

СПІВІСНУВАННЯ ЦЕРІЮ(III)/(IV) В ФОСФАТНИХ ТА МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВАХ

В. О. Зозуля¹, М. С. Слободяник¹, Т. І. Уцянівська², К. В. Тереміленко^{1*}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна;

²Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041, Україна

*e-mail: ktremilenko@gmail.com

Вперше систематично проаналізовано можливості контрольованого впливу на валентний стан церію в фосфатних та молібдатних розплавах. Методом кристалізації з розчинів у розплаві отримано низку молібдатів зі структурою шееліту $M^I Ce(MoO_4)_2$ (M^I – Li, Na, K, Cs) та встановлено області кристалізації $Na_3 Ce(PO_4)_2$. Вперше встановлено роль кислотності молібдатних, фосфатно-молібдатних та фторидно-фосфатних розплавів на стійкість сполук церію за різних ступенів окиснення: у більш кислих розплавах, що відповідають солям $M^I_2 Mo_3 O_{10}$ та $M^I_2 Mo_2 O_7$ (M^I = Li, Na, K, Cs), за низьких співвідношень $M/Mo = 0,5-0,8$, спостерігаємо стабілізацію нижчого ступеня окиснення церію (III). І навпаки, при збільшенні вмісту лужного елемента у розплавлених солях відбувається формування фази з високим ступенем окиснення церію у вигляді CeO_2 . Встановлену закономірність можна використати для одержання більшого кола неорганічних сполук на основі церію (III).

Ключові слова: шееліт, церій, молібдат, фосфат, сольовий розплав.

Постійна потреба у вдосконаленні існуючих функціональних матеріалів стимулює пошук нових сполук перехідних та рідкоземельних елементів із низкою необхідних фізико-хімічних характеристик [1]. Серед розмаїття нових матеріалів на основі складнооксидних сполук особливим потенціалом володіють молібдати, фосфати, ванадати та вольфрамат, що кристалізуються з формуванням споріднених каркасних мотивів. На жаль, широке впровадження

таких матеріалів у сучасні технології уповільнюється відсутністю загальних підходів до модифікування структури, морфології, поверхні, розміру зерна, концентрації домішок та керованого впливу на функціональні властивості.

Як номінально чисті, так і леговані рідкоземельними елементами кристали подвійних молібдатів із загальною хімічною формулою $Na^+ R^{3+}(MoO_4)_2$ (де R^{3+} – рідкоземельні елементи або Bi^{3+}) є оптичними

матеріалами, які належать до сімейства кристалів зі структурою типу шееліту [2–3]. Їхнє застосування як люмінофорів, лазерних середовищ і сцинтиляторів зумовлено високою ефективністю перетворення випромінювання, викликаного розупорядкуванням додекаедричних вузлів у результаті статистичного розподілу Na^+ і R^{3+} за цими позиціями [4]. Згідно з літературними даними, основними рідкоземельними елементами, які розглядають як легуючі домішки подвійних молібдатів, є Nd^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} та Yb^{3+} [5]. Структура таких молібдатів тісно пов'язана зі структурою шееліту з випадковим або упорядкованим розподілом металічних катіонів у положенні RO_8 . Деякі з них описано в ідеалізованій тетрагональній структурі як $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, каркас якого відносять до просторової групи $I4_1/a$ [6]. Попереднє рентгеноструктурне дослідження монокристалів показало, що симетрія сполук $\text{M}^1\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ залежить від співвідношення M^1/R , температури та процедури синтезу [5].

Серед подвійних молібдатів лантаноїдів сполуки церію(III) $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ на сьогодні все ж залишаються мало вивченими у зв'язку зі складністю їхнього одержання. Однією з основних причин такої прогалини у хімії складнооксидних сполук є надзвичайно висока інертність вихідної речовини церій(IV) оксиду та схильністю церію до окисно-відновних перетворень із формуванням CeO_2 як домішки. Так, для одержання чистого молібдату $\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з іонообмінними властивостями щодо торію, лужних та лужно-земельних катіонів використовували розчин із високою кислотністю $\text{pH} = 0,15\text{--}0,80$ [7], а для вирощування кристалів шеелітоподібного $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$

проводили гідротермальний синтез за присутності органічних поверхнево-активних речовин [8].

Отже, зважаючи на високу термічну і хімічну стійкість та перспективність каркасів на основі молібдатів церію зі структурою шееліту як матриць для люмінесцентних матеріалів, необхідним є пошук уніфікованого методу для одержання сполук $\text{Ce}(\text{III})$ у вигляді монокристалів та мікро/нанопорошків без домішок церій(IV) оксиду. Для цього необхідно не тільки оптимізувати склад вихідних речовин, умов проведення синтезу, а й встановити основні закономірності формування областей стабільності подвійних молібдатів церію(III) у вигляді монокристалів, керамік та нанопорошків.

Зазначену роботу присвячено взаємодії йонів церію(III) – церію(IV) у бінарних розчинах-розплавах, що містять фосфати та молібдати. Встановлено концентраційні та температурні умови одержання низки подвійних молібдатів $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) зі структурою шееліту та фосфатів $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$, $\text{NaCe}_2(\text{PO}_4)_3$ й $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$ з каркасною будовою. На основі ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено особливості їхньої будови та спектральні характеристики.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Монокристали молібдатів церію отримували у сольових розплавах системи складу $\text{M}^1 - \text{Ce} - \text{Mo} - \text{O}$, де $\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Як вихідні речовини використовували: MoO_3 (ч. д. а.), CeF_3 (х. ч.), K_2MoO_4 (х. ч.), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), Cs_2CO_3 (х. ч.), Li_2CO_3 (х. ч.). Ці речовини зважували відповідно до розрахованого співвідношення M^1/Mo . Вихідні шихти зі співвідношенням $\text{M}^1/\text{Mo} = 0,50$ до

1,30 готували шляхом змішування розрахованих кількостей молібдатів (K_2MoO_4 або $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) з MoO_3 для $M^I = K, Na$ та карбонатів (Cs_2CO_3 або Li_2CO_3) з MoO_3 для $M^I = Li, Cs$.

Шихту на основі $M^I_2MoO_4$ (або $M^I_2CO_3$, де $M^I = Cs$ або Li) та MoO_3 ретельно перетирали, використовуючи агатову ступку. Одержану суміш поміщали у платиновий тигель та нагрівали з використанням шахтної печі з автоматичним регулюванням температури з наступними циклами нагрівання/охолодження: 1) температуру підвищували від кімнатної температури до $950-1000\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$, щоб розплавити попередню суміш, та витримували в ізотермічних умовах $30-60$ хвилин. При цьому можна спостерігати отримання гомогенних розплавів; 2) вносили 7% мас. CeF_3 до розплаву при постійному перемішуванні; 3) суміш знову витримують за $1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом однієї години для гомогенізації розплаву; 4) одержаний розплав повільно охолоджували від $1000\text{ }^\circ\text{C}$ до $550\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ до початку утворення кристалів; 5) твердий розчин охолоджували до кімнатної температури. Задану температуру підтримували з точністю до $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$. Після завершення кристалізації розплави декантували з утворених кристалів та відмивали останні від залишків розплаву гарячою водою.

Монокристали фосфатів церію отримували у сольових розплавах системи складу: $M^I - Ce - P - O$, де $M^I = Na, K, Cs$. Як вихідні речовини використовували: NaH_2PO_4 (х. ч.), KH_2PO_4 (х. ч.), Na_2CO_3 (х. ч.), K_2CO_3 (х. ч.), H_3PO_4 (85%, х. ч.), CeF_3 (х. ч.), CsH_2PO_4 (х. ч.). Співвідношення у розплавах задавали в межах $M^I/P = 0,80-1,50$; $Ce/P = 0,05-0,08$. Тех-

нологію дослідження кристалоутворення вивчали за наведеною вище схемою.

Отримані сполуки досліджували за допомогою наступних фізико-хімічних методів:

1. Чистоту зразків підтверджено ІЧ-спектроскопією. ІЧ-спектри сполук записано на спектрометрі Perkin-Elmer-Spectrum для запресованого в диски KBr полікристалічного зразка.

2. Фазовий склад досліджено порошковою рентгенограмою (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α з діапазоном $\lambda = 1,54184\text{ \AA}$, $2\theta = 5-90^\circ$), який працює за формулюванням Брегга – Брентано ($\theta/2\theta$).

При зростанні співвідношення M^I/Mo (де $M^I = Li, Na, K, Cs$) у розплаві розчинність фториду церію(III) знижується, тому було обрано 7% мас як оптимальний вміст у кожному з розглянутих розплавів.

Для встановлення особливостей формування подвійних молібдатів лужного металу (Li, Na, K, Cs) та церію(III) детальні дослідження проводили для таких співвідношень: $M^I/Mo = 0,5, 0,7, 0,8, 1,0, 1,2, 1,3$ (Таблиця 1).

У випадку системи з $Li - Ce - Mo - O$ та $Na - Ce - Mo - O$ область кристалізації подвійного молібдату відповідає співвідношенню: $Li/Mo = 0,5-1,2$, а у $Na/Mo = 0,5-1,0$. Таким чином, за вказаних співвідношень основною фазою є $LiCe(MoO_4)_2$ (пр. гр. $I4_1/a$) або $NaCe(MoO_4)_2$ (пр. гр. $I4_1/a$).

При переході до системи $K - Ce - Mo - O$ ситуація є дещо іншою. За низьких співвідношень K/Mo подвійний молібдат утворюється з домішкою кристалічного $K_2Mo_2O_7$, а чистий продукт утворюється у вузькому інтервалі $K/Mo = 0,7-0,8$ і вже за співвідношення $K/Mo = 1$ знову утворюється CeO_2 .

Таблиця 1.

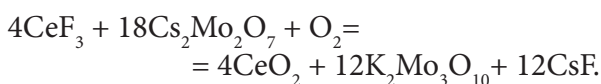
Склад кристалічних фаз та вихідних розчинів – розплавів систем $M^I - Ce - Mo - O$ (де $M^I - Li, Na, K, Cs$)

Table 1.

Crystalline phases composition obtained from molten systems $M^I - Ce - Mo - O$ ($M^I - Li, Na, K, Cs$).

M^I / Mo у розплаві	Отримані фази			
	$M^I = Li$	$M^I = Na$	$M^I = K$	$M^I = Cs$
0,5	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2 + K_2Mo_2O_7$	$CsCe(MoO_4)_2 + CeO_2$
0,7	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2$	$Cs_2Mo_3O_{10} + CeO_2$
0,8	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2$	$Cs_2Mo_3O_{10} + CeO_2$
1,0	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} + CeO_2$
1,2	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2 + CeO_2$	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} + CeO_2$
1,3	$LiCe(MoO_4)_2 + CeO_2$	CeO_2	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} + CeO_2$

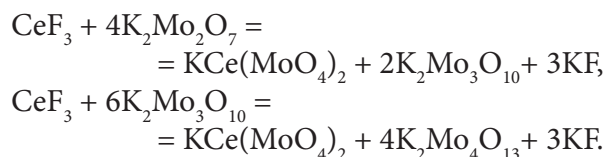
Аналогічну закономірність помічено для розплавів $Cs - Ce - Mo - O$, для якої отримати чистий подвійний молібдат не вдалося, оскільки область кристалізації $CsCe(MoO_4)_2$ вузька (за співвідношення $Cs/Mo = 0,5$ отримуємо $CsCe(MoO_4)_2$ та CeO_2 , а вже вище цього співвідношення утворюється $Cs_2Mo_3O_{10}$ та CeO_2). Отримані закономірності описано такою схемою взаємодії:



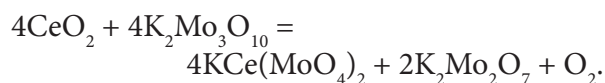
Отримані кристалічні фази ідентифіковано ІЧ-спектроскопією та рентгенографією порошку (рис.1). Смуги в області $700-935\text{ см}^{-1}$ (рис. 1а) віднесено до коливань MoO_4^{2-} , а симетричні та асиметричні коливання групи MoO_3 виділено для літєвої сполуки при 428 см^{-1} , натрій-вмісної сполуки при 403 см^{-1} , а для калійвмісної – 419 см^{-1} . Для подвійного молібдату калію-церію(III) структуру було встановлено

нами методом рентгеноструктурного аналізу монокристалів [9].

Для систем $K - Ce - Mo - O$ формування подвійного молібдату може бути представлено схемою взаємодії:



При цьому було встановлено, що при використанні як джерела CeO_2 у розплавах $K/Mo = 0,5-0,8$, рівновага взаємодії зсувається в сторону виділення подвійного молібдату церію(III):



Одержаний подвійний молібдат містить домішку CeO_2 , що, вочевидь, пов'язано з високою термічною і термодинамічною стабільністю кубічної модифікації церій (IV) оксиду.

Кількісне перетворення сполуки церію (IV) на (III) спостерігаємо тільки у випадку співвідношень, представлених у таблиці 1. При зростанні цих співвідношень рівно-

вага у розплаві зміщується в бік окисного перетворення сполук церію (III):

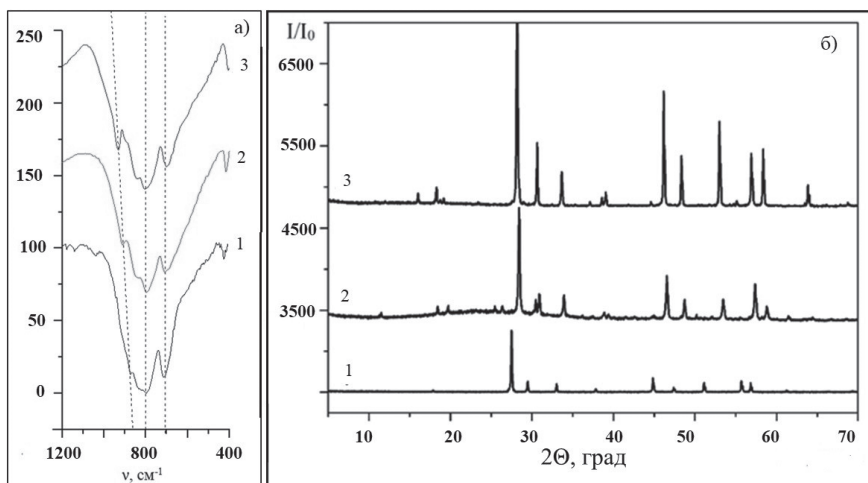
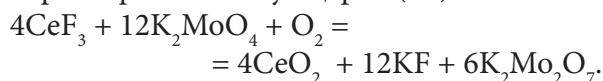


Рис. 1. ІЧ-спектри (а) та рентенограми $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, де $\text{M}^1 = \text{Li}$ (крива 1), Na (крива 2) та K (крива 3)

Fig. 1. FTIR spectra (a) and X-Ray powder patterns (b) of $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, where $\text{M}^1 = \text{Li}$ (curve 1), Na (curve 2) та K (curve 3).

Серед усіх фосфатів лантанідів досить складним завданням є одержання подвійних фосфатів церію(III). Така особливість пов'язується з високою термодинамічною та кінетичною стійкістю оксиду CeO_2 . Для оптимізації умов одержання фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ нами обрано солі NaF , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та Na_2MoO_4 як додаткові компоненти у реакції кристалізації подвійних фосфатів як найбільш реакційно здатного реагенту CeF_3 .

Для дослідження взаємодії у розплавах, що містять йони церію(III), було обрано сольові системи на основі фосфатів, фторидів та молібдатів. У випадку ортофосфатів церію(III), одержаних з розплавів $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, кристалізація відбувається з переважним формуванням CePO_4 за початкових співвідношень $\text{Na}/\text{P} > 1$. При цьому склад продукту

не змінюється у досить широкому інтервалі співвідношень $\text{Na}/\text{P} > 1,0-1,8$. Така закономірність зумовлена тим, що відповідні фосфатні розплави містять переважно метафосфатні цикли та розгалужені ланцюги, а катіони натрію та церію слугують компенсаторами заряду. У випадку охолодження таких розплавів відбувається перегрупування відповідних фрагментів таким чином, що кисневі поліедри церію(III) швидше конденсуються між собою, ніж з аніонними групами PO_4^{3-} . Таке припущення підтверджується будовою відповідного ортофосфату церію(III), де катіони Ce знаходяться в додекаедричному оточенні атомів кисню так, що формують тривимірний каркас шляхом поєднання між собою саме поліедрів CeO_8 . На противагу, подвійний

ортофосфат церію-натрію з таких розплавів одержати не можна, оскільки він містить ізольовані групи CeO_7 , кожен з яких оточений фосфатними тетраедрами. Нами встановлено, що оптимальними підходами до керованого синтезу таких острівкових структур є вирощування кристалів із висококожних розплавів.

З метою оптимізації умов одержання монокристалічного подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ за більш м'яких умов та нижчих температур нами обрано дві системи: $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ та $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. Солі NaF та Na_2MoO_4 , які було взято завдяки тому, що їхня присутність у фосфатних розплавах є одним із факторів деполімеризації фосфатних тетраедрів та зниження температури плавлення відповідної шихти завдяки формуванню низькоплавких евтектик.

На першому етапі дослідження для встановлення ролі фторидної компоненти було обрано систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ зі співвідношенням $\text{Na/P} = 1,0$ (Таблиця 1), а вміст NaF варіювався в межах від 20 до 60 % мол. За високого вмісту натрій-фториду – 60 % мол. – відповідні розплави схильні до моноклінної модифікації CePO_4 , однак вже при досягненні 45–40 % мол. з'являється домішка $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. За умови вмісту NaF 35 % мол. подвійний фосфат отримано у чистому вигляді. Подальше зниження вмісту натрій-фториду призводить до зменшення його ролі у процесах кристалізації і продукти взаємодії повністю відповідають результатам, одержаним для системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$.

Для встановлення ролі лужності комбінованих фосфатно-фторидних розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ досліджено процеси кристалізації за співвідношення $\text{Na/P} = 1,67$, що

відповідає $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaPO}_3 = 1$ (Таблиця 2). Так, за вмісту натрій-фториду від 30 до 60 % мол. спостерігаємо формування винятково $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. Таким чином, за спонтанного кристалотворення з фторидних розплавів вирішальну роль відіграє співвідношення Na/P , а вплив фторидної компоненти набуває структуроутворюючої сили за концентрації NaF від 30 до 60 %.

На противагу зазначеному, у молібдатних розплавах, що містили Na_2MoO_4 , зміна полів кристалізації відбувається більш плавно завдяки можливості варіювати співвідношення Na/P у широких межах. Так, при $\text{Na/P} = 1,83-3,60$ спостерігаємо співкристалізацію $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ й CePO_4 . Однак при досягненні $\text{Na/P} = 4,00$ у складі продуктів присутній тільки чистий подвійний ортофосфат.

Важливо підкреслити, що симетрія фосфатних тетраедрів у подвійному ортофосфаті близька до такої у CePO_4 . Однак кристалічні каркаси цих сполук відрізняються істотно: $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. Pbc_21 , $^\circ a = 5,874(1)$, $^\circ b = 13,952(2)$, $^\circ c = 18,470(1)$ Å, $^\circ V = 4090,63(2)$ Å³, структурний тип глазерит, тоді як CePO_4 має моноклінну монацитову структуру. Принциповою відмінністю цих каркасів є спосіб поєднання кисневих поліедрів церію(III). Якщо у випадку монациту тривимірний каркас утворюється за рахунок поєднання CeO_8 спільними ребрами і вершинами, то наявність натрію у структурі призводить до формування шарів, кожен з яких містить ізольовані CeO_8 , що оточено сімома фосфатними групами. Така деполімеризуюча роль катіонів натрію реалізується у розплаві завдяки присутності інертного розчинника.

Таблиця 2.

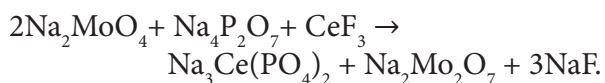
Співвідношення у вихідних розчинах-розплавах систем а) NaF – Na₂O – P₂O₅ та б) NaF – Na₂O – P₂O₅ – MoO₃, що містять 10 % мол. CeF₃ та отриманих кристалічних фаз

Table 2.

Reagents ratios within molten salts а) NaF – Na₂O – P₂O₅ and б) NaF – Na₂O – P₂O₅ – MoO₃, containing 10 % mol. CeF₃ and crystalline phases obtained.

Склад вихідного розплаву, % мол.				Na/P	Кристалічні фази
NaF	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃		
а) NaF – Na ₂ O – P ₂ O ₅					
60,0	15,0	15,0	–	1,0	склоутворення
50,0	20,0	20,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	22,5	22,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
40,0	25,0	25,0	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
35,0	27,5	27,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	30,0	30,0	–	1,0	CePO ₄
25,0	32,5	32,5	–	1,0	CePO ₄
20,0	35,0	35,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	28,1	16,9	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	37,5	22,5	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
18,0	45,0	27,0	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
б) Na ₂ O – P ₂ O ₅ – MoO ₃					
–	47,3	6,8	36,0	7,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	49,5	13,5	27,0	3,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	51,8	20,3	18,0	2,56	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	54,2	27,6	8,2	1,96	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	55,0	30,0	5,0	1,83	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	50,9	11,9	27,2	4,29	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	51,4	12,9	25,7	4,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	52,3	14,5	23,2	3,60	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄

Взаємодію в бінарних розплавах за участі фториду та молібдату можна показати таким чином:



У кожному з розглянутих випадків формування каркасу острівкової будови реалізується за рахунок кислотно-основної рівноваги між Na₂MoO₄ й Na₂Mo₂O₇ та Na₄P₂O₇ й NaPO₃ і може бути успішно використано не тільки для зниження температури кристалізації цільової фази, а й для цілеспрямованого моделювання умов

одержання функціональних матеріалів каркасної і острівкової будови. Тобто, так само як і натрій фторид, молібдат чинить деполімеризуючу дію, знижуючи в'язкість відповідного розплаву та температуру плавлення відповідної шихти. Отже, досягається контрольована зміна полів кристалізації та реалізується більш широкий інтервал робочих температур.

ВИСНОВКИ. Таким чином, вперше встановлено роль кислотності молібдатних, фосфатно-молібдатних та фторидно-фосфатних розплавів на стійкість сполук церію у різних ступенях окиснення: у більш кислих розплавах, що відповідають солям

$M^I_2Mo_3O_{10}$ та $M^I_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$) за низьких співвідношень $M/Mo = 0,5-0,8$ спостерігаємо стабілізацію нижчого ступеня окиснення церію(III). І навпаки, за збільшення вмісту лужного елементу у розплавлених солях відбувається формування фази з високим ступенем окиснення церію у вигляді CeO_2 . Встановлену закономірність можна використати для одержання більшого кола неорганічних сполук на основі церію (III).



Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант 0122U001959).

COEXISTENCE OF CERIUM(III)/(IV) IN PHOSPHATE AND MOLYBDATE MELTS.

**V.O. Zozuliia¹, M.S. Slobodyanik¹,
T.I. Uschapivska², K.V. Terebilenko^{1*}.**

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine;

² National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine,

15 Heroiv Oborony st., 03041 Kyiv, Ukraine

*e-mail: kterebilenko@gmail.com

For the first time, the possibilities of controlled influence on the valence states of cerium in phosphate and molybdate melts have been systematically analyzed. A series of molybdates with a scheelite structure, $M^I Ce(MoO_4)_2$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$), were obtained by crystallization from melt solutions, and the crystallization regions of $Na_3Ce(PO_4)_2$ were established. The role of the acidity of molybdate,

phosphate-molybdate, and fluoride-phosphate melts in the stability of cerium compounds in different oxidation states was determined for the first time. The role of acidity in molybdate, phosphate-molybdate, and fluoride-phosphate melts on the stability of cerium compounds in various oxidation states has been established. In more acidic melts corresponding to the salts $M^I_2Mo_3O_{10}$ and $M^I_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$) with low M/Mo ratios (0.5–0.8), stabilization of the lower oxidation state of cerium (III) is observed. To optimize the conditions for obtaining monocrystalline double phosphate $Na_3Ce(PO_4)_2$ under milder conditions and at lower temperatures, we selected two systems: $Na_2O-P_2O_5-NaF$ and $Na_2O-P_2O_5-MoO_3$. The salts NaF and Na_2MoO_4 were chosen because their presence in phosphate melts is one of the factors that depolymerize phosphate tetrahedra and lower the melting temperature of the corresponding batch due to the formation of low-melting eutectics. Thus, with a sodium fluoride content ranging from 30 to 60 mol.%,

the exclusive formation of $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ is observed. Thus, during spontaneous crystallization from fluoridemelts, the Na/P ratio plays a decisive role, while the influence of the fluoride component becomes structurally formative at NaF concentrations between 30 and 60%. Conversely, with an increase in the content of alkali elements in the molten salts, the formation of a phase with a high oxidation state of cerium in the form of CeO_2 occurs. The established pattern can be used to obtain a broader range of inorganic compounds based on cerium (III).

Keywords: scheelite; cerium; molybdate; phosphate; saltmelt.

ЛІТЕРАТУРА

- Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting ($\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$) phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41). P. 15043–15056. doi:10.1039/D3DT02716C
- Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X... & Wang L. Bi^{3+} induced broad NUV-excitation band in Eu^{3+} -doped red phosphor with scheelite-related structure. *J. Lumin.* 2020. P. **221**. 117019. doi:10.1016/j.jlumin.2019.117019
- Moura J.V.B., Luz-Lima C., Pinheiro G.S., & Freire P.T.C. Temperature-induced isostructural phase transition on $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ system: A Raman scattering study. *Spectrochimica Acta Part A.* 2019. **208**. P. 229–235. DOI: 10.1016/j.saa.2018.10.017
- Li L., Zhang J., Zi W., Gan S., Ji G., Zou H., & Xu X. Synthesis and luminescent properties of high brightness $\text{MRE}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ (M= Li, Na, K; RE= Gd, Y, Lu) red phosphors for white LEDs. *SolidStateSci.* 2014. **29**. P. 58–65. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.003
- Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and up conversion luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Ferroelectrics.* 2022. **598**(1). P. 96–108. doi:10.1080/00150193.2022.2102826
- Zhang L., Meng Q., Sun W. & Lü S. Temperature-sensing characteristics of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. *Ceram.Int.* 2021. **47**(1). P. 670–676. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.175
- Nilchi A., Maalek B., Khanchi A., Maragheh M.G. & Bagheri A. Cerium (IV) molybdate cation exchanger: synthesis, properties and ion separation capabilities. *Radiat. Phys. Chem.* 2006. **75**(2). P. 301–308. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2005.07.003
- Moura J.V.B., Pinheiro G.S., Silveira J.V., Freire P.T.C., Viana B.C. & Luz-Lima C. $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance. *J.Phys.Chem.Solids.* 2017. **11**. P. 258–265. DOI: 10.1016/j.jpics.2017.08.011
- Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Klymyshyna K.E., Baumer V.N., Slobodyanik M.S., Khomenko E.V. & Dotsenko V.P. Single crystals of $\text{KRE}(\text{MoO}_4)_2$, (RE-Ce, Pr) obtained from fluorides: scheelite-related structure and luminescence. *CrystalResearchandTechnology.* 2017. **52**(12). P. 1700222. DOI: 10.1002/crat.201700222

REFERENCES

- Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting ($\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$) phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41): 15043–15056. doi:10.1039/D3DT02716C
- Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X... & Wang L. Bi^{3+} induced broad NUV-excitation band in Eu^{3+} -doped red phosphor with

- scheelite-related structure. *J.Lumin.* 2020. **221**: 117019.
doi:10.1016/j.jlumin.2019.117019
- Moura J.V.B., Luz-Lima C., Pinheiro G.S., & Freire P.T.C. Temperature-induced isostructural phase transition on $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ system: A Raman scattering study. *Spectrochimica Acta Part A*. 2019. **208**: 229–235.
DOI: 10.1016/j.saa.2018.10.017
 - Li L., Zhang J., Zi W., Gan S., Ji G., Zou H., & Xu X. Synthesis and luminescent properties of high brightness $\text{MRE}(\text{MoO}_4)_2$: Eu^{3+} (M= Li, Na, K; RE= Gd, Y, Lu) red phosphors for white LEDs. *SolidStateSci.* 2014. **29**: 58–65.
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.003
 - Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and up conversion luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Ferroelectrics*. 2022. **598**(1): 96–108.
doi:10.1080/00150193.2022.2102826
 - Zhang L., Meng Q., Sun W. & Lü S. Temperature-sensing characteristics of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: Sm^{3+} , Tb^{3+} phosphors. *Ceram. Int.* 2021. **47**(1): 670–676. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.175
 - Nilchi A., Maalek B., Khanchi A., Maragheh M.G. & Bagheri A. Cerium (IV) molybdate cation exchanger: synthesis, properties and ion separation capabilities. *Radiat. Phys. Chem.* 2006. **75**(2): 301–308.
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2005.07.003
 - Moura J.V.B., Pinheiro G.S., Silveira J.V., Freire P.T.C., Viana B.C. & Luz-Lima C. $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance. *J.Phys.Chem.Solids*. 2017. **11**: 258–265.
DOI: 10.1016/j.jpjcs.2017.08.011
 - Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Klymyshyna K.E., Baumer V.N., Slobodyanik M.S., Khomenko E.V. & Dotsenko V.P. Single crystals of $\text{KRE}(\text{MoO}_4)_2$, (RE=Ce, Pr) obtained from fluorides: scheelite-related structure and luminescence. *CrystalResearchandTechnology*. 2017. **52**(12): 1700222.
DOI: 10.1002/crat.201700222

Стаття надійшла 21.01.2025.