

## Идентификация валентных форм церия во фторидных материалах методом спектроскопии диффузного отражения

И.В. Стоянова, А.О. Стоянов, Н.А. Чивирева, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, В.П. Антонович

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины  
65080 Одесса, Люстдорфская дорога, 86, Украина; e-mail: antonovichvp@ukr.net

Поступила: 27 мая 2014 г / Принята к публикации: 19 ноября 2014 г.

*Предложено использовать метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) для идентификации валентных форм церия в его фторидах. Изучены образцы фторидов церия с различным соотношением форм Ce(III) и Ce(IV):  $CeF_3$ ,  $CeF_{3+x}$ ,  $CeF_{4-x}$ , также сложные фториды  $MCeF_6$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ). Спектр ДО фторида церия (III) характеризуется наличием одного максимума в диапазоне 310–320 нм. Для систем с преобладанием церия (IV) установлено наличие интенсивной полосы в диапазоне 200–250 нм. На модельных смесях изучено изменение характера спектров ДО от соотношения валентных форм церия. При увеличении содержания Ce(IV) в системе наблюдается повышение интенсивности полосы в интервале 200–250 нм и гипсохромное смещение максимума полосы Ce(III) при 270–320 нм. При увеличении содержания Ce(III) наблюдается повышение интенсивности характерной для него полосы и уменьшение интенсивности полосы в диапазоне 200–250 нм. Для установления содержания Ce(III, IV) в образцах фторидов использованы разработанные ранее методики: Ce(IV) определяли по спектрам поглощения фосфорнокислых растворов, Ce(III) – по ослаблению окраски перманганата калия в фосфорнокислой среде.*

**I.V. STOYANOVA, A.O. STOIANOV, N.A. CHIVIREVA, V.F. ZINCHENKO, I.E.V. TIMUKHIN, V.P. ANTONOVICH. IDENTIFICATION OF CERIA ALIOVALENT FORMS IN FLUORIDE MATERIALS BY DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY.** Diffuse reflectance (DR) spectroscopy is proposed for the identification of cerium aliovalent forms in its fluorides. Samples of Cerium fluoride with various Ce(III) and Ce(IV) ratio:  $CeF_3$ ,  $CeF_{3+x}$ ,  $CeF_{4-x}$ , and complex fluorides of  $MCeF_6$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) formula are studied. DR spectrum of Cerium (III) fluoride has one maximum in the interval of 310–320 nm. For the systems with prevailing of Cerium (IV), intense reflectance band in the interval of 200–250 nm is shown. Changing character DR spectra because of cerium aliovalent forms in model mixtures is studied. With increasing content of Ce(IV) in the system, intensity of reflectance band increases in the interval of 200–250 nm, and hypsochromic shift of Ce(III) reflectance band in 270–320 nm is observed. With increasing content of Ce(III) in the system, intensity of DR reflectance band of Cerium (III) increases, and intensity of Cerium reflectance band in the interval of 200–250 nm decreases. Previously developed procedures are used for Ce(III, IV) determination in the fluorides samples: Ce(IV) is determined by absorbance spectra of cerium phosphate, Ce(III) is determined by spectrophotometric measurement of reduction of absorbance of  $KMnO_4$  in  $H_3PO_4$ .

**Ключевые слова:** церий (III, IV), спектроскопия диффузного отражения, фториды церия  
**Keywords:** cerium (III, IV), diffuse reflectance spectroscopy, cerium fluorides

Для вещественного анализа материалов на основе труднорастворимых соединений лантанидов эффективно использование неразрушающих методов анализа, в частности, спектроскопии диффузного отражения (СДО). Ранее было показано [1, 2], что СДО позволяет судить об изменении лигандного окружения центрального иона, что использовано для идентификации разновалентных форм Eu (Yb)

в их фторидах [2]. Установлено, что наличие во фторидах лантанидов  $LnF_{3-x}$  разновалентных форм при совместном присутствии приводит к появлению в спектрах диффузного отражения второго максимума в УФ-диапазоне спектра, а в ИК-области – к изменению интенсивности соответствующих полос отражения без изменения характера спектра.

СДО пригодна не только для решения

разнообразных идентификационных задач при исследовании материалов на основе неорганических соединений лантанидов, но и для количественного анализа. В частности, в материалах на основе  $\text{EuF}_{3-x}$  по интегральным спектрам диффузного отражения можно достоверно обнаружить  $\geq 0.25\%$  масс.  $\text{Eu(II)}$ ,  $4.55\%$  масс.  $\text{Eu(III)}$ , а по спектрам первой производной – до  $2.25\%$  масс.  $\text{Eu(III)}$  [2, 3].

Образование разновалентных форм элементов в функциональных материалах, в том числе для создания тонкопленочных покрытий, связано с условиями их синтеза и высокотемпературной обработки. Наличие этих форм и их количественное соотношение существенно влияют на оптические и эксплуатационные свойства материалов и покрытий, что обуславливает необходимость их аналитического контроля методами вещественного анализа.

Фторид церия (III) используется в качестве материала для мощных твердотельных аккумуляторов, быстродействующих сцинтилляторов, твердотельных лазеров, просветляющих покрытий кремневых фотоэлектрических приборов. Примеси  $\text{Ce(IV)}$  в таких материалах существенно ухудшают их функциональные свойства, что приводит к необходимости обнаружения и определения разновалентных форм церия.

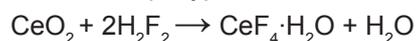
В процессах получения фторидов церия не исключена возможность наличия его разновалентных форм в продуктах реакций, что вызывает необходимость аналитического контроля получаемых продуктов на различных стадиях синтеза. Поэтому целью данной работы является изучение возможности использования спектроскопии диффузного отражения для экспрессного обнаружения разновалентных форм церия в материалах на основе его фторидов.

### Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. Применяли  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ос.ч. 12-3) с нормированной долей веществ, восстанавливающих  $\text{KMnO}_4$  (ТУ 2612-014-00203677-97). Исходные растворы фосфатов церия (III) и церия (IV) готовили растворением точных навесок  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при нагревании с последующим разбавлением 3М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Содержание церия в соответствующих сульфатах устанавливали титриметрически [4]. Спектры поглощения и спектры диффузного отражения порошковых проб регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer).

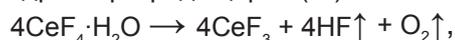
В работе использовали образцы фторидов церия, полученных по различным методикам. Образец  $\text{CeF}_3$  синтезирован по традиционной методике [5], основанной на осаждении фторида  $\text{Ce(III)}$  фтористоводородной кислотой с

последующим высушиванием и прокаливанием в вакууме.  $\text{CeF}_{3+x}$  и  $\text{CeF}_{4-x}$  получены по методике [6] путем фторирования  $\text{CeO}_2$  концентрированной фтористоводородной кислотой с различной последующей термообработкой в зависимости от состава требуемого продукта реакции. В присутствии избытка концентрированной  $\text{H}_2\text{F}_2$  процесс фторирования  $\text{CeO}_2$  происходит уже при комнатной температуре:

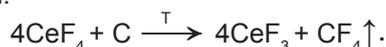


В результате реакции вначале образуется моногидрат, который в дальнейшем подвергается сушке над плавленным гидроксидом калия (KOH) для удаления  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а затем обезвоживанию в вакууме ( $180\text{--}200^\circ\text{C}$ ).

$\text{CeF}_3$  получают путем пирогидролита того же моногидрата фторида церия (IV) по схеме:



а затем для полного перевода остатков  $\text{CeF}_4$  в  $\text{CeF}_3$  продукт пирогидролита прокаливают в сосуде из стеклоуглерода при  $900\text{--}1050^\circ\text{C}$  в атмосфере гелия:



Количественное определение валентных форм церия проводили по разработанным ранее методикам [1]. Все образцы переводили в раствор по единой методике, которая заключалась в следующем. Навеску образца массой  $0.02\text{--}0.05$  г растворяли в конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при нагревании. Полученный раствор переносили в мерную колбу ( $50\text{--}100$  мл) и разбавляли 3М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

$\text{Ce(IV)}$  определяли по спектрам поглощения фосфатных комплексов. Аликвотную часть фосфорнокислого раствора анализируемой пробы помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляли 3М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и измеряли оптическую плотность при  $320$  нм в кварцевых кюветах против раствора 3М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Содержание  $\text{Ce(IV)}$  рассчитывали по градуировочному графику ( $A = 0.0157C + 0.0044$ , где  $C$  – концентрация церия, мкг/мл).

Содержание  $\text{Ce(III)}$  определяли по ослаблению окраски раствора перманганата калия. Методика заключалась в следующем. В мерные колбы вместимостью 25 мл помещали аликвотные части фосфорнокислого раствора пробы, добавляли 1 мл раствора пиррофосфата натрия, 5 мл  $0.005\text{M}$   $\text{KMnO}_4$  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 против 3М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В тех же условиях измеряли оптическую плотность раствора  $\text{KMnO}_4$ , не содержащего церия (III). Содержание  $\text{Ce(III)}$  рассчитывали по соответствующему градуировочному графику ( $\Delta A = 0.0217C - 0.0006$ , где  $C$  – концентрация церия (III), мкг/мл). Правильность полученных результатов контролировали методом варьирования навесок.

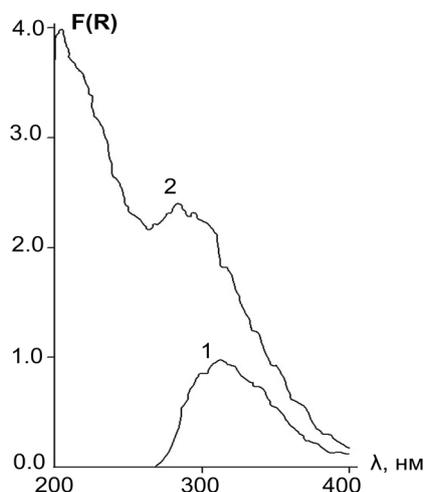
## Результаты и их обсуждение

В кристаллах, содержащих  $\text{Ce}^{3+}$ , наблюдается одна слабая полоса поглощения, соответствующая запрещенному переходу внутри  $4f$ -оболочки  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ , которая расположена в области 4000–5000 нм и для анализа практически не используется.

В то же время в УФ-области спектра наблюдаются интенсивные полосы поглощения, которые могут быть интерпретированы как разрешенные переходы между  $4f$ -и  $5d$ -уровнями.

Согласно данным работы [7], спектр ДО индивидуального фторида  $\text{Ce(III)}$  представляет собой одну интенсивную широкую полосу с максимумом в интервале 280–300 нм. Информация о спектрах ДО  $\text{CeF}_4$  в литературе отсутствует.

На рис.1 приведены спектры ДО  $\text{CeF}_3$  (кривая 1) и  $\text{CeF}_{4-x}$  (кривая 2) в УФ-области. Спектр  $\text{CeF}_3$  представляет собой широкую полосу с одним максимумом в интервале 310–320 нм. В интервале длин волн 200–280 нм полоса уходит в область отрицательных величин  $F(R)$ , что, вероятно, связано с люминесценцией  $\text{Ce(III)}$ . Спектр ДО  $\text{CeF}_{4-x}$  существенно отличается от спектра  $\text{CeF}_3$ . Он характеризуется наличием максимума в области 280–310 нм и интенсивным подъемом полосы в области 200–250 нм. Максимум в спектре ДО при ~300 нм указывает на присутствие в образце  $\text{Ce(III)}$ , что подтверждено данными химического анализа. Результаты определения валентных форм церия представлены в таблице.



**Рис. 1.** Спектры диффузного отражения в УФ-области образцов фторидов церия: 1–  $\text{CeF}_3$ ; 2–  $\text{CeF}_{4-x}$ .

Нами был приготовлен ряд модельных смесей, полученных путем механического перетирания  $\text{CeF}_3$  и  $\text{CeF}_{4-x}$  в различных соотношениях. Изучение спектров соответствующих модельных систем показало, что с изменением соотношения различных валентных форм церия происходит существенное изменение характера спектров ДО. При увеличении содержания  $\text{Ce(IV)}$  в системе

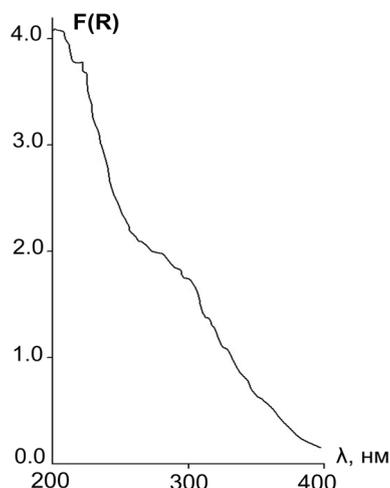
наблюдается увеличение интенсивности полосы отражения в интервале 200–250 нм и гипсохромное смещение максимума полосы  $\text{Ce(III)}$  в интервале 270–320 нм. При увеличении содержания  $\text{Ce(III)}$  наблюдается увеличение интенсивности полосы, характерной для  $\text{Ce(III)}$ , и уменьшение интенсивности полосы в интервале 200–250 нм.

В спектре диффузного отражения образца  $\text{CeF}_{3+x}$  наблюдается уширение полосы и гипсохромное смещение максимума по сравнению со спектром образца  $\text{CeF}_3$ , что позволяет предположить наличие  $\text{Ce(IV)}$  в данных образцах.

Данное предположение подтверждено результатами химического анализа, представленными в таблице.

Как видно из приведенных в таблице данных, в образце  $\text{CeF}_{4-x}$  фиксируется достаточно высокое содержание  $\text{Ce(III)}$ . С целью повышения стабильности  $\text{Ce(IV)}$  нами были синтезированы образцы сложных фторидов  $\text{MCeF}_6$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Синтез проводили путем нагревания смесей  $\text{CeO}_2 + \text{MCO}_3$  в присутствии избытка концентрированной  $\text{H}_2\text{F}_2$  с последующим высушиванием при  $160^\circ\text{C}$  [8]. По данным [8,9] соединения кристаллизуются в гексагональной структуре типа  $\text{LnF}_3$ .

На рис.2 приведен спектр ДО соединения  $\text{CaCeF}_6$ . Интенсивная полоса в интервале 200–250 нм указывает на то, что церий в данном соединении находится преимущественно в виде  $\text{Ce(IV)}$ . В интервале 280–300 нм в спектрах фиксируется плечо, что свидетельствует о присутствии  $\text{Ce(III)}$  в изучаемых образцах. Для остальных образцов сложных фторидов получены аналогичные спектры. По характеру полученных спектров можно предположить, что содержание  $\text{Ce(III)}$  в сложных фторидах существенно ниже, чем в образце  $\text{CeF}_{4-x}$ , что и подтверждено результатами химического анализа, представленными в таблице.



**Рис. 2.** Спектр диффузного отражения  $\text{CaCeF}_6$  в УФ-области.

**Таблица.** Результаты определения Ce(III) в  $M\text{CeF}_6$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и индивидуальных фторидах церия ( $m = 0.025-0.050$ ;  $n=5$ ,  $P = 0.95$ ).

Образец	Найдено церия, % (S)			
	Ce(IV)	% от теор.	Ce(III)	% от теор.
$\text{CaCeF}_6$	$43.3 \pm 1.1$ (0.02)	90.9	$0.87 \pm 0.10$ (0.09)	–
$\text{SrCeF}_6$	$37.3 \pm 0.9$ (0.02)	91.0	$0.90 \pm 0.17$ (0.15)	–
$\text{BaCeF}_6$	$34.4 \pm 1.0$ (0.02)	96.4	$1.7 \pm 0.6$ (0.13)	–
$\text{CeF}_{3+x}$	$3.14 \pm 0.13$ (0.03)	–	$66.5 \pm 0.8$ (0.01)	93.5
$\text{CeF}_{4-x}$	$57.7 \pm 0.8$ (0.01)	89.0	$6.1 \pm 0.3$ (0.05)	–

Как видно из приведенных результатов, Ce(IV) наименее стабилизирован в  $\text{CeF}_4$  (найден 89% от теоретического). То же касается и фторидов церия (III), содержащих заметное количество примеси соединений Ce(IV). Отсутствие данных о содержании F<sup>-</sup>-ионов не позволяет сделать однозначный вывод о природе примесей. В сложных фторидах состава  $M\text{CeF}_6$  наблюдается улучшение стабилизации (увеличение доли Ce(IV) по отношению к теоретической) в ряду фторидов Ca–Sr–Ba, что соответствует увеличению основности в указанном ряду соединений, особенно,  $\text{BaF}_2$  по сравнению с  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  [10]. С учетом высокой устойчивости  $\text{CeO}_2$ , водных растворов различных солей Ce(III) и Ce(IV), этот достаточно неожиданный вывод необходимо учитывать при получении и применении различных материалов на основе фторидов церия.

### Литература

1. 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 химического анализа*. 2011, 6(3), 149-158.
2. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П. Идентификация и количественное определение некоторых неорганических соединений лантанидов с помощью спектроскопии диффузного отражения. *Журн. аналит. химии*. 2007, 62(3), 263-269.
3. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П., Тимухин Е.В., Левшов С.М., Стоянов А.О. Возможности спектроскопии диффузного отражения для количественного определения некоторых лантанидов в оксидных и фторидных материалах. *Вісн. Харк. нац. ун-ту*. 2008, 820. Хімія. Вип. 16 (39), 131-135.
4. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. С. 144.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что СДО может быть использована для экспрессного обнаружения разновалентных форм церия в материалах на основе его фторидов.

### Заключение

В образцах фторидов церия с различным соотношением его валентных форм:  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CeF}_{3+x}$ ,  $\text{CeF}_{4-x}$ ,  $M\text{CeF}_6$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) методом спектроскопии диффузного отражения идентифицированы формы Ce(III) и Ce(IV). Для количественного определения разновалентных форм церия использованы разработанные ранее методики: Ce(IV) определяли по спектрам поглощения фосфорнокислых растворов, Ce(III) – по ослаблению окраски перманганата калия в фосфорнокислой среде. Установлено, что с повышением основности иона щелочно-земельного элемента в сложных фторидах  $M\text{CeF}_6$  происходит стабилизация формы Ce(IV).

5. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Т. Брауэра, в 6 т. М.: Мир, 1985. Т.1. С. 281.
6. Патент № 45138А Україна, МКУ7СО1F17/00. Спосіб одержання тетрафториду і трифториду церію. В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрьомін. – №2001053626. Опубл. 15.03.2002. Бюл. №3.
7. Бацанов С.С., Дербенева С.С., Бацанова Л.Р. Электронные спектры фторидов, оксифторидов и окислов редкоземельных металлов. *Журн. прикладн. спектроскопии*. 1969, 10(2), 332-336.
8. Keller C., Salzer M.. Ternäre fluoride des typs  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$  mit  $\text{LaF}_3$ -struktur. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29 (12), 2925-2934.
9. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Пер. с англ. Под ред. акад. И.В. Тананаева. М.: Атомиздат, 1972. С.80.
10. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А., Нечипоренко А.В., Садовская Л.В. Основность, кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах. *Электрохимия*. 2012, 48(10), 1100–1104.