

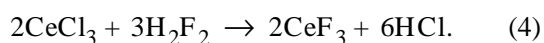
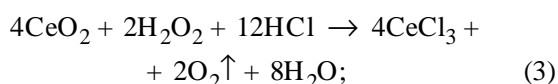
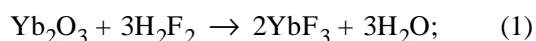
В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, В.Я. Марків, О.Г. Єршомін, І.В. Стоянова, Н.М. Белявіна, В.М. Ткач, О.В. Мозкова, М.І. Захаренко

СКЛАД, СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ У СИСТЕМІ YbF₃—CeF₃

Методами рентгеноструктурного та рентгенівського фазового аналізу, растрової електронної мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу досліджено склад та кристалічну структуру фаз, що утворюються при високотемпературній взаємодії між YbF₃ та CeF₃. В результаті встановлено формування твердих розчинів на основі подвійних фторидів церію та ітербію. Наявність в них Yb (II) та Ce (IV) виявлено завдяки появі та значному посиленню з температурою інтенсивних смуг поглинання в УФ-діапазоні спектру. Значення магнітного моменту зразків системи свідчать про деяке зменшення вмісту церію за рахунок вилітання CeF₄.

Ітербій та церій відносяться до елементів лантанідного ряду, яким притаманна змінна валентність — Yb (III) та Yb (II), Ce (III) та Ce (IV). Це має надавати особливих рис взаємодії між сполуками (зокрема, фторидами) цих елементів. На даний час діаграму стану і фазові рівноваги у системі YbF₃—CeF₃ не вивчено. Нами із застосуванням фізико-хімічних методів дослідження були вивчені фазовий склад і структура фаз, що утворюються у даній системі при стехіометричному співвідношенні (50 % мол.) компонентів та різних умовах термообробки (температура, атмосфера).

Вихідні сполуки (YbF₃ та CeF₃) синтезовані послідовним фторуванням оксидів елементів (Yb₂O₃ та CeO₂) фтороводневою кислотою (H₂F₂) або гідрофторидом амонію (NH₄HF₂); CeO₂ попередньо розчиняли у хлороводневій кислоті у присутності H₂O₂ як відновника. Рівняння відповідних реакцій можна записати наступним чином:



Отримані фториди металів зневоджували шляхом високотемпературної обробки у вакуумі, а потім перетоплювали у графітових тиглях в інертній атмосфері (Ar). Для вивчення взаємодії вихідні матеріали ретельно розтирали, змішували і пресували у таблетки діаметром ~20 мм та товщиною 10—15 мм. Таблетки вміщували у склоуглецевий тигель і спікали шляхом прожарювання при температурах 700, 800, 900, 1000 та 1100 °С протягом 4 год в інертному газі (He). Частиною останнього зі зразків прожарювали при

1100 °С у вакуумі ~10⁻¹ Па. З однієї з прожарених таблеток (800 °С) термічним (резистивний варіант) випаровуванням у вакуумі було одержано тонкоплівкове покриття. Процес випаровування проводили у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі (2—3)·10⁻³ Па зі швидкістю нанесення 25—30 нм/хв. Оптичні та експлуатаційні параметри покриття визначали за стандартною методикою [1].

Рентгеноструктурний та рентгенівський фазовий аналіз зразків системи проводили за методикою, наведеною в роботах [1, 2]. Рентгенівські дифракційні спектри знімали у дискретному режимі на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3 у фільтрованому мідному випромінюванні (крок сканування становив 0.05° з часом експозиції 4 с для порошків та 8 с для покриття). Відносна похибка визначення періодів ґраток фазових складових не перевищувала 0.03 %. Характерні дифракційні спектри деяких зразків системи YbF₃—CeF₃ показані на рис. 1.

Кількісне співвідношення лантанідів (церію та ітербію) у кожній з фаз визначали методом електронно-зондового мікроаналізу [3] за допомогою растрового електронного мікроскопа BS340, укомплектованого цифровою камерою та відповідною системою аналізу зображення, а також енергетичним аналізатором рентгенівських спектрів Link-860. Аналіз виконували при енергії збудження 20 кеВ, еталоном калібрування слугував кобальт при струмі на ньому 5·10⁻¹⁰ А. Аналіз зразка (або складової фази) тривав 50—200 с. Для розрахунку даних аналізу використано програму LAF4/FLS.

Спектри дифузного відбиття полікристалічних зразків (порошків) знімали за допомогою спектрофотометра Lambda-9 у діапазоні 200—2700 нм аналогічно тому, як описано в роботі [4].

Температурні залежності магнітної сприйнят-

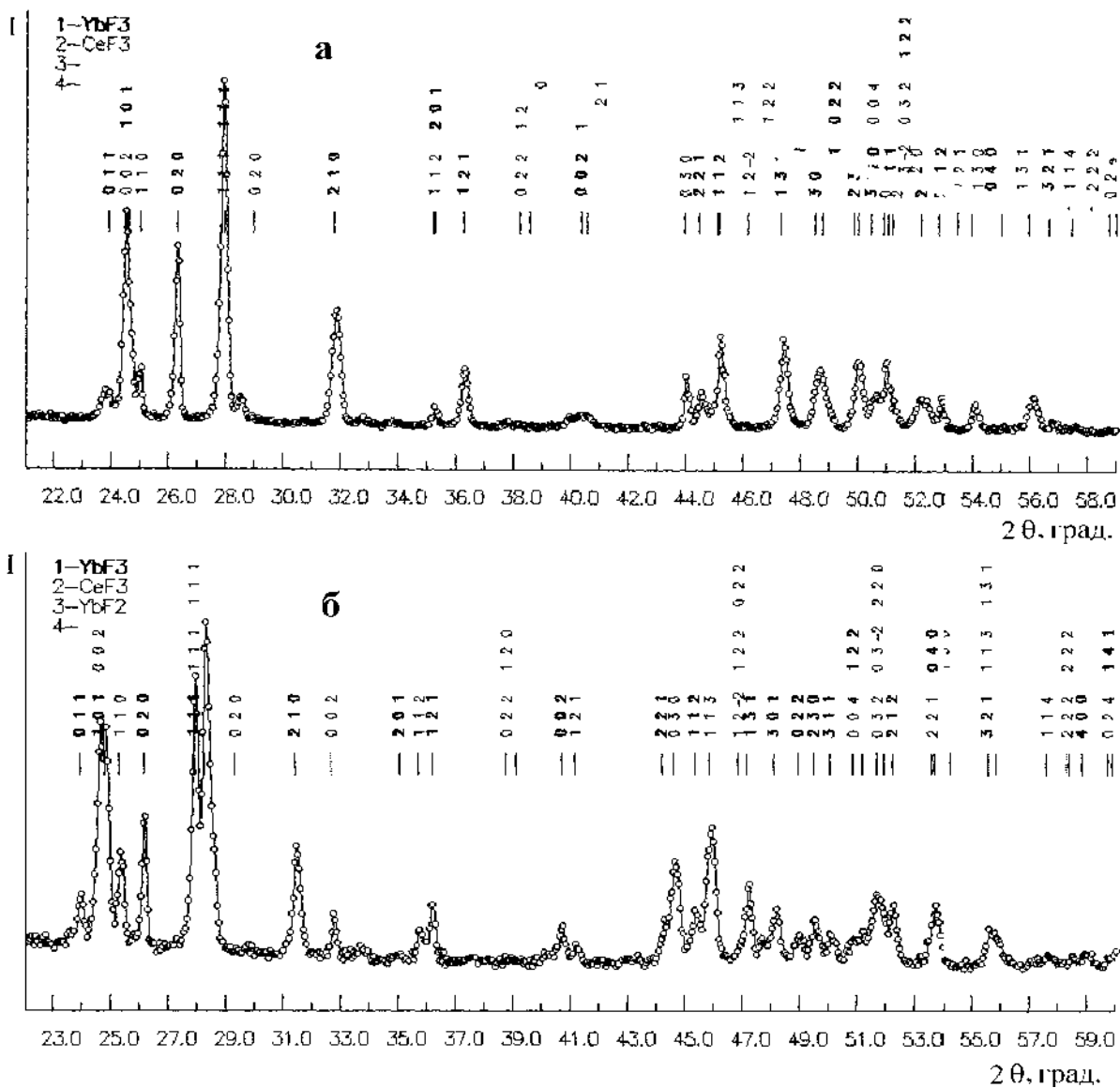


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм системи YbF₃—CeF₃: зразки 1 (а) і 5 (б).

ливості $\chi(T)$ досліджували у діапазоні 300—600 К відносним методом Фарадея на автоматизованому магнітометрі з використанням вагової головки АВГ 1—5 г. Чутливість установки складала $5 \cdot 10^{-11}$ см³/г, відносна похибка у вимірюванні χ не перевищувала 1%. Неоднорідне ізодинамічне магнітне поле (напруженість у зоні зразка становила $4.2 \cdot 10^5$ А/м) створювали стандартним електромагнітом ФЛ-1.

Результати рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів (рис. 1, табл. 1) свідчать, що високотемпературна взаємодія між YbF₃ та CeF₃ веде до утворення потрійних твердих розчинів на основі обох вихідних

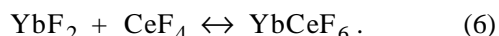
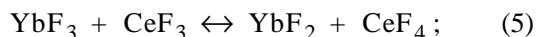
фторидів. Вміст третього компоненту у фазових складових (Yb,Ce)F₃ та (Ce,Yb)F₃ з підвищенням температури термообробки та при термообробці зразків у вакуумі зростає. При цьому певною мірою змінюються періоди кристалічної ґратки та кількісне співвідношення твердих розчинів. При високій температурі (1100 °С) зафіксовано утворення ще однієї фази — твердого розчину на основі фториду YbF₂ (вміст цієї фази при термообробці у вакуумі зростає). Фазовий склад залишку після вакуумного випаровування зразка досить близький до фазового складу спечених при 1000 або 1100 °С зразків. Проте нанесене покриття містить лише один твердий розчин (Ce,Yb)F₃.

Т а б л и ц я 1

Склад та періоди кристалічних ґраток фазових складових досліджених зразків

Зразок	Термообробка	(Ce,Yb)F ₃ (гексагональна)			(Yb,Ce)F ₃ (ромбічна)			Фаза на основі YbF ₂ (кубічна)	
		Вміст фази, %	Кількість Ce/Yb	a, c, Å	Вміст фази, %	Кількість Ce/Yb	a, b, c, Å	Вміст фази, %	a, Å
1	Спікання, 700 °С	33	0.965 / 0.035	7.126 7.282	67	0.888 / 0.112	6.175 6.779 4.485	0	—
2	Спікання, 800 °С	31	0.965 / 0.035	7.124 7.283	69	0.888 / 0.112	6.220 6.796 4.443	0	—
3	Спікання, 900 °С	23	0.653 / 0.347	7.125 7.267	77	0.888 / 0.112	6.243 6.820 4.437	0	—
4	Спікання, 1000 °С	41	0.800 / 0.200	7.029 7.115	59	0.863 / 0.137	6.267 6.833 4.447	0	—
5	Спікання, 1100 °С	40	0.639 / 0.361	7.032 7.185	52	0.807 / 0.193	6.263 6.820 4.434	8	5.471
6	Спікання, 1100 °С, вакуум	60	0.591 / 0.409	7.012 7.150	21	0.888 / 0.112	6.261 6.830 4.458	19	5.460
7	Вакуумне випаровування (залишок)	47	0.800 / 0.200	6.967 7.108	53	0.860 / 0.140	6.261 6.824 4.443	0	—
8	Покриття	100	—	6.962 7.130	0	—	—	0	—

За аналогією з дослідженою раніше системою EuF₃—CeF₃ [5] висунуто припущення про можливість перебігу окиснювально-відновної реакції між вихідними компонентами з наступним утворенням складних фторидів за схемами:



Складний фторид YbCeF₆ в продуктах синтезу входить до складу твердих розчинів на основі сполук YbF₃ та CeF₃. Утворення флюоритоподібних фаз типу YbF_{2+x}, очевидно, викликане випаровуванням найбільш леткої сполуки CeF₄ (з частковим розкладом) з наступним вивільненням YbF₂. Термодинамічні розрахунки перебігу реакції (5) з використанням параметрів вихідних реагентів та продуктів реакції, узятих з роботи [6], свідчать про її неможливість за стандартних умов ($\Delta G_{298}^0 > 0$); проте утворення складних фторидів за реакцією (6), а також вилітання CeF₄ зсувають рівновагу вправо.

Підтвердженням утворення сполук Yb (II) та Ce (IV) служать спектри дифузного відбиття. На них чітко простежується поява та посилення широкої смуги поглинання в УФ-діапазоні (рис. 2, а) завдяки 4f–5d електронним переходам в йонах Yb²⁺ і, особливо, переносу заряду Ce (III) → Ce (IV) та Yb (II) → Yb (III). Водночас, як не дивно, спостерігається тенденція до зростання інтенсивності характерних для йона Yb³⁺ смуг внутрішньоцентрових 4f–4f електронних переходів у близькому ІЧ-діапазоні спектру (рис. 2, б). Можливо, це є

відображенням певного зростання вмісту YbF₃, проте ймовірнішим є прояв зміни дисперсності порошоків з температурою.

Аналіз температурних залежностей $\chi(T)$ та $\chi^{-1}(T)$ (рис. 3) показує, що в досліджуваному інтервалі температур зразки системи YbF₃—CeF₃ є парамагнетиками, для яких χ описується рівнянням:

$$\chi = \chi_0 + N\mu_{\text{еф}}^2/3k(T-\theta_p), \quad (7)$$

де N — стала Авогадро, K — стала Больцмана, θ_p — парамагнітна температура Кюрі, $\mu_{\text{еф}}$ — ефективний магнітний момент, χ_0 — температурно-незалежна складова сприйнятливості. При цьому величина χ_0 є незначною порівняно з парамагнетизмом Кюрі–Вейса. Розраховані за цим рівнянням значення $\mu_{\text{еф}}$ (табл. 2) виявилися проміжними між значеннями ($\mu_{\text{еф}1}$, $\mu_{\text{еф}2}$) для кожного з компонентів (YbF₃ та CeF₃). Разом з тим

Т а б л и ц я 2

Магнітний момент та температура Кюрі деяких зразків системи YbF₃—CeF₃

Зразок*	Магнітний момент, μ_B	Температура Кюрі, К
YbF ₃	4.59	3.8
CeF ₃	2.53	-42
Зразок 1	3.74	15
Зразок 4	3.80	3
Зразок 5	3.72	12

* Розрахована адитивна величина 3.62.

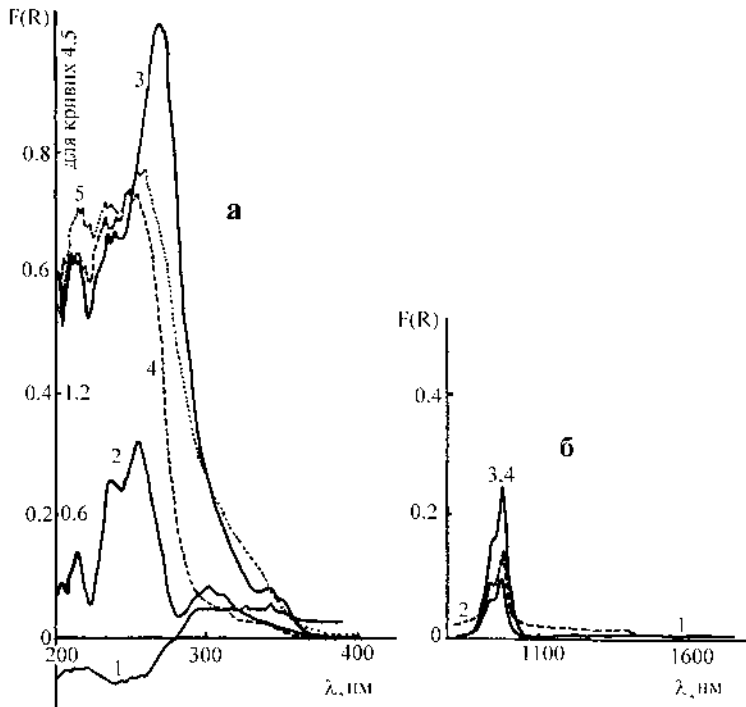


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття зразків системи $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ в УФ (а) та в близькому ІЧ (б) діапазонах спектру: зразки 1 (1); 3 (2); 4 (3); 5 (4); 6 (5).

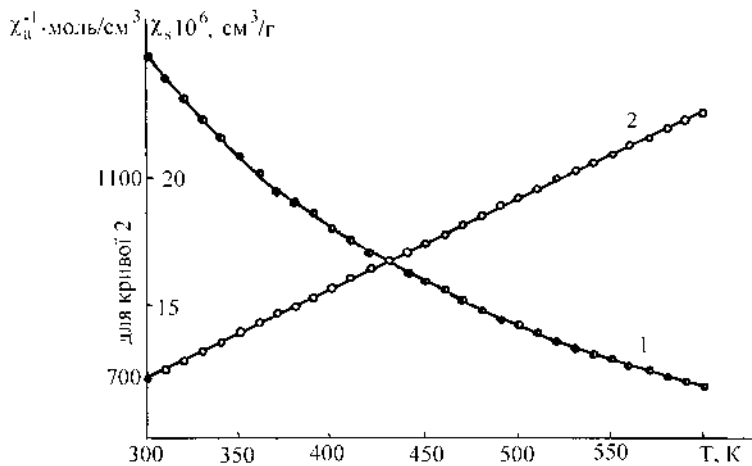


Рис. 3. Температурні залежності магнітної сприйнятливості (1) та оберненої до неї величини (2) зразка 1.

відмітимо, що μ_{ef} є дещо вищим за значення, розраховане за виразом:

$$\mu_{\text{ef,ад}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{ef1}}^2 + \mu_{\text{ef2}}^2}{2}} \quad (8)$$

Це може свідчити на користь певного зменшення вмісту церію завдяки випаровуванню CeF_4 при синтезі зразків.

Оптичні і експлуатаційні властивості одержаного покриття (зразок 7) завтовшки 2.4 мкм (оптична товщина) є проміжними між такими для покриттів з компонентів системи (тобто YbF_3 та CeF_3), а саме: показник заломлення становить 1.53—1.56, коефіцієнт розсіювання — 0.4—0.45 %, механічна міцність — приблизно 1000 обертів до протирання. Оптимізацією складу вихідного матеріалу, очевидно, можна значно підвищити зазначені параметри до рівня, властивого системі $\text{EuF}_3\text{—CeF}_3$ [9]. Зважаючи на більшу доступність YbF_3 порівняно з EuF_3 , систему $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ можна вважати перспективною для розробки плівкоутворюючого матеріалу для нанесення покриття з низьким показником заломлення для УФ-діапазону спектру.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеноструктурного і рентгеновского фазового анализів, растрової електронної мікроскопії і електронно-зондового мікроанализа дослідовані склад і кристалічна структура фаз, образуються при високотемпературному взаємодії між YbF_3 і CeF_3 . В результаті встановлено формування твердих розтворів на основі подвійних фторидів церія і іттербія. Наявність в них Yb (II) і Ce (IV) встановлено завдяки появленню і значительному посиленню з температурою інтенсивних полос поглинання в УФ-діапазоні спектра. Значення магнітного моменту образців свідчать про певне зменшення вмісту церія за рахунок улетучивання CeF_4 .

SUMMARY. By methods of a X-ray structural and X-ray phase analysis, raster electronic microscopy and electronic-probe microanalysis a composition and a crystal structure of phases formed at high-temperature interaction between YbF_3 and CeF_3 are investigated. As a result the formation of solid solutions on the basis of binary Cerium fluoride and Ytterbium fluoride are established. The availability of Yb (II) and Ce (IV) in them is established due to appearance and considerable strengthening of intensive bands of absorption in UV range of a spectrum with temperature. Values of a magnetic moment of the samples of the system indicate some decreasing of a content of Cerium presumably of a volatilising of CeF_4 .

1. Зінченко В.Ф., Сфрюшина Н.П., Кочерба Г.І. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2001. -2, № 3. -С. 351—360.

2. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II Міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". КФМ 97. -Львів, 1997. -С. 260, 261.
3. Гоулдстейн Дж., Ньюбері Д., Эчлін П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: Пер. с англ. / Под ред. В.И. Ветрова: В 2-х книгах. -М.: Мир, 1984.
4. Зінченко В.Ф., Єрємін О.Г., Єфрьюшина Н.П. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 18—22.
5. Zinchenko V.F., Efrushina N.P., Markiv V.Ya. et al. // Proc. Int. Conf. "Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges". /Ed. V. Skorokhod, 4–8 November 2002, Kyiv, Ukraine. -P. 56.
6. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов. -М.: Наука, 1990.
7. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы. -М.: Металлургия, 1984.
8. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. -М.: Атомиздат, 1972.
9. Пат. № 60760А України, МКІ⁷С03С17/22. -Опубл. 15.10.2003; Бюл. № 10.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 06.05.2004

УДК 541.183

Л.А. Белякова, А.М. Варварин, А.В. Хора

АДСОРБЦИОННАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ *

Представлены результаты изучения адсорбционной и химической иммобилизации β -циклодекстрина на поверхности кремнеземов, имеющих различную пористость. С помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа с программируемым нагревом, а также химического анализа поверхности кремнеземов продемонстрировано, что особенности процесса адсорбции–десорбции β -циклодекстрина зависят от пористой структуры адсорбентов.

Циклодекстрины (CD) могут образовывать устойчивые соединения включения типа “хозяин—гость” с различными молекулами и ионами [1—4]. В этих комплексах взаимодействие между молекулой CD и “гостем” осуществляется посредством сил дисперсионного притяжения поглощаемых молекул (или ионов) к внутренней полости “корзинки” циклодекстрина и (или) образования водородных связей с гидроксильными группами внешней поверхности молекул CD. Это свойство циклодекстринов используют для создания разнообразных супрамолекулярных структур, обладающих необычными адсорбционными и каталитическими свойствами [5—8], а также для изменения растворимости и биодоступности биологически активных и лекарственных соединений [2, 9—11].

В литературе описаны различные варианты иммобилизации циклодекстринов на органических полимерах, цеолитах, а также на природных и синтетических оксидных материалах [5—8, 12].

Несомненный интерес представляет иммобилизация CD на поверхности кремнеземных носителей. Методы синтеза кремнеземов разнообразны, что дает возможность получать их в виде пористых и непористых порошков, гранул, пленок и микросфер. Силанольные группы поверхности кремнезема являются активными центрами для разнообразных адсорбционных и химических превращений при контакте с неорганическими, органическими и кремнийорганическими соединениями [13—15].

Описанные в литературе способы иммобилизации циклодекстринов на поверхности носителей включают, как правило, стадию модифицирования молекул CD подходящими функциональными группами для последующего химического взаимодействия с поверхностью носителей. Получение производных CD представляет собой сложную синтетическую задачу. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка адсорбционной и

* Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии”.