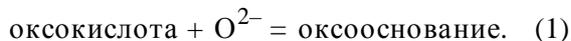


А.В.Нечипоренко, В.Ф.Зинченко, Л.Ф.Дышлева, И.В.Стойнова, П.Г.Дога

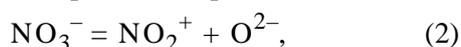
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CeF_3 И EuF_2 С РАСПЛАВОМ $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$

Методами электронной спектроскопии диффузного отражения, инфракрасной и люминесцентной спектроскопии изучен состав продуктов взаимодействия CeF_3 и EuF_2 с расплавом $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при 350 °С в инертной (He) и воздушной средах. Установлен факт окисления фторидов церия (III) и европия (II) до CeO_2 и оксофторида европия (III) соответственно. Предполагается возможность формирования продуктов реакции в ультрадисперсной форме.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из наиболее современных методов получения функциональных материалов, в основном оксидов, является синтез при высоких температурах в солевых расплавах или при их непосредственном участии [1, 2]. Естественно, свойства таких материалов напрямую зависят и от строения и физико-химических параметров расплава, и от процессов, протекающих при изменении состава и температуры. Солевые расплавы, обладая широким температурным диапазоном жидкого состояния, позволяют осуществлять технологические, химические и электрохимические процессы, недоступные для других растворителей. Одними из наиболее перспективных солевых систем как сред для синтеза являются нитратные; в частности, расплавы системы $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$, обладающей минимумом температуры плавления при составе 47:53 % мол. [3], достаточно широко используются в качестве реакционных сред для синтеза ультрадисперсных материалов, в основном, оксидов металлов [4]. Теоретической основой синтеза в нитратных расплавах является протекание кислотно-основных реакций по механизму Люкса–Флуда [5], связанное со смещением равновесия в системах:



Ионы кислорода в расплавах нитратов образуются за счет протекания реакций по схеме:



причем катионы нитрония (NO_2^+) неустойчивы из-за прохождения реакции:



Принципиальное значение при этом имеет ос-

новность расплава, характеризуемая концентрацией ионов кислорода $p\text{O}^{2-} = -\lg[\text{O}^{2-}]$.

Реакционная способность нитратов определяется их относительно низкой термической устойчивостью. Разложение большинства нитратов на воздухе начинается при температурах выше 350–400 °С, что создает условия для окисления растворенных в нитратных расплавах веществ с формированием ультрадисперсных (порой — нанодисперсных) частиц. Особый интерес представляют процессы окисления соединений Ce(III) и Eu(II) в нитратных расплавах в связи с возможностью получения из них нанодисперсных оксидов церия (IV) и европия (III), особенно первого из них. Дело в том, что в последние годы нанокристаллический CeO_2 интенсивно исследуют в связи с перспективами практического применения как биоактивного материала [6, 7]. Следует отметить, что вопросы растворимости фторидов металлов в хлоридных и нитратных расплавах ранее рассмотрены с позиций разработанной нами концепции [8]. Предварительная оценка гипотетической растворимости CeF_3 и EuF_2 в расплаве $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ дает значения, соответственно, порядка 0.1–0.2 и 1.0–2.0 % мол. при 350 °С, то есть при температуре несколько ниже температуры разложения наименее устойчивого компонента, NaNO_3 (380 °С). Очевидно, NaNO_3 , аналогично NaCl в системе NaCl—KCl , будет играть основную роль в процессах растворения и окисления растворенных веществ.

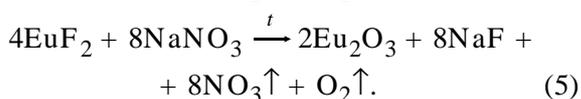
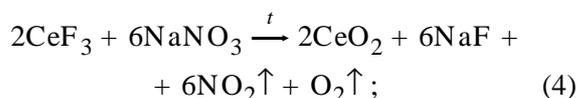
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходного вещества для получения CeF_3 был взят церий диоксид (CeO_2) марки ЦеО-Д (ОСТ 48-195-81). Перевод церия диоксида в водорастворимый трихлорид осуществляли его длите-

льным кипячением в хлороводородной кислоте с постоянным добавлением пероксида водорода. На второй стадии к раствору CeCl_3 добавляли H_2F_2 . Полученный осадок отфильтровывали, промывали, высушивали в вакууме и прокачивали в инертной среде (He).

Европий (II) фторид (EuF_2) получали твердофазным синтезом — восстановлением EuF_3 с помощью Si в среде гелия [9]. В свою очередь, EuF_3 синтезировали путем обработки оксида европия (III) марки ЕиО-Ж (ОСТ 48-199-81) концентрированной H_2F_2 квалификации х.ч. с последующей осушкой в вакууме и высокотемпературным прокачиванием в инертной среде (He).

Систему NaNO_3 — KNO_3 состава 47:53 % мол. готовили сплавлением компонентов квалификации, соответственно, ос.ч. и ч.д.а. при температуре 350 °С с термообработкой в течение 2 ч. Для приготовления систем типа фторид металла — нитрат металла брали по 0.5 г фторидов церия (III) и европия (II) на 10 г соли, что гарантировало получение насыщенных растворов-расплавов. Выдержку расплавов систем, помещенных в пробирки из кварцевого стекла, осуществляли в инертной (He) и воздушной средах. Затем при рабочей температуре расплав подвергали достаточно быстрому охлаждению вне печи. Пробирки разбивали и исследовали состав нижней (донной), средней и самой верхней частей застывшего плава аналогично тому, как это было описано в нашей предыдущей работе [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Предварительно оценивали реакционную способность компонентов нитратной системы. Поскольку температура разложения NaNO_3 (380 °С) ниже, чем у KNO_3 (>400 °С), но выше, чем температура разложения одного из возможных продуктов, NaNO_2 (320 °С), высказано предположение, что именно нитрат натрия является более реакционноспособным компонентом нитратной системы. Предложены следующие схемы взаимодействия:



Довольно сильное газовыделение из расплавов в ходе выдержки при заданной темпера-

туре (особенно в инертной среде), при которой нитратный расплав еще вполне термически устойчив, является подтверждением протекания подобных реакций.

Плавы имеют весьма четкое разделение на донную (осадок, состоящий из достаточно крупных частиц, полученных в результате гетерофазного окисления на границе твердое тело—расплав) и верхнюю (состоящую, скорее всего, 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) части. В дальнейшем будут рассмотрены спектральные характеристики лишь верхних частей плавы как наиболее представительных.

Спектры диффузного отражения застывших растворов-расплавов CeF_3 в нитратной системе имеют особенности, связанные с наличием собственных интенсивных полос поглощения солевой системы в УФ-диапазоне спектра (резкие максимумы при 210—230 и около 300 нм). Они обусловлены, видимо, собственным поглощением ионов NO_3^- , а также продуктов их термолитиза (NO_2^- , NO_2^+ , NO_2 и др.) и переносом заряда $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ (рис. 1,а). На их фоне полосы поглощения, свойственные продуктам окисления CeF_3 , появляются как уширенные полосы. Спектры диффузного отражения в УФ-диапазоне образцов — продуктов взаимодействия CeF_3 с нитратным расплавом — претерпевают существенное искажение, особенно для образца после термообработки в инертной среде, и приобретают вид слабо выраженной полосы в области 330—350 нм. Ее происхождение, видимо, обусловлено либо электронными переходами в ионе Ce(III) , либо переносом заряда $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$. Так, в последнем случае полоса с максимумом при 225 нм исчезает целиком, уступая место "провалу" в отрицательной области (вероятно, из-за интенсивной люминесценции); в то же время более слабая полоса поглощения нитратной системы при 300 нм уступает место более широкой "цериевой" полосе поглощения. Все описанные выше явления выражены значительно слабее для образца CeF_3 , прошедшего термообработку на воздухе, что является несколько неожиданным.

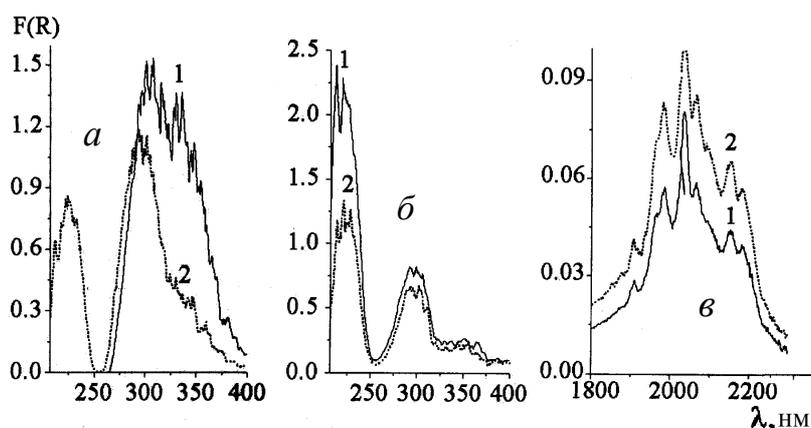
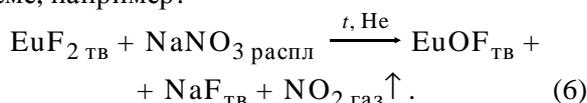


Рис. 1. Электронные спектры диффузного отражения солевых плавов CeF_3 — $(\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3)$ в УФ-диапазоне спектра (а), а также EuF_2 — $(\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3)$ в УФ- (б) и ближнем ИК- (в) диапазонах спектра, прошедших термообработку: 1 — в инертной (He), 2 — в воздушной среде.

Интенсивность обеих “нитратных” полос поглощения в УФ-диапазоне спектра диффузного отражения системы EuF_2 — $(\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3)$ существенно снижается под действием EuF_2 , особенно для образца, прошедшего термообработку в инертной среде (рис. 1, б). В то же время в ближнем ИК-диапазоне спектра (рис. 1, в) проявляется весьма интенсивная полоса поглощения (в области 1800—2300 нм), обусловленная $4f$ - $4f$ -электронными переходами в ионах Eu^{3+} . Судя по весьма высокой разрешенности пиков (более значительной в случае образца, прошедшего термообработку в инертной среде), они, скорее всего, принадлежат оксофторидам $\text{Eu}(\text{III})$. Очевидно, это обусловлено тем, что, помимо реакции (5), процесс окисления может проходить и по иной схеме, например:



В результате резкого уменьшения растворимости EuOF (по сравнению с исходным EuF_2), образующегося по реакции (6), последний, возможно, выделяется из расплава в форме ультрадисперсных частиц.

На ИК-спектрах пропускания продуктов взаимодействия CeF_3 и EuF_2 (рис. 2) с нитратным расплавом проявляется очень сильная полоса валентных колебаний NO_3 -групп с минимумом пропускания при 1383 см^{-1} [11]; в случае системы с EuF_2 она уширена значительно сильнее, чем для

системы с CeF_3 , что может свидетельствовать также о большем разупорядочении всей дисперсной системы в последнем случае.

В то же время интенсивность дуплета деформационных колебаний NO_3 -групп при 826 и 836 см^{-1} для обеих систем практически одинакова, хотя соотношение интенсивностей обоих пиков различно для изученных систем. Несколько различаются по интенсивности полосы решеточных колебаний нитратной основы ($\tilde{\nu} = 215$ и 218 см^{-1} , соответственно, для систем CeF_3 и EuF_2). Наиболее интересные для предмета исследования полосы поглощения продуктов взаимодей-

ствия лежат в диапазоне примерно 600 — 250 см^{-1} . Так, основная полоса решеточных колебаний первого из них ($\tilde{\nu}_{\text{min}} = 356 \text{ см}^{-1}$) практически совпадает по положению и характерной форме с таковой для крупнокристаллического образца CeO_2 и далеко не соответствует таковым для наноразмерного диоксида церия [11]. Дополнительный пик значительно меньшей интенсивности

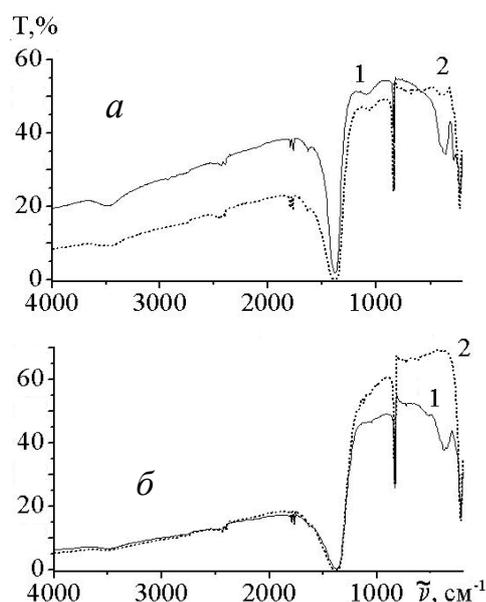


Рис. 2. ИК-спектры пропускания солевых плавов CeF_3 — $(\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3)$ (а) и EuF_2 — $(\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3)$ (б), прошедших термообработку: 1 — в инертной (He), 2 — в воздушной среде.

при 278 см^{-1} , возможно, соответствует одному из исходных реагентов (например CeF_3) либо продуктов реакции (например NaF). При этом интенсивность полос поглощения в случае образца CeF_3 , прошедшего термообработку с нитратным расплавом в инертной среде, намного выше по сравнению с прошедшим обработку в воздушной среде (рис. 2). Что касается ИК-спектров нитратной системы с EuF_2 (обработанной в инертной среде), они однозначно подтверждают наличие соединений европия (III), в частности, EuF_3 либо оксофторида европия (наличие раздвоенной полосы с минимумом при 377 см^{-1}) [12]. ИК-спектр поглощения для нитратной системы с EuF_2 , прошедшей термообработку в воздушной среде, не содержит полос в области 380 см^{-1} ; их наличие могло бы подтвердить образование соединений европия (III), в частности, EuF_3 либо оксофторида европия, но это не исключает полностью факт их присутствия в плаве.

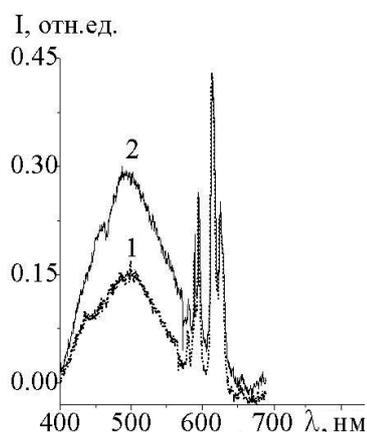


Рис. 3. Спектры люминесценции солевых плавов EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$, прошедших термообработку: 1 — в инертной (He), 2 — воздушной среде.

Подтверждением предполагаемых механизмов структурообразования в нитратных системах с участием EuF_2 являются их спектры люминесценции (рис. 3). Это, в первую очередь, относится к системе EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$, люминесценция которой проявляется в видимом диапазоне спектра (чего нельзя сказать о системе CeF_3 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$). Узкие пики люминесценции в интервале $550\text{—}710\text{ нм}$ соответствуют $4f\text{—}4f$ -электронным переходам в ионах Eu(III) . В целом же разрешенность и интенсивность пиков люминесценции в случае системы EuF_2 — $(\text{NaNO}_3$

— KNO_3) значительно ниже, чем для аналогичной системы с фторидом Eu(III) . Возможно, это в определенной степени связано с наличием оксидной компоненты в продуктах реакции различной структуры, а также, вероятно, с их ультрадисперсностью. Обращает на себя внимание широкая, слабо структурированная полоса излучения со сглаженным максимумом около 500 нм (в случае нижней части образца ее интенсивность гораздо ниже), практически отсутствующая для аналогичной системы с EuF_3 . Ее появление, скорее всего, связано с наличием EuOF либо оксофторидов европия иного состава ($\text{Eu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ и других), являющихся термодинамически нестабильными и склонными к диспропорционированию при нагреве в вакууме [13] либо при действии УФ-излучения.

Конечно, возникает вопрос, почему термообработка CeF_3 и EuF_2 нитратными расплавами в инертной среде (He) значительно более эффективна по сравнению с воздушной средой. Ответ напрашивается сам собой, если взглянуть на уравнения (4) и (5). В инертной среде парциальное давление кислорода очень низкое ($10^{-5}\text{—}10^{-6}$ атм), что приводит к смещению равновесий процессов вправо. При замене инертной среды на воздушную парциальное давление O_2 возрастает до 0.2 атм, то есть на несколько порядков, что, несомненно, должно сдвигать равновесие процессов влево. Кроме того, молекулярный кислород может инактивировать частицы, инициирующие процессы окисления в нитратном расплаве (NO_2^- , NO_2^+ , NO_2 и другие), тем самым резко снижая скорость процессов окисления. Более того, нельзя исключать ингибирующего влияния молекулярного кислорода на частицы CeF_3 и EuF_2 . Однако в целом механизм парадоксального ослабления кислородом окислительного действия нитратных расплавов по отношению к веществам с восстановительными свойствами остается не исследованным до конца.

ВЫВОДЫ. Проведен синтез ультрадисперсных систем на основе фторида европия и фторида церия в нитратных расплавах в инертной (He) и воздушной средах. Установлено, что взаимодействие CeF_3 и EuF_2 с расплавом $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при 350 °C приводит к разделению продуктов на донную (грубодисперсную) и верхнюю (ультрадисперсную) части за счет активного газообразования. Обе части существенно различа-

ются по своим спектральным характеристикам. Данные спектроскопии диффузного отражения в УФ-диапазоне спектра, а также ИК-спектроскопии пропускания системы с CeF_3 указывают на его превращение в соединения $Ce(IV)$, наиболее вероятно, соответствующих фазе CeO_2 , причем это взаимодействие в воздушной среде выражено значительно слабее, чем в инертной. Растворение EuF_2 в нитратном солевом расплаве $NaNO_3-KNO_3$ вызывает его окисление до оксофторида европия, о чем свидетельствуют спектры диффузного отражения и люминесценции, а также исчезновение характерной голубой и появление оранжево-красной люминесценции. Подтверждением этому является наличие характерных полос поглощения в ИК-спектре образца после термообработки в инертной среде. Кислород воздушной среды парадоксальным образом ослабляет окислительные свойства нитратных расплавов по сравнению с таковым в инертной среде. Спектроскопические исследования позволяют сделать предположение о возможности получения продуктов взаимодействия высокой степени дисперсности в исследуемых системах.

РЕЗЮМЕ. Методами електронної спектроскопії дифузного відбиття, інфрачервоної та люмінесцентної спектроскопії вивчено склад продуктів взаємодії CeF_3 і EuF_2 з розтопом $NaNO_3-KNO_3$ при $350^\circ C$ в інертному (He) та повітряному середовищах. Встановлено факт окиснення фторидів церію (III) й европію (II) до CeO_2 та оксофториду европію (III) відповідно. Передбачається можливість формування продуктів реакції в ультрадисперсній формі.

SUMMARY. With methods of electronic spectroscopy of diffuse reflectance, IR and luminescent spectroscopy composition of products of interaction of CeF_3

and EuF_2 with $NaNO_3-KNO_3$ melt at $350^\circ C$ in an inert medium (He) and in the medium of air is studied. The fact of oxidation of cerium (III) fluoride and europium (II) fluoride to CeO_2 and europium (III) oxyfluoride, respectively, is established. Possibility of formation of products of reaction in the ultra-disperse form is supposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. - Киев: Наук. думка, 1980.
2. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1991.
3. Диаграммы плавкости солевых систем. Двойные системы с общим анионом: справочник / Под ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеева. -М.: Металлургия, 1977.
4. Волков С.В., Малёваный С.М., Панов Э.В. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 11. -С. 1749—1754.
5. Чергинец В. Химия оксосоединений в ионных расплавах. -Харьков: НТК Институт монокристаллов, 2004.
6. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. хим. журн. -2009. -**53**, № 2. -С. 56—67.
7. Борисов А.В., Шмырева А.Н., Максимчук Н.В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2009. -**7**, № 1. -С. 245—254.
8. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А. и др. // Электрохимия. -2012. -**48**, № 10. -С. 1100—1104.
9. Пат. № 59035А України, МКІ7С01F17/00. -Опубл. 15.08.2003; Бюл. № 8.
10. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремін О.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 10. -С. 85—89.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
12. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск, Наука, 1981.
13. Зинченко В.Ф., Еремін О.Г., Ефрюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 12.01.2015