ska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

DIFFUSE REFLECTION SPECTRA OF FROZEN SALT MELTS OF THE CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl SYSTEMS

The nature of the interaction was determined by the method of diffuse reflection (DR) spectroscopy and conclusions were made about the possible composition of the reaction products in the CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl system. As a result of high-temperature (800 and 1100 °C) heat treatment of a mixture of CeF₃ with EuF₃ in the ratios 1: 1 and 1: 2, a significant change in the nature of the spectral curves of DR in UV and near IR-spectral ranges is observed. In the first of them, intense absorption was found in the entire spectral range, and more pronounced at higher EuF₃ content. On the other hand, significant deformation and a sharp decrease in the intensity of the absorption band are observed on the spectral curves of the DR in the near IR range of the spectrum. The DR spectra of sintered samples in the UV range indicate the emergence of various valent states of Ce (III, IV) and Eu (II, III) with a predominance of Ce⁴⁺ and Eu²⁺ ions compared to Ce³⁺ and Eu³⁺. The decrease in the absorption intensity of Eu³⁺ ions due to 4f-4f electronic transitions in the near-IR spectra is a direct confirmation of the oxidation-reduction processes occurring in the solid state system. These

processes become even more pronounced when processing samples of systems in $NaCl$ - KCl melt, even without pre-sintering. Thus, in the sample, which is a mechanical mixture of CeF_3 - EuF_3 after treatment in the salt melt, the absorption in the near IR range on the DR spectra either disappears altogether (ratio 1: 1), or is a slight residue of F(R) at about 10^{-3} a.u.). The spectra of DR in the UV range also change dramatically, indicating a predominant content of Eu (II) compared to Eu (III). A similar effect on the nature of the DR spectrum is exerted by the processing of pre-sintered samples in the salt melt, namely, there is a change in the nature of the DR spectral curves both in the UV and in the near IR ranges of the spectrum. This indicates the deepening of the oxidation-reduction processes in the samples of the CeF_3 - EuF_3 - $NaCl$ - KCl system with the participation of the salt melt. The increase in the ratio of CeF_3 - EuF_3 from 1: 1 to 1: 2 contributes to above mentioned processes.

Keywords: diffuse reflection spectroscopy, fluorides of Europium and Cerium, oxidation-reduction, salt melts.

REFERENCES

1. Beliaiev Y.N., Lupeyko T.H., Nalbandian V.Y., Nalbandian V.B. *Solevyie rasplavy v khimii i technologii slozhnykh oksidov. II. Solevyie rasplavy kak sredi dlia sinteza polikristalicheskikh slozhnykh oksidov* [Saline melts in chemistry and technology of complex oxides II. Saline melts as media for synthesis of polycrystalline complex oxides. In: Ionnye rasplavy s tviordyie elektrolity]. Kiev, Naukova dumka, 1987, no 2, pp. 1–12. (in Russian).
2. Volkov S.V., Malyovanyi S.M., Panov E.V. *Sintez v nitratnykh rasplavakh nanodispersnykh slozhnykh oksidov titana i tsirkoniia* [Synthesis of nanosized powders of Titanium and Zirconium mixed oxides from nitrate melts]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2002, vol. 47, no 11, pp. 1749–1754 (in Russian).
3. Komarneni S., Ravella R., Park M. *Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity*. *J. Mater. Chem*, 2005, vol. 15, pp. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.
4. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ye.V., Zhykharieva Ye.O., Kovalevska I.P. *Vzaemodiia ta rozchynnicti stroydiv metaliv u soliovomu roztopi NaCl-KCl* [Interaction and solubility of fluorides of metals in saline melt $NaCl$ - KCl]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2008, vol. 74, no 2, pp. 71–74. (in Ukrainian).
5. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaia L.V. *Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts*. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no 10, pp. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
6. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z.M. *Sintez i luminestsentsiia struktur EuX ($X - S, Se$) v solevykh sistemakh* [Synthesis and luminescence of EuX ($X - S, Se$) structures in saline systems]. *Rasplavy*, 2013, no 6, pp. 35–41. (in Russian).
7. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Ieriomin O.G., Timukhin Ie.V., Meshkova S.B., Stoianov A.O., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Nanostructure fluoridov evropiia v solevykh sistemakh: sintez i spectralnyie svoystva* [Nanostructures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties]. *Nanotekhnika*, 2014, no 3, pp. 48–53. (in Russian).
8. Zinchenko V.F., Volchak G.V., Ieriomin O.G., Stoianova I.V., Chivireva N.O., Kuleshov S.V., Doga P.G. *Spectralni vlastivosti ultradispersnykh system LaF_3 ta EuF_3 u zastyglomy plavi $NaCl$ - KCl* [Spectral properties of ultra nano-dispersed systems LaF_3 and EuF_3 in frozen melt $NaCl$ - KCl] *Poverkhnost*, 2019, vol. 26, no 11, pp. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394> (in Ukrainian).
9. Zinchenko V.F., Ieriomin O.G., Volchak G.V., Stoianova I.V. *Spektroskopichne doslidzhennia zastyglykh soliovnykh plaviv system $NaCl$ - KCl - LnF_3 ($Ln-La^{2+}Lu$)* [Spectroscopic investigation of frozen saline melts of the systems $NaCl$ - KCl - LnF_3 ($Ln-La^{2+}Lu$)]. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii khimichna*, 2020, no 61, part 2, pp. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. (in Ukrainian).
10. Brown D. *Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides*. London-New York-Sydney, A. Willey-Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969, 272 p.
11. Zinchenko V., Eryomin O., Efrushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N. *Crystal structure and optical properties of the systems LnF_3 - CeF_3 ($Ln - Sm, Eu, Yb$) and EuF_3 - TbF_3* // *Moldavian J. Phys. Sci.*, 2005, vol. 4, no 1, pp. 45–48.

12. Zinchenko V.F., Ieryomin O.G., Koshkina L.F., Nechyporenko G.V., Stoyanova I.V., Doga P.G. *Výychennia degradatsii nanostruktur u soliovomu plavi $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ speltroskopichnymy metodamy* [Study of degradation of the nano-structures in the saline melt $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ by spectroscopic methods] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 1(65), pp. 16–26. (in Ukrainian).
13. Zinchenko V.F., Ieryomin O.G., Antonovych V.P., Chivireva N.O., Stoyanova I.V., Volchak G.V., Doga P.G. *Spectroscopichni vlastivosti plaviv system $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$* [Spectroscopic properties of salt melts of the system $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$] *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2020, vol. 86, no 10, pp. 120–128. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.10.2020.120-128>. (in Ukrainian).
14. Zinchenko V.F., Ieryomin O.G., Stoyanova I.V., Volchak G.V., Chivireva N.O., Doga P.G., Stamikosto O.V. *S pektroskopichne doslidzhennya soliovykh plaviv systemy $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$* [Spectroscopic properties of salt melts of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2021, vol. 26, no 5(77), pp. 26–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226135). (in Ukrainian).