

## СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ $\text{LaF}_3$ ТА $\text{EuF}_3$ У ЗАСТИГЛОМУ ПЛАВІ $\text{NaCl-KCl}$

В.Ф. Зінченко<sup>1</sup>, Г.В. Вольчак<sup>1</sup>, О.Г. Єрємін<sup>1</sup>, І.В. Стоянова<sup>1</sup>,  
Н.О. Чівірева<sup>1</sup>, С.В. Кулешов<sup>2</sup>, П.Г. Дога<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, ел.пошта: vzfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,  
проспект Академіка Палладіна 32/34, м.Київ-142, 03680, Україна,  
e-mail: otelchuk@ionc.kiev.ua

У даній роботі представлені результати вивчення спектральними методами (ІЧ спектроскопія пропускання, спектроскопія дифузного відбиття (ДВ), люмінесцентна спектроскопія) застиглих розчинів-розплавів  $\text{LaF}_3$  і  $\text{EuF}_3$  в сольовій системі  $\text{NaCl-KCl}$ . Попередня оцінка розчинності фторидів на основі термодинамічної розрахунку обмінних реакцій в розплаві дала значення порядку 0,74 і 0,29% мас., відповідно, для  $\text{LaF}_3$  і  $\text{EuF}_3$  при 700°C. Перше зі значень узгоджується з даними кількісного РФА (1,1%). ІЧ спектри застиглих розчинів-розплавів містять чітку смугу в діапазоні 250-260  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає  $\text{NaCl}$ , і менш виразну смугу при 206-210  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{KCl}$ ). У той же час в ІЧ спектрах залишків присутні також смуги в діапазоні 360-390  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають зв'язкам Ln-F. Спектр ДВ  $\text{LaF}_3$  в  $\text{NaCl-KCl}$  містить глибоку смугу в негативній області при 245 нм, що відповідає власній люмінесценції  $\text{NaCl}$ , при відсутності власних смуг поглинання йонів  $\text{La}^{3+}$ . Аналогічна смуга спостерігається в спектрах ДВ  $\text{EuF}_3$  в  $\text{NaCl-KCl}$ , при цьому вона перекривається зі смугою збудження люмінесценції  $\text{Eu}^{2+}$  при 350 нм. Зазначені смуги містяться і в спектрах ДВ нерозчинного залишку, при цьому їх інтенсивність є значно нижчою. В діапазоні 1800-2200 нм в цьому випадку також проявляється характерна для  $\text{Eu}^{3+}$  смуга поглинання, що складається з декількох піків різної інтенсивності. Показано можливість перебігу окиснювально-відновної реакції між йонами  $\text{Eu}^{3+}$  і  $\text{Cl}$ . Спектр люмінесценції  $\text{LaF}_3$  в сольовому плаві являє собою широкую смугу високої інтенсивності з максимумом при 460 нм. У разі сольового плаву з  $\text{EuF}_3$  смуга люмінесценції має вигляд досить вузького піку високої інтенсивності з максимумом при 430-440 нм. Крім того, виявляється мало інтенсивна смуга випромінювання, що складається з декількох піків в діапазоні 500-700 нм, зобов'язана своєю появою електронним  $4f-4f$  переходам в  $\text{Eu}^{3+}$ . Аналогічна смуга поглинання має місце в нерозчинному залишку, при цьому її інтенсивність є значно вищою.

**Ключові слова:** сольовий розплав, фториди Лантану та Європію, розчинність, спектральні властивості, смуги поглинання та випромінювання

### Вступ

Розплави солей є вельми зручними й поширеними середовищами для синтезу різноманітних матеріалів, зокрема, й ультрадисперсних (аж до нанорозмірних) систем [1-5]. Раніше на прикладі систем типу  $\text{MF}_2 - (\text{NaCl-KCl}) \text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Eu(II)}$  [6-8] нами встановлено, що процес утворення ультрадисперсних систем у сольовому плаві відбувається у дві стадії: а) розчинення фториду металу у сольовому розплаві за рахунок обмінних реакцій; б) кристалізація розчинної речовини, тобто фториду металу при охолодженні й наступній кристалізації сольового розплаву за зворотною реакцією. З описаних вище загальних позицій розглянуто й розчинність оксидів рідкісноземельних та перехідних металів у розплавах фторидів лужних металів [9-12].

Натомість систематичного дослідження розчинності й утворення ультрадисперсних систем фторидів лантанідів у розплаві NaCl-KCl досі не проводилося.

### Методика експерименту

Проведено синтез розчинів  $\text{LaF}_3$  і  $\text{EuF}_3$  у розплаві NaCl-KCl. Зразки плавів отримували шляхом змішування порошків заздалегідь синтезованих фторидів лантанідів ( $\text{LaF}_3$  і  $\text{EuF}_3$ ) і плаву сольової системи NaCl-KCl еквімолярного складу, у масовому співвідношенні 1:9. Суміші вміщували в пробірки з кварцового скла висотою близько 10 см і діаметром 1 см, які, в свою чергу, вміщували у реактор з кварцового скла, евакуювали і заповнювали інертним газом (гелій), а його, далі - у вертикальну (шахтну) піч. Термообробку проводили при температурі  $700^\circ\text{C}$ , за якої сольова суміш перебуває у розплавленому стані, протягом 4-х годин. Потім піч вимикали, а після повного охолодження пробірки витягували з неї. У застиглих плавах чітко видно межу поділу між донною частиною (нерозчинним залишком) й верхньою частиною (застиглим розчином-розплавом). Зразки сольових плавів є безбарвними ( $\text{LaF}_3$  й  $\text{EuF}_3$ ); зовнішній вигляд зразків є підтвердженням розчинення фторидів лантанідів у сольовому розплаві NaCl-KCl.

Застигли розчини-розплави ідентифікували методами рентгенівського фазового аналізу. РФА зразків виконували на автоматизованій установці ДРОН-3М з  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda=0,15418$  нм) порошковим методом. Дифрактограми, одержані для застиглих розчинів-розплавів  $\text{LaF}_3$ -NaCl-KCl (рис. 1а) та  $\text{EuF}_3$ -NaCl-KCl (рис. 1б) є дуже подібним одне до одного, що свідчить про незначний вміст дисперсної фази і значне переважання сольової матриці.

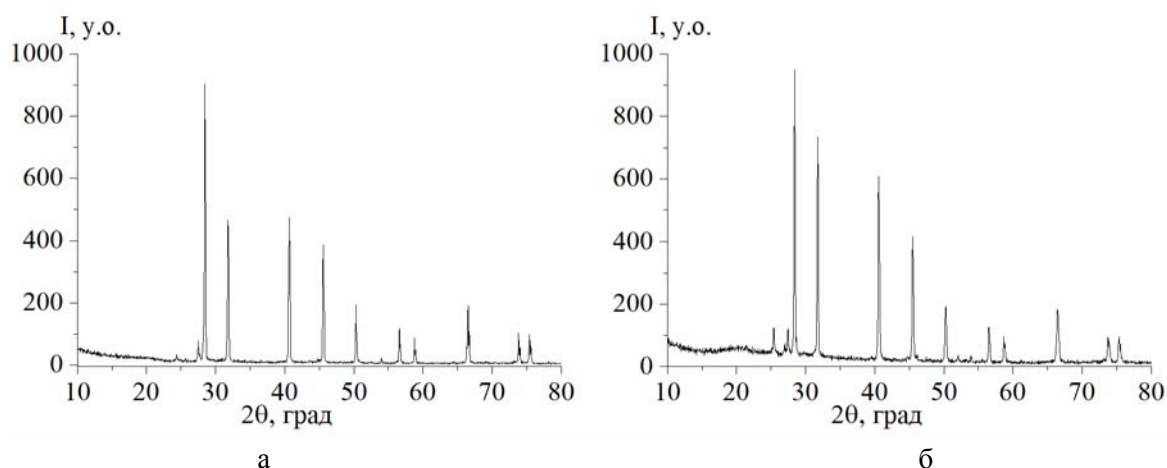


Рис. 1. Дифрактограми застиглих розчинів-розплавів: а)  $\text{LaF}_3$ -NaCl-KCl та б)  $\text{EuF}_3$ -NaCl-KCl.

Із спектроскопічних методів застосовано наступні: ІЧ спектроскопія пропускання, спектроскопія дифузного відбиття (ДВ) та люмінесцентна спектроскопія. ІЧ спектри записували у координатах  $T = f(\tilde{\nu})$ , де  $T_{\tilde{\nu}}$  – пропускання й хвильове число, відповідно, на спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США) у діапазоні  $4000$ - $200$   $\text{cm}^{-1}$ . Зразки на основі CsI готували за стандартною методикою.

Спектри ДВ вимірювали за допомогою спектрофотометра Lambda-9 (Perkin-Elmer) у діапазоні  $200$ - $2500$  нм як залежності:

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

де  $F(R)$  – функція Кубелки – Мунка,  $R$  – відносне відбиття,  $k$ ,  $s$  – коефіцієнти поглинання й розсіювання, відповідно.

Запис спектрів люмінесценції проводили на спектрофлуориметрі Fluorolog-FL 3-22 (Франція) за кімнатної температури при різних довжинах хвиль збудження, вибір яких здійснювали, виходячи з літературних даних та з положення спектрів збудження.

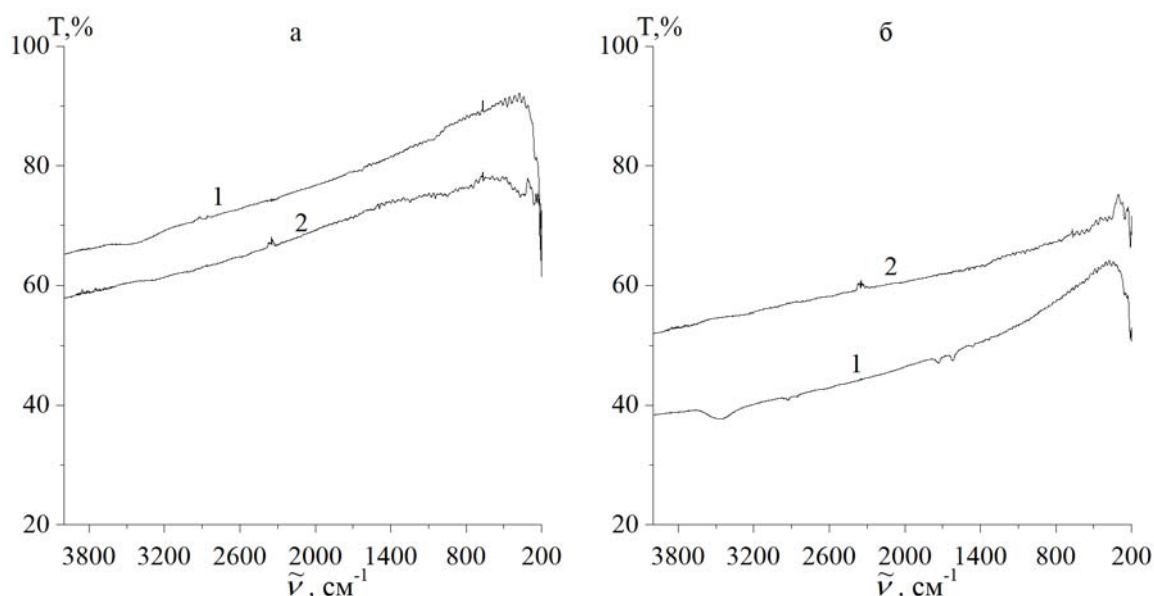
Для визначення вмісту  $\text{La}^{3+}$  у застиглому розчині-розплаві  $\text{LaF}_3$ -NaCl-KCl використовували спектрофотометричну методику з реагентом Арсеназо III у середовищі цитратного буферного розчину [13].

Попередній розрахунок розчинності фторидів Лантану та Європію сольовому розплаві NaCl-KCl проводили за методикою, описаною у [7] із залученням термодинамічних даних, наведених у [14].

### Результати та їх обговорення

Розрахункові значення розчинності  $\text{LaF}_3$  та  $\text{EuF}_3$  у розплаві NaCl-KCl при  $700^\circ\text{C}$  становлять, відповідно, 0,74 та 0,29 % мас. Перше з цих значень за порядком величин узгоджується із даними хімічного аналізу ( $0,72 \pm 0,08$  % мас.,  $s_r = 0,09$ ) застиглого розчину-розплаву, тобто вони різняться лише приблизно на 0,02%; що є припустимим, зважаючи на точність розрахунків та експериментального методу. Хімічний аналіз нерозчинного залишку на вміст  $\text{La}^{3+}$  дав значення  $16,75 \pm 0,10$  % мас.,  $s_r = 0,004$ , або у перерахунку на  $\text{LaF}_3$  –  $23,62 \pm 0,14$  % мас.,  $s_r = 0,004$ . Це свідчить про те, що він, скоріш за все, є просякнутим застиглим сольовим розплавом.

З ІЧ спектрів пропускання застиглих розчинів-розплавів (рис.2, криві 1а,б) випливає наявність гігроскопічної води (смуга в області  $3500\text{ см}^{-1}$ ). Також вони містять чіткі смуги при  $250\text{--}260\text{ см}^{-1}$ , що відповідають решітковим коливанням NaCl, і менш виразні смуги при  $206\text{--}210\text{ см}^{-1}$ , які належать KCl. Слід також звернути увагу на той факт, що рівень пропускання системи з  $\text{LaF}_3$  є значно (майже у 2 рази) вищий, ніж для застиглого розчину-розплаву з  $\text{EuF}_3$ . Більше того, співвідношення пропускання між застиглими розчинами-розплавами та нерозчинними залишками для двох зазначених систем є цілковито відмінним (рис. 2а,б, криві 2):

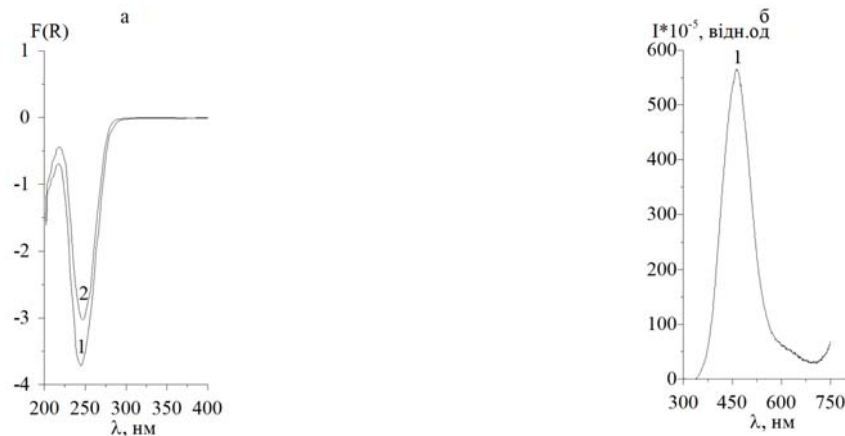


**Рис. 2.** ІЧ спектри пропускання систем  $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$  (а) й  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$  (б): 1 – застиглий розчин - розплав; 2 – нерозчинний залишок.

у випадку першої зі систем вищим є пропускання застиглого розчину-розплаву, а у випадку другої системи, навпаки, воно є вищим для нерозчинного залишку. Це є непрямым свідченням на користь кардинальних змін у випадку системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ . Слід також зазначити відсутні смуги води в ІЧ спектрах нерозчинних залишків для обох систем. Проте, на них чітко проглядаються смуги у діапазонах  $360\text{--}390$  та поблизу  $500\text{ см}^{-1}$ , які, скоріш за усе, відповідають валентним коливанням зв'язків, відповідно,  $\text{La-F}$  та  $\text{Eu-F}$ . Наявність слабких смуг NaCl у нерозчинних залишках є свідченням їх просочування сольовим розплавом.

Спектри дифузного відбиття системи  $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$  – як застиглого розчину-розплаву, так і нерозчинного залишку (рис. 3) – у видимому та ІЧ діапазонах спектру не містять будь-яких смуг поглинання і представляють собою нульову лінію. У той же час в УФ діапазоні спектру виявлено у від'ємній області значень  $F(R)$  глибоку смугу з максимумом при  $245\text{ нм}$  (рис. 3 а) для обох частин зразків системи, причому, інтенсивність смуги (з негативним знаком) застиглого розчину-розплаву є помітно вищою, ніж така для нерозчинного залишку. Оскільки вміст  $\text{LaF}_3$  у застиглому розчині-розплаві є значно нижчим, ніж у нерозчинному залишку, а вміст NaCl-KCl, навпаки, – значно

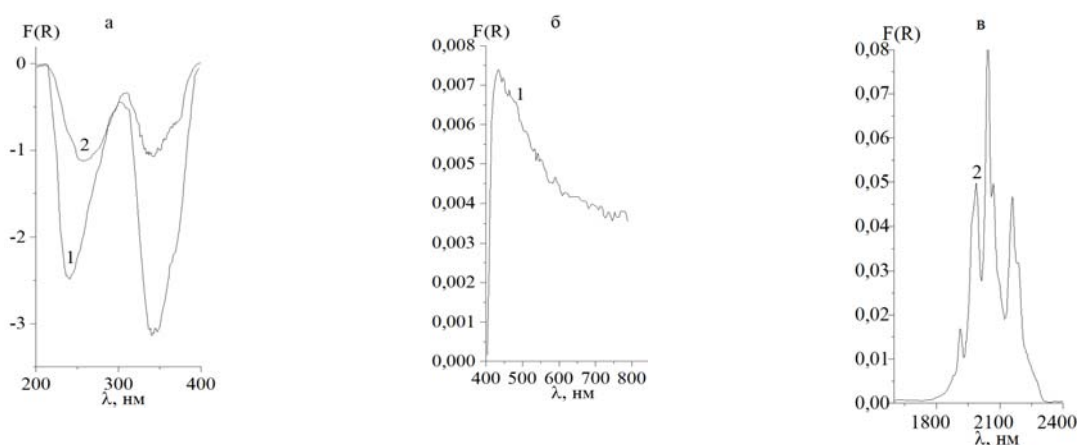
вищим, то можна припустити, що джерелом смуги є не  $\text{LaF}_3$ , а саме, продукт перетворення сольового розтопу після взаємодії. Дійсно, автори [15] вказують на наявність смуги збудження люмінесценції якихось центрів невідомого походження у  $\text{NaCl}$ , переплавленому в інертній атмосфері саме при довжині хвилі 245 нм. Підтвердженням наявності центрів люмінесценції у сольовому плаві є виявлену нами широку (напівширина смуги  $\Delta\lambda_{1/2}$  понад 100 нм) смугу люмінесценції (рис. 3 б) достатньо високої інтенсивності, з максимумом при 490 нм.



**Рис. 3.** Спектри дифузного відбиття (а) та люмінесценції (б) системи  $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ : 1 – застиглий розчин - розплав; 2 – нерозчинний залишок; б)  $\lambda_{\text{зб.}} = 265$  нм, щілина 2,5-2,5 нм.

Значно цікавішими є спектральні характеристики системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ , оскільки йони  $\text{Eu}^{3+}$  відрізняються наявністю електронів на  $4f$  – підрівні, що зумовлює відповідні електронні переходи. Проте, спектри дифузного відбиття застиглих розчинів-розплавів системи (рис. 4) не виявили характерних для  $\text{Eu}^{3+}$  смуг поглинання у діапазоні 1900-2300 нм, як це спостерігається для нерозчинного залишку (щоправда, значно нижчої, ніж для вихідного  $\text{EuF}_3$ , інтенсивності).

Як й у випадку сольової системи з  $\text{LaF}_3$ , в УФ діапазоні при  $\lambda = 240$  нм для обох частин системи з  $\text{EuF}_3$  спостерігаються «від’ємні» смуги  $F(R)$ ; проте, крім зазначених смуг, спостерігається ще по одній «від’ємній» смузі при  $\lambda_{\text{мін.}} = 340$  нм, наявність яких чітко свідчить про присутність йонів  $\text{Eu}^{2+}$  з характерними для них  $4f - 5d$  електронними переходами. Невизразна смуга поглинання у видимому діапазоні свідчить про наявність йонів  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Eu}^{2+}$  у сольовому плаві. Дещо інформативнішими виявилися спектри люмінесценції сольової системи.

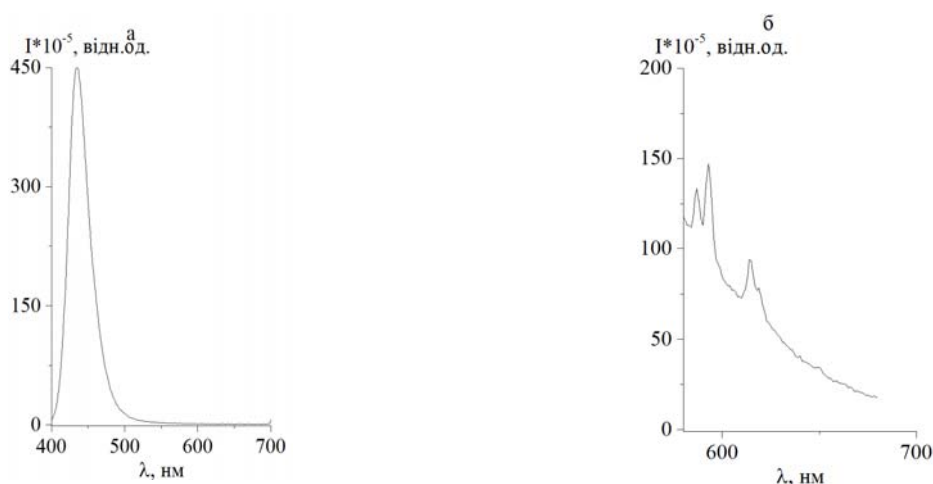


**Рис. 4.** Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) й ближньому ІЧ (в) діапазонах спектру системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ : 1 – застиглий розчин - розплав; 2 – нерозчинний залишок

Так, у спектрі люмінесценції застиглого розчину-розплаву у «синій» області виявлено достатньо вузьку ( $\Delta\lambda_{1/2} \approx 30$  нм) смугу випромінювання з  $\lambda_{\text{макс.}} = 440$  нм (рис. 5 а); її інтенсивність з

урахуванням співвідношення щілин є більшою порівняно з такою для системи з  $\text{LaF}_3$ , а положення чітко вказує на йони  $\text{Eu}^{2+}$  [16].

Що стосується люмінесценції у «помаранчево-червоній» області спектра (570-700 нм), характерної для йонів  $\text{Eu}^{3+}$ , її виявлено лише при значно більших щілинах та й то – невисокої інтенсивності та слабкого розділення смуг на тлі яскравої люмінесценції  $\text{Eu}^{2+}$  (рис. 5). Таким чином, цілковите переважання спектральних характеристик  $\text{Eu}^{2+}$  над такими для  $\text{Eu}^{3+}$  у застиглому розчині-розплаві системи з  $\text{EuF}_3$ , на перший погляд, видається несподіваним. Як і у випадку спектрів дифузного відбиття, спектри люмінесценції нерозчинного залишку видаються більш очікуваними. Смуга випромінювання у «синій» області (суттєво меншої інтенсивності) свідчить про просочування зразка залишку розчином-розплавом, що містить  $\text{Eu}^{2+}$  (рис.6а). У той же час у «помаранчево-червоній» області виявляються чіткі, добре розділені смуги випромінювання йонів  $\text{Eu}^{3+}$  завдяки  $4f-4f$  переходам; натомість, інтенсивність «синьої» смуги при даному збудженні є значно меншою (рис.6б).



**Рис. 5.** Спектри люмінесценції у видимому – «синьому» (а) й «помаранчево-червоному» (б) – діапазонах спектру застиглому розчину - розплавів системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ : а)  $\lambda_{3б.} = 372$  нм, щілина 0,6-0,6 нм, б)  $\lambda_{3б.} = 394$  нм, щілина 2-2 нм



**Рис. 6.** Спектри люмінесценції у видимому – «синьому» (а) й «помаранчево-червоному» (б) – діапазонах спектру нерозчинного залишку системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ : а)  $\lambda_{3б.} = 352$  нм, щілина 0,6-0,6 нм, б)  $\lambda_{3б.} = 395$  нм, щілина 0,6-0,6 нм

Отже, система  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$  за своєю поведінкою у розплавленому стані суттєво відрізняється від аналогічної системи з  $\text{LaF}_3$ . Очевидно, це пов'язано зі здатністю  $\text{Eu(III)}$  за певних умов (відновне середовище) переходити у валентний стан  $\text{Eu(II)}$  [17, 18].

Розглянемо хімізм процесу детальніше. Як вже зазначалося, розчинення  $\text{EuF}_3$ , як і  $\text{LaF}_3$  відбувається за механізмом обмінної реакції:



Утворюваний хлорид Eu(III) є термічно нестійким ( $T_{\text{розклад.}} \approx 670^\circ\text{C}$  [19]), і за умов інертного середовища (Ar) він розкладається за рівнянням:



Прямим свідченням виділення газуватого хлору є пористість застиглому розчину-розплаву даної системи.

### Висновки

Спектроскопічними методами вивчено застигли плави систем  $\text{LaF}_3(\text{EuF}_3)\text{-NaCl-KCl}$ . Відмінності у ІЧ спектрах пропускання застиглих розчинів-розплавів та нерозчинних залишків свідчать про різний вміст й розміри частинок у зазначених складових. Спектри дифузного відбиття плавів систем з  $\text{LaF}_3$  є малоінформативними, а спектри люмінесценції виявили наявність вельми інтенсивної та широкої смуги випромінювання з максимумом поблизу 490 нм, природу якої не з'ясовано. Натомість спектральна картина у випадку плавів системи з  $\text{EuF}_3$  є різноманітною. Це пов'язано з наявністю у ній як йонів  $\text{Eu}^{3+}$ , так і  $\text{Eu}^{2+}$  з характерними для них  $4f - 4f$  та  $5d - 4f$  електронними переходами, відповідно. Розрахований та визначений експериментально вміст  $\text{LaF}_3$  у застиглому розчині-розплаві становить  $0,72 \pm 0,08\%$  мас., у той час як нерозчинний залишок містить  $23,62 \pm 0,14\%$  мас. Із врахуванням часткового відновлення  $\text{EuF}_3$  до  $\text{EuF}_2$  за умов інертної атмосфери та хлоридного розплаву одержано значення розчинності  $\text{EuF}_3$  у  $\text{NaCl-KCl}$  близько  $2,5\%$  мас. Одержані дані можуть слугувати для прогнозування й оцінки вмісту слабо розчинних сполук іншого складу у сольових розплавах.

### Література

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 твёрдые электролиты // Киев: Наукова думка.– 1987, Вып. 2.– С. 1-12.
2. *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.1749-1754.
3. *Kotarneni S., Ravella R., Park M.* Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity // J. Mater. Chem.– 2005.– V.15.– P. 4241-4245. DOI: 10.1039/b509682k.
4. *Priya M., Mahadevan C.K.* Preparation and dielectric properties of oxide added NaCl-KCl polycrystals // Physica B.– 2008.– V. 403.– P. 67-74.
5. *Gupta A., Sil A., Verma N.K.* Preparation, characterization and ionic conductivity studies of  $\text{ZrO}_2$  dispersed mixed halide matrix  $(\text{KCl})_{0,9}\text{-(NaCl)}_{0,1}$  // J. Phys. Chem. Solids.– 2009.–V. 70.–P. 340-343.
6. *Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тимухін Є.В., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П.* Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі  $\text{NaCl-KCl}$  // Укр.хім.журнал.–2008.–Т.74, №2.–С.71-74.
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.1100-1104.
8. *Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремін О.Г., Тимухін 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.
9. *Ambrová M., Jurišová J., Danielik V., Gabčová J.* On the solubility of Lanthanum oxide in molten alkali fluorides // J. Therm. Anal. Calorimetry.– 2008.– V. 91, No 2.– P. 569-573.
10. *Пишеничий Р.М., Савчук Р.М., Самчук А.І., Омельчук А.О.* Взаємодія оксидів рідкісноземельних та перехідних металів у евтектичному розплаві  $\text{LiF-NaF}$  // Укр. хім. журнал.– 2010.– Т. 76, № 9.– С. 12-16.
11. *Пишеничий Р.Н., Омельчук А.А.* Растворимость оксидов  $d$ - и  $f$ -элементов в расплавленных смесях фторидов щелочных металлов и тетрафторида циркония // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), сентябрь 2013 г. – Т. 1. – С. 278-280.

12. Зинченко В.Ф., Омельчук А.А., Тимухин Е.В. Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), сентябрь 2013 г. – Т. 1. – С. 99-101.
13. Сурин И.Г., Спицын П.К., Барковский В.Ф. Изучение взаимодействия редкоземельных элементов с арсеназо III в области pH 0.5÷4.0 // Журнал аналит. химии. – 1979. – Т.34, №6. – С.1103-1109.
14. *Binnewies M., Milke E.* Thermochemical Data of Elements and Compounds. Second, Revised and Extended Edition. – Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 2002. – 928 p.
15. *Кочубей В.И.* Формирование и свойства центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах. Москва: Физико-математическая литература, 2006. – 190 с.
16. *Jun-Gill K., Min-Kook N., Yongku S.* Luminescence from KCl co-doped with Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions // J.Phys. Condens. Matter. – 2000. – V.12, No10. – P.L199-L203
17. *Kuznetsov S.A., Rycerz L., and Gaune-Escard M.* Electrochemical and thermodynamic properties of EuCl<sub>3</sub> and EuCl<sub>2</sub> in equimolar NaCl-KCl melt // Z. Naturforsch. 56a. – 2001. – P. 741-750.
18. *Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M.* Electronic conductivity of NaCl-KCl equimolar melt containing Eu(III) and Eu(II) complexes by electrochemical impedance spectroscopy // Z. Naturforsch. 61a. – 2006. – P.486-490.
19. *Браун Д.* Галогениды лантаноидов и актиноидов. Пер. с англ. С.С. Родина. Под ред. И.В. Тананаева. – Москва: Атомиздат. – 1972. – 272 с.

## References

1. Beliaiev Y.N., Lupeyko T.H., Nalbandian V.Y., Nalbandian V.B. Saline melts in chemistry and technology of complex oxides II. Saline melts as media for synthesis of polycrystalline complex oxides. In: *Ionnye rasplavy s tvordyye elektrolity.* (Kiev: Naukova dumka). 1987.2: 1. [in Russian].
2. Volkov S.V., Malyovanyi S.M., Panov E.V. Synthesis of nanosized powders of Titanium and Zirconium mixed oxides from nitrate melts. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2002. 47(11): 1603. [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. 15: 4241. DOI: 10.1039/b509682k.
4. Priya M., Mahadevan C.K. Preparation and dielectric properties of oxide added NaCl-KCl polycrystals. *Physica B.* 2008. 403: 67.
5. Gupta A., Sil A., Verma N.K. Preparation, characterization and ionic conductivity studies of ZrO<sub>2</sub> dispersed mixed halide matrix (KCl)<sub>0.9</sub>-(NaCl)<sub>0.1</sub>. *J. Phys. Chem. Solids.* 2009. 70: 340.
6. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ye.V., Zhykharieva Ye.O., Kovalevska I.P. Interaction and solubility of fluorides of metals in saline melt NaCl-KCl. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2008. T.74(2): 71. [in Ukrainian].
7. 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. *Russian Journal of Electrochemistry.* 2012. 48(10): 995.
8. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Ieriomin O.G., Timukhin Ie.V., Meshkova S.B., Stoianov A.O., Doga P.G., Dyshleva L.F. Nanostructures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties. *Nano-technics.* 2014. 3: 48. [in Russian].
9. Ambrová M., Jurišová J., Danielik V., Gabčová J. On the solubility of Lanthanum oxide in molten alkali fluorides. *J. Therm. Anal. Calorimetry.* 2008. 91(2): 569.
10. Pshenychnyi R.M., Savchuk R.M., Samchuk A.I., Omelchuk A.O. Interaction of oxides of Rare-Earth and transition metals in the LiF-NaF eutectics melt. *Ukr. Khim. Zhurnal.* 2010. 76(9): 12. [in Ukrainian].
11. Pshenichnyi R.N., Omelchuk A.A. Solubility of *d*- and *f*-element oxides in molten mixtures of alkaline metal fluorides and Zirconium tetrafluoride. In: *Physical Chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes: Proc. XVI Russian conf. (with intl. participation) (Sept., 2013, Ekaterinburg, RF).* 1: 278. [in Russian].
12. Zinchenko V.F., Omelchuk A.A., Timukhin Ie.V. Prognostication and thermodynamic estimation of solubility of compounds in saline melts. In: *Physical Chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes: Proc. XVI Russian conf. (with intl. participation) (Sept., 2013, Ekaterinburg, RF).* 1: 99. [in Russian].
13. Surin I.G., Spitsyn P.K., Barkovskiy V.F. Study of the interaction of Rare-Earths with arsenazo III in the domain of 0.5÷4.0 // *Zhurnal analiticheskoy khimii.* 1979. 34(6): 1103. [in Russian].

14. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 2002: 928
15. Kochubei V.Y. Formation and properties of luminescence centers in alkaline-halide crystals. *Moscow: Fiziko-matematicheskaya literatura*. 2006: 190
16. Jun-Gill K., Min-Kook N., Yongku S. Luminescence from KCl co-doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions. *J.Phys. Condens. Matter*. 2000. **12**(10): L199.
17. Kuznetsov S.A., Rycerz L., Gaune-Escard M. Electrochemical and thermodynamic properties of  $\text{EuCl}_3$  and  $\text{EuCl}_2$  in equimolar NaCl-KCl melt. *Z. Naturforsch.* 56a. 2001: 741.
18. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Electronic conductivity of NaCl-KCl equimolar melt containing Eu(III) and Eu(II) complexes by electrochemical impedance spectroscopy. *Z. Naturforsch.* 61a. 2006: 486.
19. 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).

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ $\text{LaF}_3$ И $\text{EuF}_3$ В ЗАСТЫВШЕМ РАСПЛАВЕ $\text{NaCl-KCl}$

**В.Ф. Зинченко<sup>1</sup>, А.В. Вольчак<sup>1</sup>, О.Г. Еремин<sup>1</sup>, И.В. Стоянова<sup>1</sup>, Н.О. Чивирева<sup>1</sup>,  
С.В. Кулешов<sup>2</sup>, П.Г. Дога<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
86 Люстдорфская дорога, г.Одесса, 65080, Украина, эл.почта: vfinchenko@ukr.net*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
проспект Академика Палладина 32/34, г.Киев-142, 03680, Украина,  
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua*

*Расплавы солей являются весьма удобными средами для синтеза различных материалов, в частности, наноструктурных систем. В данной работе представлены результаты изучения спектральными методами (ИК спектроскопия пропускания, спектроскопия диффузного отражения (ДО), люминесцентная спектроскопия) застывших растворов-расплавов  $\text{LaF}_3$  и  $\text{EuF}_3$  в солевой системе  $\text{NaCl-KCl}$ . Предварительная оценка растворимости фторидов на основе термодинамического расчета обменных реакций в расплаве дала значения порядка 0,74 и 0,29 % масс., соответственно, для  $\text{LaF}_3$  и  $\text{EuF}_3$  при 700°C. ИК спектры застывших растворов-расплавов содержат четкую полосу в диапазоне 250-260  $\text{см}^{-1}$ , отвечающую  $\text{NaCl}$ , и менее выразительную полосу при 206-210  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{KCl}$ ). В то же время в ИК спектрах не растворившихся остатков присутствуют также полосы в диапазоне 360-390  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие связям  $\text{Ln-F}$ . Спектр ДО  $\text{LaF}_3$  в  $\text{NaCl-KCl}$  содержат глубокую полосу в отрицательной области при 245 нм, отвечающую собственной люминесценции  $\text{NaCl}$ , при отсутствии собственных полос поглощения ионов  $\text{La}^{3+}$ . Аналогичная полоса наблюдается в спектрах ДО  $\text{EuF}_3$  в  $\text{NaCl-KCl}$ , при этом она перекрывается с полосой возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  при 350 нм. Указанные полосы содержатся и в спектрах ДО не растворившегося остатка, при этом их интенсивность значительно ниже. В диапазоне 1800-2200 нм в этом случае также проявляется характерная для  $\text{Eu}^{3+}$  полоса поглощения, состоящая из нескольких пиков различной интенсивности. Показана возможность протекания окислительно-восстановительной реакции между ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$ . Спектр люминесценции  $\text{LaF}_3$  в солевом плаве представляет собой широкую полосу высокой интенсивности с максимумом при 460 нм. В случае солевого плава с  $\text{EuF}_3$  полоса люминесценции имеет вид достаточно узкого пика высокой интенсивности с максимумом при 430-440 нм. Кроме того, обнаруживается малоинтенсивная полоса*



излучения, состоящая из нескольких пиков, в диапазоне 500-700нм, обязанная своим появлением 4f-4f электронным переходам в  $\text{Eu}^{3+}$ . Аналогичная полоса поглощения имеет место в не растворившемся остатке, при этом, ее интенсивность значительно выше.

**Ключевые слова:** солевой расплав, фториды лантана и европия, растворимость, спектральные свойства, полосы поглощения и излучения

## SPECTRAL PROPERTIES OF ULTRAFINE SYSTEMS $\text{LaF}_3$ AND $\text{EuF}_3$ IN A FROZEN MELT $\text{NaCl-KCl}$

V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, G.V. Volchak<sup>1</sup>, O.G. Ieriomin<sup>1</sup>, I.V. Stoyanova<sup>1</sup>, N.O. Chivirova<sup>1</sup>,  
S.V. Kuleshov<sup>2</sup>, P.G. Doga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str.,  
65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, 32/34,  
Palladina Av., 03680, Kyiv, Ukraine, e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

*This paper presents the results of studying by spectral methods (IR transmittance spectroscopy, diffuse reflectance (DR) spectroscopy, luminescence spectroscopy) of solidified solutions-melts of  $\text{LaF}_3$  and  $\text{EuF}_3$  in the saline system  $\text{NaCl-KCl}$ . A preliminary assessment of fluoride solubility on the basis of thermodynamic calculations of exchange reactions in the melt gave values of about 0.74 and 0.29% by weight, respectively, for  $\text{LaF}_3$  and  $\text{EuF}_3$  at 700°C. IR spectra of solidified solutions-melts contain a clear band in the range of 250-260  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to  $\text{NaCl}$ , and a less expressive band at 206-210  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{KCl}$ ). At the same time, the IR spectra of the undissolved residues also contain bands in the range of 360-390  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the  $\text{Ln}-\text{F}$  bonds. The DR spectra of  $\text{LaF}_3$  in  $\text{NaCl-KCl}$  contain a deep band in the negative region at 245 nm, which corresponds to the intrinsic luminescence of  $\text{NaCl}$ , in the absence of its own absorption bands of  $\text{La}^{3+}$  ions. An analogous band is observed in the  $\text{EuF}_3$  DR spectra in  $\text{NaCl-KCl}$ , while it overlaps with the luminescence excitation band of  $\text{Eu}^{2+}$  at 350 nm. These bands are also contained in the DR spectra of the undissolved residue, while their intensity is much lower. In the range of 1800-2200 nm, in this case, the absorption band characteristic of  $\text{Eu}^{3+}$ , consisting of several peaks of different intensities, also manifests itself. The possibility of a redox reaction between  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Cl}^-$  ions is shown. The luminescence spectrum of  $\text{LaF}_3$  in saline melt is a broad band of middle intensity with a maximum at 460 nm. In the case of salt melt with  $\text{EuF}_3$ , the luminescence band has the form of a rather narrow peak of high intensity with a maximum at 430-440 nm. In addition, a low-intensity emission band is detected, consisting of several peaks in the range of 500-700 nm, which is due to its appearance to 4f-4f electronic transition in  $\text{Eu}^{3+}$ . A similar absorption band takes place in the undissolved residue, while its intensity is much higher.*

**Keywords:** Saline melts, Lanthanum and Europium fluorides, solubility, spectral properties, absorption and emission bands