

На правах рукописи

Сальникова Елена Ивановна

**КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ  
 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}, \text{Y}$ ),  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ )**

**02.00.04 - физическая химия**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук**

Тюмень – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
*Андреев Олег Валерьевич*

Официальные оппоненты: *Бамбуров Виталий Григорьевич*,  
доктор химических наук, профессор, член-корр.  
РАН, Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии твердого  
тела Уральского отделения Российской  
академии наук, главный научный сотрудник

*Качалова Галина Степановна*,  
кандидат химических наук, доцент,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тюменский  
государственный архитектурно-строительный  
университет», доцент кафедры общей и  
специальной химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тюменский  
государственный нефтегазовый университет»

Защита состоится «12» мая 2012 г. в 15 часов 00 минут на заседании  
диссертационного совета ДМ212.274.11 при Федеральном государственном  
бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального  
образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003,  
г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования «Тюменский государственный  
университет»

Автореферат разослан «    » апреля 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

Ларина Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Кристаллофосфоры на основе твердых растворов  $\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}''_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) являются конкурентно способными материалами, применяются для создания рентгеновских экранов, электронно-оптических преобразователей (ЭОП), индикаторных экранов [1], являются перспективными лазерными материалами. В [2] показано, что при возбуждении кристаллов  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  электронным пучком имеет место интенсивное излучение  $\text{Nd}^{3+}$  в фиолетовом диапазоне. В [3] рассмотрены оптические свойства  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$  (0,1%) и показана возможность использования вещества для оптической керамики. Среди соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) имеются матричные среды, к которым относятся окисульфиды  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , ( $\text{Ln} = \text{La} \dots \underline{4f^0}5d^16s^2$ ;  $\text{Gd} \dots \underline{4f^7}5d^16s^2$ ;  $\text{Y} \dots 4d^1\underline{4f^0} 5s^2$ ,  $\text{Lu} \dots \underline{4f^{14}}5d^16s^2$ ), а также ионы – активаторы, к которым относится большинство РЗЭ.

Высокие температуры плавления окисульфидов: для  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - 2340$  К, для  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} - 2250$  К, для  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} - 2430$  К, для  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S} 2370$  К определяют сложность технических решений при получении образцов окисульфидов направленной кристаллизацией из расплава. Получение поликристаллических образцов лазерных материалов методом прессования, активно развиваемый в последние годы, для окисульфидных фаз не применялся.

Способ получения соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  при обработке сульфатов лантаноидов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  в потоке водорода технологичен, экологичен, побочными продуктами восстановления являются вода и незначительное количество сернистого газа, который легко улавливается. В литературе имеются немногочисленные данные об обработке в потоке водорода  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  [4].

Не установлен температурный интервал в котором реакция протекает количественно. Не установлены примеси, образующиеся при температурах ниже или выше температур получения гомогенных продуктов; не определена последовательность фазовых превращений при протекании реакции; не построены кинетические зависимости выхода продуктов реакции от времени. Не изучалось влияние размеров и формы частиц на кинетические характеристики процесса.

**Цель** работы состоит в установлении возможных фазовых состояний при обработке сульфатов редкоземельных элементов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}, \text{Y}$ ),  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ ) в потоке водорода и определении кинетических характеристик протекающих процессов.

### **Задачи исследования:**

1. Установить закономерности фазовых превращений при обработке сульфатов лантаноидов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}, \text{Y}$ ) в потоке водорода при температурах 770 К, 870 К, 1020 К, 1170 К, 1270 К, построить диаграммы фазовых превращений происходящих процессов.

2. Определить кинетические характеристики протекающих процессов при обработке соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в потоке водорода при 950 К, 1020 К, 1170 К.
3. Определить изменение формы и размеров частиц в процессе химических реакций.

#### **Научная новизна:**

1. Установлены фазовые состояния, образующиеся при температурной обработке в потоке водорода соединений  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}, \text{Y}$ ),  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и впервые построены диаграммы фазовых превращений ( $T - \tau$ ). На диаграммах фазовых превращений в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) имеется 5 полей состояний фаз; в системах  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) - 7 полей; ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$ ) - 6 полей. В ряду  $\text{La} - \text{Sm}$  монотонно уменьшается поле гомогенности фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , которое в системах для  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$  отсутствует.
2. Определены температуры начала протекания фазовых превращений  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (I);  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  (II);  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$  (III). При обработке порошков соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в ряду  $\text{La} - \text{Sm}$  монотонно изменяются температуры фазовых превращений по реакции (II) в интервале 920 К (La) - 940 К (Sm); по реакции (III) в интервале 1220 К (La) - 1090 К (Sm). При обработке безводных сульфатов лантаноидов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  фазовые изменения начинают происходить по реакции (I) при температурах 710 К (La) - 800 К (Y); по реакции (II) 740 К (La) - 820 К (Y); по реакции (III) 1220 К (La) - 840 К (Y).
3. Кинетические зависимости фазовых превращений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), аппроксимированные по уравнению Авраами-Ерофеева, имеют наибольшие значения критерия Фишера. Значения энергии активации реакции превращения  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  составляют: из  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$   $45100 \pm 1500$  Дж/моль; из  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$   $54700 \pm 2500$  Дж/моль; из  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$   $42950 \pm 2950$  Дж/моль; из  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$   $40700 \pm 1700$  Дж/моль.

#### **Практическая значимость.**

Построенные диаграммы фазовых превращений при температурной обработке порошков соединений  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$ ),  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в потоке водорода позволяют подобрать необходимые температурно-временные параметры обработки веществ для получения образцов необходимых фазовых состояний. Для сульфатов лантаноидов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) определены температурные интервалы продолжительности обработки в потоке водорода, позволяющие получать гомогенные образцы соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обработка сульфатов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$ ) при температурах, на 30 К – 50 К превышающих температуру начала протекания фазового превращения по реакции (II), обеспечивает максимальный выход соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Получение сульфатов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  путем постепенного осаждения, медленной

кристаллизации позволяет формировать в шихте микро- и наноразмерные частицы.

**Достоверность** экспериментальных данных обеспечивается применением адекватных физико-химических методов с использованием современного, поверенного оборудования, при согласованности результатов в параллельных опытах. Использовано современное программное обеспечение PDWin 4.0, POWDER 2.0.

**На защиту выносятся:**

1. Впервые построенные диаграммы фазовых превращений при температурной обработке сульфатов редкоземельных элементов  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в потоке водорода. Количество полей фазовых состояний на диаграммах.
2. Установленные закономерности изменения температур начала фазовых изменений  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (I);  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  (II);  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$  (III).
3. Кинетические характеристики процессов в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ) при 950 К, 1020 К, 1120 К, 1170 К.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы представлены на Седьмом семинаре СО РАН – Уро РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2-5 февраля 2010); XX-XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Екатеринбург, 2—24 апреля 2010, 19-23 апреля 2011); IX Международном Курнаковском совещании по физико - химическому анализу (Пермь, 5-9 июля 2010); Конференции РХО им. Д. И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии новых материалов и продуктов» (Москва, 28-29 сентября 2010); V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2010» (Воронеж, 3-8 октября 2010); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы химии. Теория и практика» (Уфа, 21-23 октября 2010); Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 17-22 октября 2010); III Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 1-3 ноября 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 25-30 сентября 2011); Международной научной конференции «Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование» (Пермь, 21-25 ноября 2011); X Всероссийской конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» (Тула, 17 октября 2011), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 6-10 февраля 2012).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, статьи в трудах конференций, тезисы докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г., ГК № 6к/ 143 – 09 ( П 646), НИР государственного задания (шифр 3.3763. 2011 (7-12)).

**Выполнение эксперимента.** Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структурный анализ природных объектов и наносистем» при кафедре неорганической и физической химии при ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

**Личный вклад автора** заключался в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследования. Результаты, представленные в работе, получены самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (136 источников), приложения. Работа изложена на 162 страницах, приложение включает 22 рисунка.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость диссертации, сформулирована цель работы, указаны основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе работы** обобщены литературные данные по оксисульфидам редкоземельных элементов. Приведены литературные данные по структурам и свойствам соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обобщены литературные данные по фазовым превращениям, кинетическим характеристикам процессов при обработке сульфатов РЗЭ в потоке водорода, сульфидирующих газов, по фазовым диаграммам систем  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , по кинетике гетерогенных реакций, имеющиеся данные по кинетике образования оксисульфидов лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ).

**Вторая глава** посвящена описанию методики получения осажденных сульфатов редкоземельных элементов, методики определения кинетических параметров реакций, протекающих в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и методов физико-химического анализа.

Обработка сульфатов лантаноидов проводилась в потоке водорода на установке, состоящей из печи и генератора водорода. Навеску сульфата растирали в ступке и просеивали через сито с размерами ячейки 125 микрон, затем помещали в вертикальный реактор, через который пропускали постоянный поток водорода. Температуру в печи с точностью  $\pm 2$  °С устанавливали с помощью регулятора РИФ-101. На выбранных этапах синтеза реактор охлаждали и отбирали пробу.

Процедура обработки заключалась в подборе на компьютере методом покоординатного спуска таких значений  $k$  и  $n$ , при которых модельные зависимости наилучшим образом соответствовали экспериментальным данным. Наилучшее соответствие понималось так, как это принято в методе наименьших квадратов (по минимальному значению остаточной дисперсии):

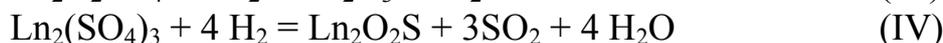
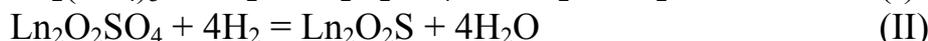
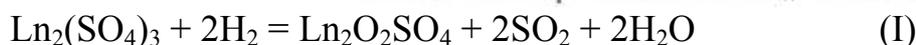
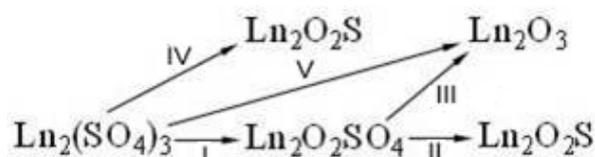
$$S = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\alpha_{i\text{exp}} - \alpha_{i\text{mod}})^2,$$

где  $\alpha_{i\text{exp}}$   $\alpha_{i\text{mod}}$  - экспериментальные и модельные значения соответственно,  $m$  - количество экспериментальных точек. Качество описания оценивалось критерием Фишера:  $F = \frac{S_0}{S}$ , где  $S_0$  - общая дисперсия:  $S_0 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\alpha_{i\text{exp}} - \langle \alpha_{i\text{exp}} \rangle)^2$ ,

где  $\langle \alpha_{i\text{exp}} \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \alpha_{i\text{exp}}$  - среднее арифметическое значение степени превращения в экспериментальных точках. Критерий Фишера (безразмерная величина) показывает, во сколько раз теоретическая модель описывает экспериментальные данные лучше, чем простое усреднение. После нахождения констант скорости реакции  $k$ , по такой же методике, с использованием уравнения Аррениуса:  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  определялась энергия активации  $E_a$ .

**Физико-химические методы анализа.** Использован комплекс современного научно-исследовательского оборудования, градуированного по стандартным методикам. Все экспериментальные данные получены в трех-пяти параллельных опытах, результаты измерений обработаны с использованием методов математической статистики. При обработке результатов измерений на высокотехнологичном оборудовании: дифрактометры ДРОН- 6 и ДРОН- 7; с использованием  $\text{CuK}\alpha$ - излучения, Ni-фильтр применяли специализированное программное обеспечение, поставляемое с оборудованием. По данным рентгенодифракционного анализа фазовый состав образцов установлен с использованием программного комплекса PDWin 4.0, POWDER 2.0. Микроструктурный анализ проводили на полированных образцах с использованием оптического металлографического микроскопа: «МЕТАМ РВ-22» для установления количества фаз. Зондовую нанолaborаторию «Ntegra», управляемую посредством программы «Nova» в операционной системе Windows XP, использовали для исследования морфологии поверхности соединений сульфатов и оксисульфидов редкоземельных элементов, изменения формы и размера зерен в процессе фазовых превращений сульфатов в порошкообразном состоянии. Электронный микроскоп «JEOL JSM-6510 LV» использовали для определения поверхности и размеров частиц шихты.

**Третья глава** посвящена описанию фазовых превращений при обработке сульфатов редкоземельных элементов  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ),  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$ ) в потоке водорода. Обработка сульфатов проводилась при температурах 770 К, 870 К, 1020 К, 1120 К, 1170 К, 1270 К. Составлена схема фазовых превращений и предложены уравнения химических реакций, происходящих при обработке сульфатов лантаноидов в потоке водорода:



**Кинетика фазовых превращений в системе  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ).** Построены диаграммы фазовых превращений при обработке сульфатов оксолантаноидов  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в потоке водорода в зависимости от температуры и продолжительности обработки (рис.1). Диаграммы отражают фазовое состояние системы, которое образуется при обработке исходной шихты с заданными характеристиками при температуре  $T$ , скорости подачи водорода  $v$ , время обработки  $\tau$ . Всего зафиксировано существование 5 полей состояний фаз, взаимное расположение полей полностью соответствует правилу Палатника: «Если в диаграмме тройной системы два пространства (объема) состояний разделены друг от друга поверхностью, то отвечающие им состояния отличаются друг от друга на одну фазу» [5]. Диаграмма фазовых превращений, как и диаграмма состояния объективно отражают фазовые состояния только для тех состояний частиц шихты, к которым применимо понятие «фаза».

Фазовооднородные соединения  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  получали при обработке  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  на воздухе при 1370 К. Вещества растирали, отбирали фракции с размером частиц менее 125 мкм. Обработка  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в потоке водорода при температурах 870 К, 920 К (продолжительностью до 300 минут) не приводила к изменению фазового состояния веществ. На дифрактограммах присутствуют рефлексы соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . На дифрактограммах образцов, отожженных при 920 К, зафиксирован повышенный уровень шума. Обработка образцов соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  при 950 К приводит к фазовым изменениям. Сначала образцы становятся двухфазными  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , а затем однофазными  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  такие же фазовые превращения происходят при температурах обработки 1020 К, 1170 К. С повышением температуры сокращается время достижения гомогенного состояния  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Фазовые состояния образцов на диаграмме отражают следующие поля:  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Линия, разграничивающая поля  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  соответствует температуре начала протекания реакции (II). Для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  значения температур в пределах ошибок определения изменяется в незначительной степени (табл.1). На диаграммах фазовых превращений линии (II) и (III) имеют незначительный наклон к оси абсцисс. В обрабатываемом веществе всегда имеется небольшое количество активных частиц, с которыми должны произойти соответствующие фазовые превращения при существенном

увеличении продолжительности обработки. С повышением температуры линия, разграничивающая поля состояний фаз  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  приближается к оси ординат, но не пересекает ось. Уже при нахождении частиц фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в контакте с потоком водорода требуется время для образования зародышей фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  и их роста до размеров фазы. В системах имеется одна точка пересечения линий, из которых исходит линия (III). Температура точки и линии соответствует температуре начала протекания реакции (III). Данная линия ограничивает область гомогенности фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ .

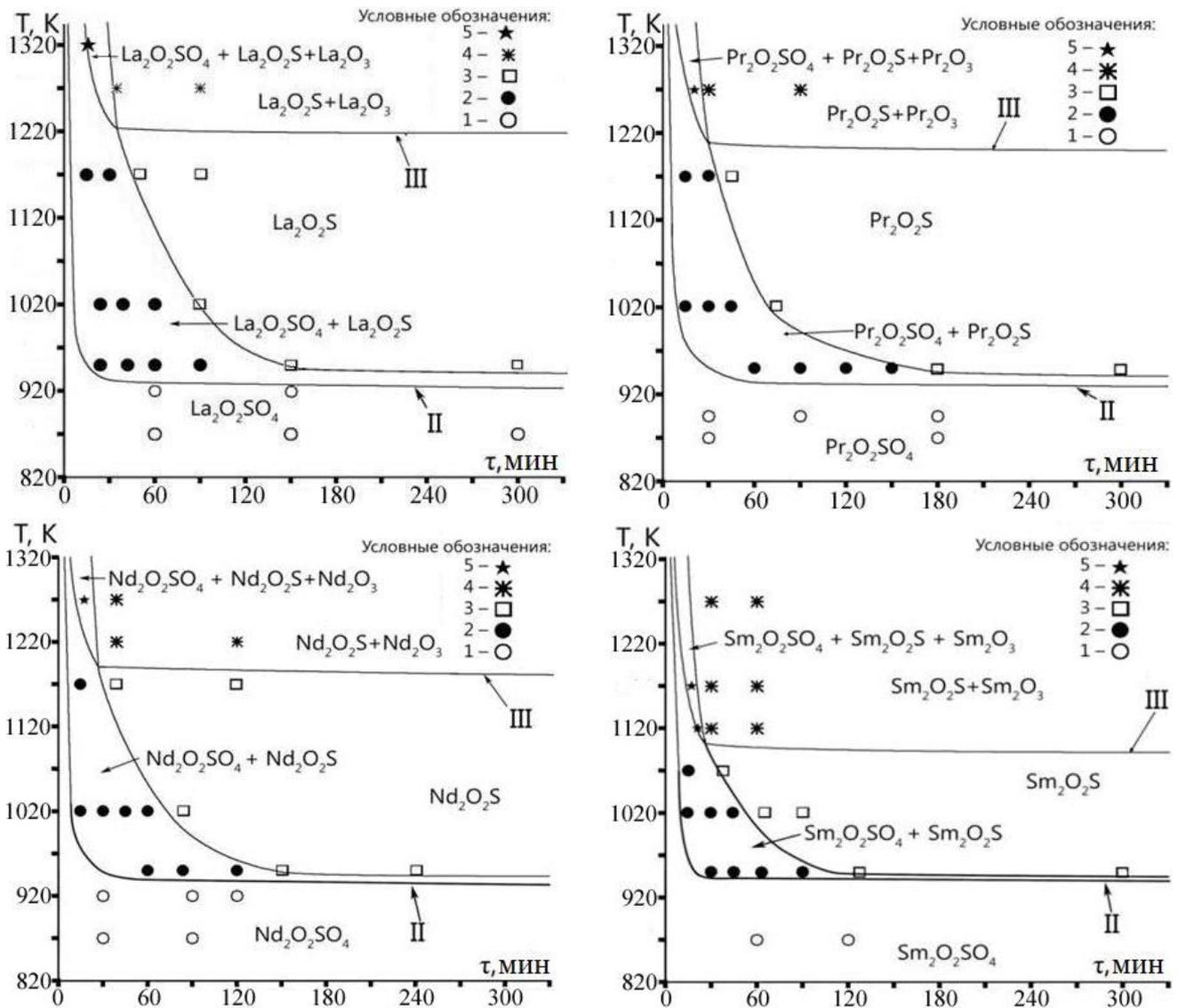
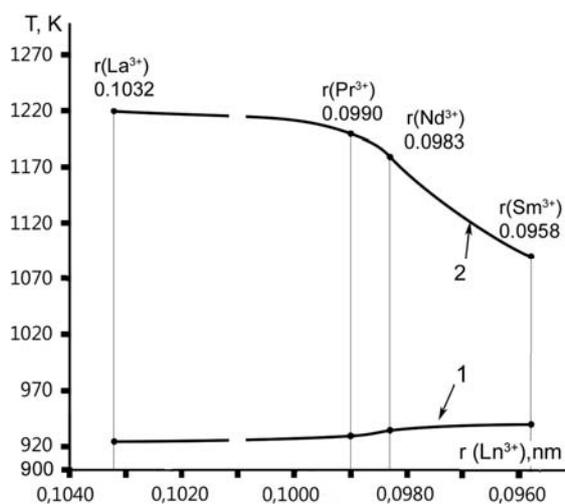


Рисунок 1. Диаграммы фазовых превращений в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в координатах «температура - время». Фазовые состояния в системах: **1** -  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ; **2** -  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ; **3** -  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ; **4** -  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ ; **5** -  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$

Экспериментально зафиксировано поле одновременного присутствия в



образце трех фаз  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ . К появлению поля приводит параллельное протекание в пробе реакций (II) и (III). С повышением температуры пропорционально увеличивается содержание оксидных фаз  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , образующихся по реакции (III). Температура реакции (III) в ряду РЗЭ понижается по полиномиальному закону (рис. 2). Экстраполяция зависимости на последующие элементы позволяет предполагать, что поле гомогенности фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  для РЗЭ иттриевой подгруппы должно исчезнуть. Построен график изменения температур начала реакций (рис.2).

Рисунок 2. Изменение температур начала протекания реакций (II) и (III) при обработке в потоке водорода соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). Условные обозначения: линия 1 – для реакции (II); линия 2 – для реакции (III)

Таблица 1

Температуры начала протекания реакций ( II, III) при обработке соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  в потоке водорода (продолжительность обработки до 360 мин.)

Реакции	Исходные соединения, температура начала протекания реакции, $\pm(10-15)$ K			
	$\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (II)	920	930	940	940
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 = \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (III)	1220	1200	1180	1090

**Кинетика фазовых превращений в системах  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$ ).** Использование в качестве исходных веществ безводных сульфатов РЗЭ  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  по сравнению с  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  приводит к появлению на диаграмме фазовых превращений дополнительных полей фазовых состояний (рис. 3, 4). Температура взаимодействия сульфатов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  с потоком водорода в ряду La – Er закономерно повышается от 710 K (La) до 800 K (Er). Скорость фазового превращения  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) при температурах 710 K – 800 K за выбранное время термообработки 480 минут не приводит к образованию гомогенной фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Экспериментально зафиксировано только фазовое состояние  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Появление фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  в образцах, обработанных при 770 K, 870 K, 950 K позволяет определить температуру начала протекания реакции (II). Имеются трехфазные состояния системы  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , при которых реакция (I) еще не полностью прошла, а уже протекает реакция (II). Выделенное на диаграммах

поле  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  при завершении протекания реакции (I) трансформируется в двухфазное поле  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , которое, в свою очередь, по завершению протекания реакции (II), граничит с полем гомогенности фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Как и на диаграмме фазовых превращений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), на диаграмме обработки  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  имеется точка пересечения линий, из которой исходит линия (III). Данная температура соответствует началу протекания реакции (III). Выше температуры реакции (III) реакции (II) и (III) протекают параллельно, что приводит к появлению на диаграмме поля трехфазного состояния  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ . В виду высоких температур полное протекание реакций (II) и (III) должно завершиться за непродолжительное время обработки и приводить к появлению стабильного поля  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ .

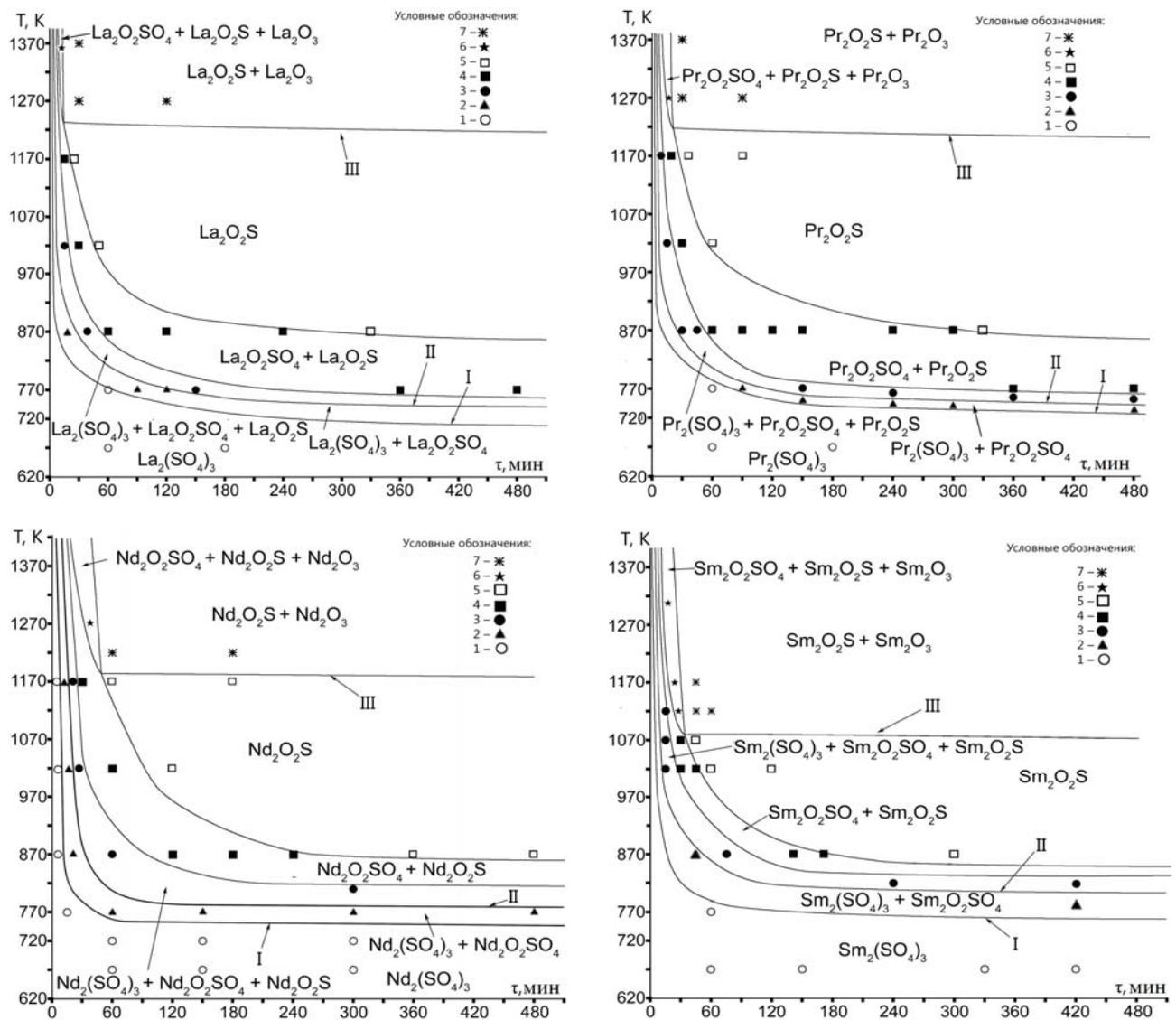


Рисунок 3. Диаграммы фазовых превращений в системах  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в координатах «температура-время». Фазовые состояния в системе: 1-  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2-  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ; 3-  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ; 4-  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ; 5-  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ; 6-  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ ; 7-  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ .

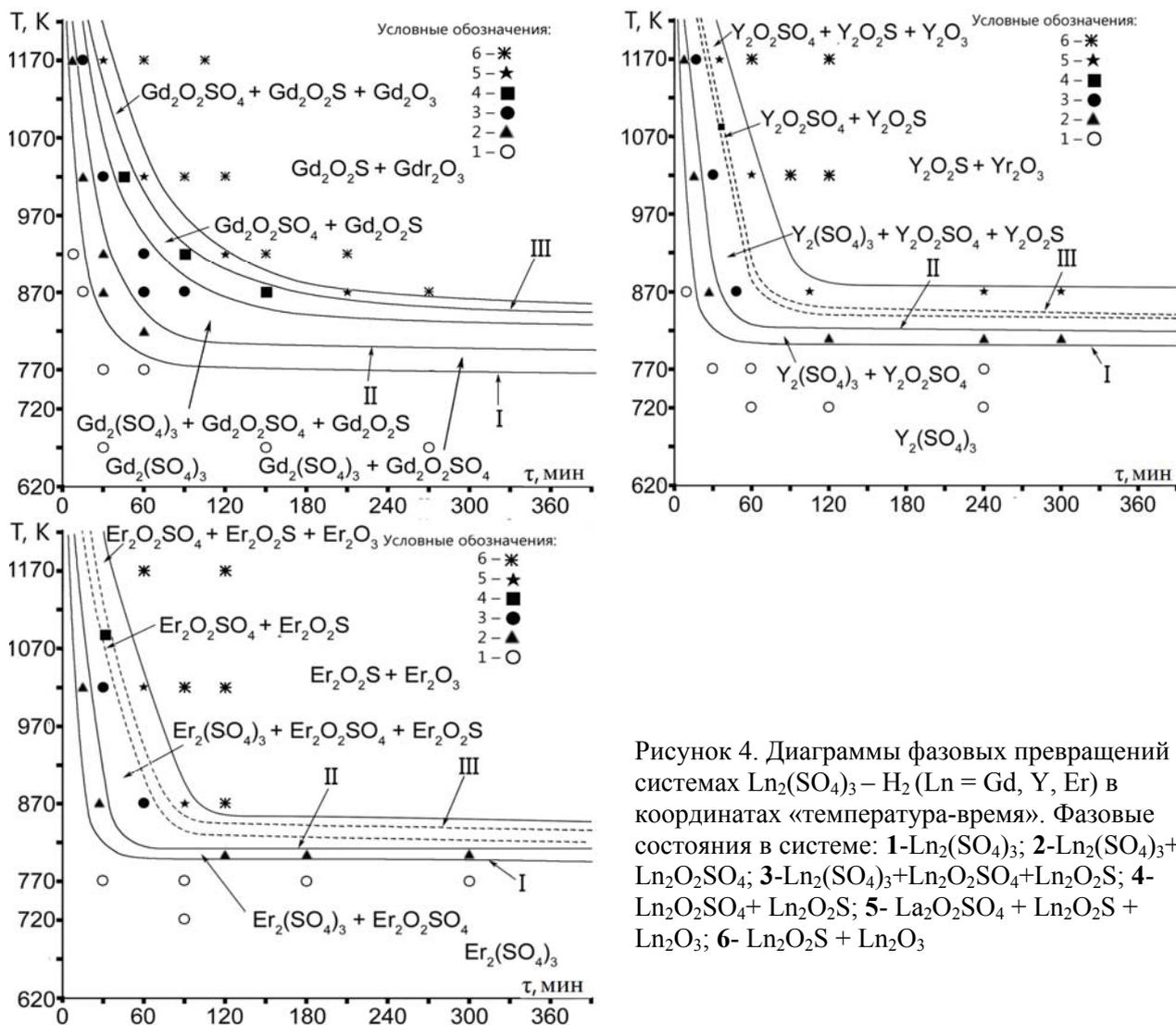


Рисунок 4. Диаграммы фазовых превращений в системах  $Ln_2(SO_4)_3 - H_2$  ( $Ln = Gd, Y, Er$ ) в координатах «температура-время». Фазовые состояния в системе: 1- $Ln_2(SO_4)_3$ ; 2- $Ln_2(SO_4)_3 + Ln_2O_2SO_4$ ; 3- $Ln_2(SO_4)_3 + Ln_2O_2SO_4 + Ln_2O_2S$ ; 4- $Ln_2O_2SO_4 + Ln_2O_2S$ ; 5- $Ln_2O_2SO_4 + Ln_2O_2S + Ln_2O_3$ ; 6- $Ln_2O_2S + Ln_2O_3$

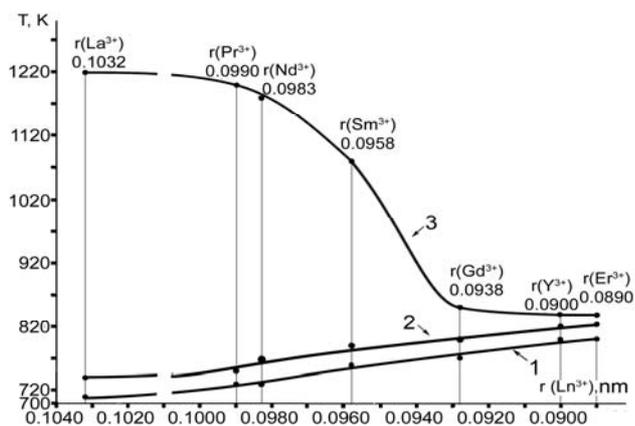


Рисунок 5. Изменение температур начала протекания реакций (I), (II), (III) при обработке в потоке водорода соединений  $Ln_2(SO_4)_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Er$ ) в потоке водорода. Условные обозначения: линия 1 – для реакции (I); линия 2 – для реакции (II); линия 3 – для реакции (III).

Температура начала протекания реакции (III) в ряду  $La - Pr - Nd - Sm$  понижается по параболической зависимости. Отличительной особенностью обработки в потоке водорода сульфатов РЗЭ иттриевой подгруппы являются близкие значения температур реакций (I), (II), (III). К этому привели различные зависимости изменения температур начала протекания реакций в ряду РЗЭ (рис. 5). Температуры начала протекания реакций (I) и (II) повышаются, а реакции (III) – понижается.

Установлено существование следующих полей состояния следующих фаз при температурной обработке сульфата гадолиния в потоке водорода:  $Gd_2(SO_4)_3$ ; начало протекания реакции (I) -  $Gd_2(SO_4)_3 + Gd_2O_2SO_4$ ; начало протекания реакции (II):  $Gd_2(SO_4)_3 + Gd_2O_2SO_4 + Gd_2O_2S$ ;  $Gd_2O_2SO_4 + Gd_2O_2S$ ; начало протекания реакции (III):  $Gd_2O_2SO_4 + Gd_2O_2S + Gd_2O_3$ ; окончание протекания реакций (II), (III):  $Gd_2O_2S + Gd_2O_3$ . Фазовые диаграммы обработки в потоке водорода сульфатов  $Er_2(SO_4)_3$  и  $Y_2(SO_4)_3$  характеризуются еще более близкими значениями температур начала протекания реакций (I), (II), (III).

Таблица 2

Температуры начала протекания реакций (I, II, III) при обработке соединений  $Ln_2(SO_4)_3$ , ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Er$ ) в потоке водорода (продолжительность обработки до 360 мин.)

Реакции	Исходные соединения, температура начала протекания реакции, $\pm (10-15)$ К			
	$La_2(SO_4)_3$	$Pr_2(SO_4)_3$	$Nd_2(SO_4)_3$	$Sm_2(SO_4)_3$
$Ln_2(SO_4)_3 + 2H_2 = Ln_2O_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$ (I)	710	730	740	760
$Ln_2O_2SO_4 + 4H_2 = Ln_2O_2S + 4H_2O$ (II)	740	750	770	790
$Ln_2O_2SO_4 + H_2 = Ln_2O_3 + SO_2 + H_2O$ (III)	1220	1200	1180	1080

Реакции	Исходные соединения, температура начала протекания реакции, $\pm (10-15)$ К		
	$Gd_2(SO_4)_3$	$Y_2(SO_4)_3$	$Er_2(SO_4)_3$
$Ln_2(SO_4)_3 + 2H_2 = Ln_2O_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$ (I)	770	800	800
$Ln_2O_2SO_4 + 4H_2 = Ln_2O_2S + 4H_2O$ (II)	800	820	810
$Ln_2O_2SO_4 + H_2 = Ln_2O_3 + SO_2 + H_2O$ (III)	850	840	840

При обработке  $Er_2(SO_4)_3$ ,  $Y_2(SO_4)_3$  при температурах выше 900 К за время 60-90 минут достигается состояние фаз  $Ln_2O_2S + Ln_2O_3$ , которое при увеличении продолжительности обработки не изменяется. С повышением температуры обработки прогрессивно увеличивается выход фазы  $Ln_2O_3$ .

Следует спрогнозировать, что обработка безводных сульфатов  $Ln_2(SO_4)_3$  для РЗЭ четвертой тетрады Tm, Yb, Lu будет приводить к диаграммам фазовых превращений подобным диаграмме состояния фаз, образующейся при обработке сульфата эрбия  $Er_2(SO_4)_3$  в потоке водорода.

При экспериментальном изучении фазовых превращений, происходящих при обработке в потоке водорода безводных сульфатов лантаноидов  $Ln_2(SO_4)_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Er$ ) зафиксированы фазовые состояния, которые должны образовываться при протекании реакций (IV) и (V).

В четвертой главе представлено описание моделей для определения кинетических характеристик процессов, представлены формальные значения констант скорости реакций и энергии активации, а также описание морфологии частиц шихты с этапов температурной обработке в потоке водорода.

**Определение кинетических характеристик реакций, протекающих при обработке  $Ln_2O_2SO_4$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ) при 950 К, 1020 К, 1120 К, 1170 К в потоке водорода.** В фазовом превращении  $Ln_2O_2SO_4 \rightarrow Ln_2O_2S$  методом РФА

образование промежуточных продуктов не зафиксировано. Кинетика реакции рассмотрена с позиции формальной кинетики. Определена степень превращения исходных веществ  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  при температурах реакций 950 К, 1020 К, 1120 К, 1170 К. Для каждой пары веществ в фазовом превращении  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  предварительно строился градуировочный график с использованием реперных веществ: фазовооднородных порошков  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Экспериментальные данные по выходу фаз  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  (рис. 6, маркер (+)), обчислены по методике обработки результатов эксперимента (гл. 2).

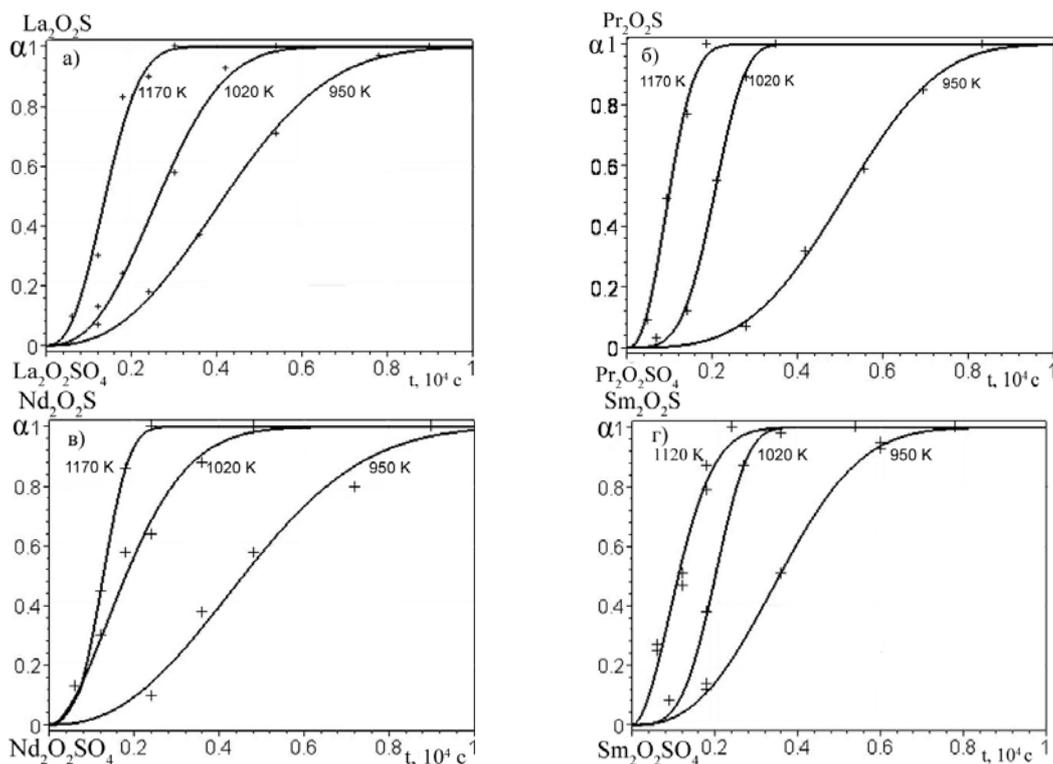


Рисунок 6. Кинетические зависимости степени превращения  $\alpha$  от времени  $\tau$  в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$ ; Ln а) La; б) Pr; в) Nd; г) Sm при 950 К, 1020 К, 1120 К, 1170 К

Для описания кинетики химических реакций использовались следующие уравнения: Аврами-Ерофеева:  $\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n]$ , геометрические модели: модель сжимающейся поверхности:  $\alpha = 1 - (1 - kt)^2$  и сжимающегося объема:  $\alpha = 1 - (1 - kt)^3$ , а также модель трехмерной диффузии (модель Яндера):  $\alpha = 1 - (1 - \sqrt{kt})^3$ , где  $k$  - константа скорости реакции,  $n$  - показатель степени реакции. В уравнении Аврами-Ерофеева показатель степени  $n = \beta + \lambda$ , где  $\beta$  - число стадий в образовании зародыша ( $\beta = 1$  или  $0$ ; последний случай соответствует мгновенному зародышеобразованию) и  $\lambda$  - число направлений эффективного роста зародышей ( $\lambda = 3$  для сфер или полусфер,  $\lambda = 2$  для дисков или цилиндров,  $\lambda = 1$  для одномерного роста). В качестве критерия соответствия вычислений и эксперимента использовали критерий Фишера. Наибольшая сходимость имеется при обчете эксперимента по уравнению

Аврами-Ерофеева (табл. 3, 4). Уравнение Аврами-Ерофеева рассмотрено в двух основных вариантах: для значений  $n = 2, 3, 4$  и подбора значений  $n$ , которым соответствует максимальное значение критерия Фишера. Для всех значений  $n = 2, 3, 4$  критерий Фишера имеет значительный диапазон значений, но во всех случаях больше минимально допустимых. Наибольшая сходимость эксперимента и аппроксимирующей функции получена для дробных значений  $n$ . Значения  $n$  изменяются от 1,78 до 4,28. Сделано заключение о том, что при протекании реакции (II) нет какого-либо преобладающего механизма образования зародышей и геометрических характеристик образующихся кристаллов фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . На различных этапах гетерогенной реакции (II) происходит как мгновенное образование зародышей, так и продолжительное во времени.

Таблица 3

Значения константы скорости реакции, вычисленной по уравнению Аврами-Ерофеева  $\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n]$ , критерия Фишера

Исходное соединение	Температура реакции, К	n	k, сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>-4</sup>	F	n	k, сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>-4</sup>	F	n	k, сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>-4</sup>	F
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	2.05±0.04	88	3	2.07±0.04	106	4	2.09±0.06	29
	1020	2	3.26±0.06	62	3	3.26±0.06	97	4	3.29±0.16	30
	1170	2	6.22±0.16	31	3	6.22±0.16	31	4	6.39±0.47	62
Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	1.34±0.03	17	3	1.35±0.02	216	4	1.36±0.03	122
	1020	2	3.37±0.10	16	3	3.41±0.10	94	4	3.45±0.13	659
	1170	2	6.74±0.30	81	3	6.78±0.06	68	4	7.09±0.86	21
Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	1.83±0.04	32	3	1.95±0.06	27	4	2.08±0.07	14
	1020	2	4.57±0.21	32	3	4.81±0.27	11	4	5.00±0.49	6
	1170	2	6.97±0.34	64	3	6.97±0.55	209	4	7.16±0.76	48
Sm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	2.41±0.08	159	3	2.48±0.11	159	4	2.56±0.12	148
	1020	2	4.45±0.18	69	3	4.49±0.21	732	4	4.57±0.28	495
	1120	2	7.36±0.40	98	3	7.32±0.51	34	4	7.45±0.62	20

Таблица 4

Значения показателя степени реакции, константы скорости реакции, критерия Фишера

Исходное соединение	T, К	модель сжимающейся поверхности			модель сжимающего объема		
		n	k, сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>-4</sup>	F	n	k, сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>-4</sup>	F
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	0,789±0.024	11	3	0,567±0.018	9
	1020	2	1.24±0.04	8	3	0,885±0.032	7
	1170	2	2,44±0.11	9	3	1,78±0.09	8
Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	0,518±0.013	5	3	0,368±0.01	5
	1020	2	1,30±0.04	5	3	0,926±0.034	5
	1170	2	2,64±0.12	12	3	1,90±0,09	10
Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	0,671±0.019	6	3	0,476±0.014	5
	1020	2	1,67±0.07	14	3	1.21±0.05	12
	1170	2	2,76±0.12	12	3	1,99±0.10	9
Sm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	950	2	0,914±0.028	19	3	0,657±0.021	15
	1020	2	1,72±0.07	17	3	1,24±0.05	15
	1120	2	2,93±0.14	55	3	2,14±0.10	38

Геометрия формирующихся кристаллов преимущественно объемная, но на начальных стадиях роста возможно образование цилиндрических кристаллов фаз.

При обработке результатов по уравнению Яндера значения критерия Фишера (F) имеют наименьшую величину и соизмеримы с минимальными значениями, позволяющими считать модель адекватной. Уравнение Яндера используется для описания процессов трехмерной диффузии. Низкие значения критерия Фишера позволяют заключить, что при протекании реакции (II) мала доля процессов, протекающих через стадию диффузии компонентов через затрудняющий слой из продуктов реакции.

Значения энергии активации  $E_a$ , вычисленные по уравнению Аррениуса  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  приведены в табл. 5 и в случае исходных соединений  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  сходимы для трех выбранных уравнений (моделей), кроме уравнения Яндера. Для максимальных ошибок определения имеется сходимость для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ . В случае с соединением  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  разброс значений  $E_a$  превышает сумму ошибок определения.

Уравнение Авраами-Ерофеева описывает процессы, связанные с появлением зародышей новой фазы, что подтверждено при изучении морфологии частиц в процессе фазового превращения  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Таблица 5

Значения энергии активации для реакции (II)

Исходное соединение	Энергия активации $E_a$ , Дж/моль, вычисленная по значениям константы скорости реакции с использованием			
	уравнения Авраами-Ерофеева	геометрических моделей		уравнения Яндера
		сжимающейся поверхности	сжимающегося объема	
$\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	45100±1500	46550±1550	47500±1560	59500±2900
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	54700±2500	56710±2430	57290±2550	60900±4900
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	42950±2950	46830±1900	46840±2200	49100±4800
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	40700±1700	56620±1750	57590±1750	50320±2500

**Трансформация частиц шихты при обработке  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) в потоке водорода.** При фазовом превращении  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  и исходное вещество, и продукт реакции не являются летучими, следовательно, не изменяется количество атомов РЗЭ в пробе. Количество атомов серы и кислорода на один атом РЗЭ уменьшается от 3,5 до 1,5. Фазовое превращение  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  приводит к уменьшению объема, занимаемого веществом на 21 % (табл. 6). Экспериментальным путем определено, что в процессе фазового превращения  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  происходит не уменьшение, а увеличение размера частиц.

Таблица 6

Кристаллическая структура соединений  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ 

Номер карт. PDF, фаза	параметры э.я. a,b,c, Å	Сингония, число формульн. ед. Z в э.я.	V э.я.	Число атомов в э.я.	Число атомов лантаноидов в э.я.	Объем стр. на 100 атомов неодима, Å <sup>3</sup>	Умен. объема крист. стр-ры
41-680 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	a = 4.229 b = 4.114 c = 13.35	орторомб. 2	V=232, 26 Å <sup>3</sup>	18 атом.	4	5806	100 %
27-321 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	a = 3.946 c = 6.79	гексагон. 1	V=91,5 6 Å <sup>3</sup>	5 атом.	2	4578	- 21 %

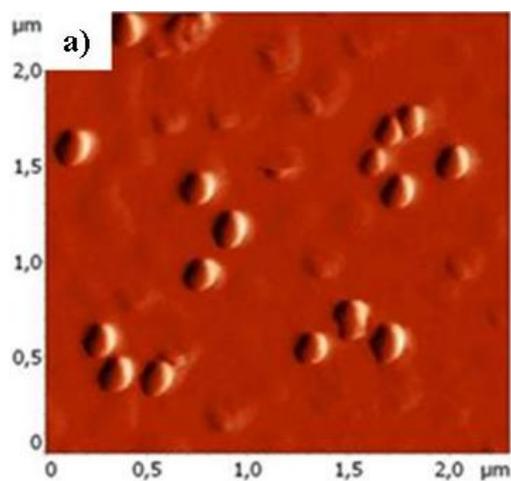
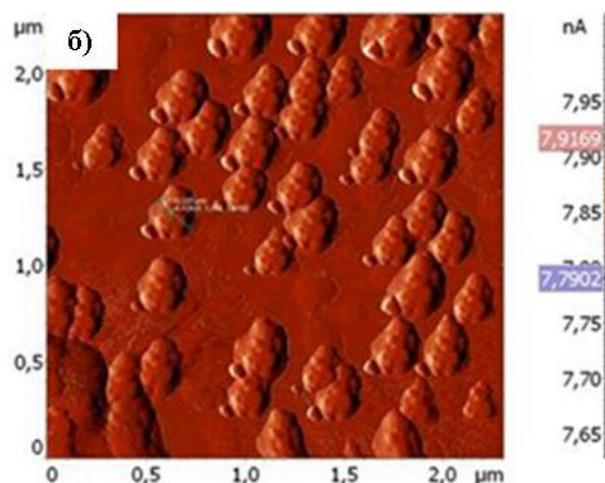
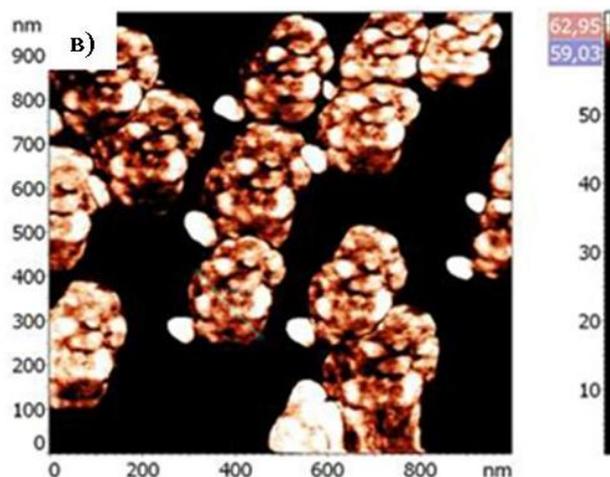
87 мол.%  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  + 13 мол.%  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ 10 мол.%  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  + 90 мол.%  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ 10 мол.%  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  + 90 мол.%  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ 

Рисунок 7. Изображения а), б) - топография поверхности частиц шихты; в) контрастное изображение частиц шихты в зависимости от величины сдвига колебаний датчика (иглы)

Исходные частицы фазы  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  изменяются от овальных  $d = 120 - 180$  nm,  $h = 30 - 50$  nm до линейно-вытянутых и продолговатых сфер  $d = 150-200$  nm,  $h = 50-60$  nm;  $d = 200-250$  nm,  $h = 100$  nm;  $d = 250$  nm,  $h = 80-140$  nm. При съемке на Ntegra Aura в частицах шихты  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  зафиксировано два состояния фаз, которые отличаются величиной сдвига колебаний датчика

(иглы) и отображаются на изображениях в виде полей разного цвета фаз: темного и светлого (рис. 7). Выявлена корреляция между увеличением содержания в пробе фазы  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  и увеличением площади частиц со светлой окраской. Более светлую окраску имеют образования на поверхности исходной частицы, что позволяет предположить их состав как преимущественно  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ .

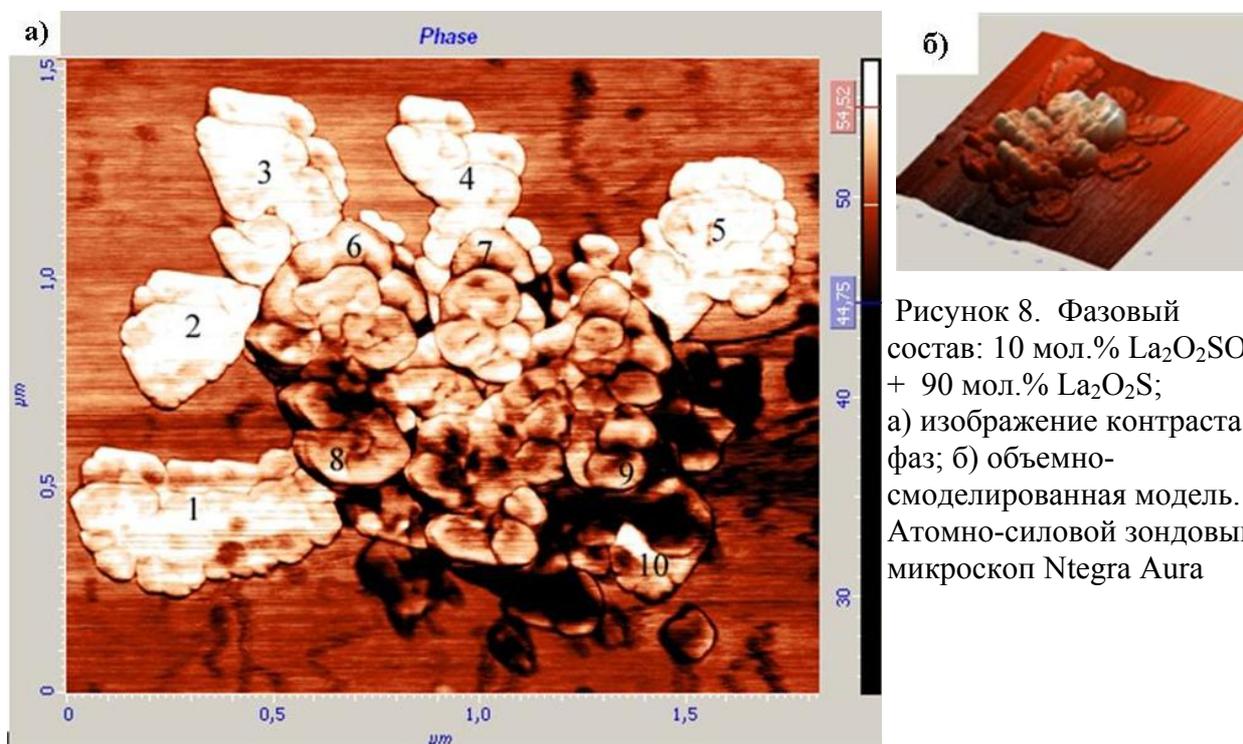
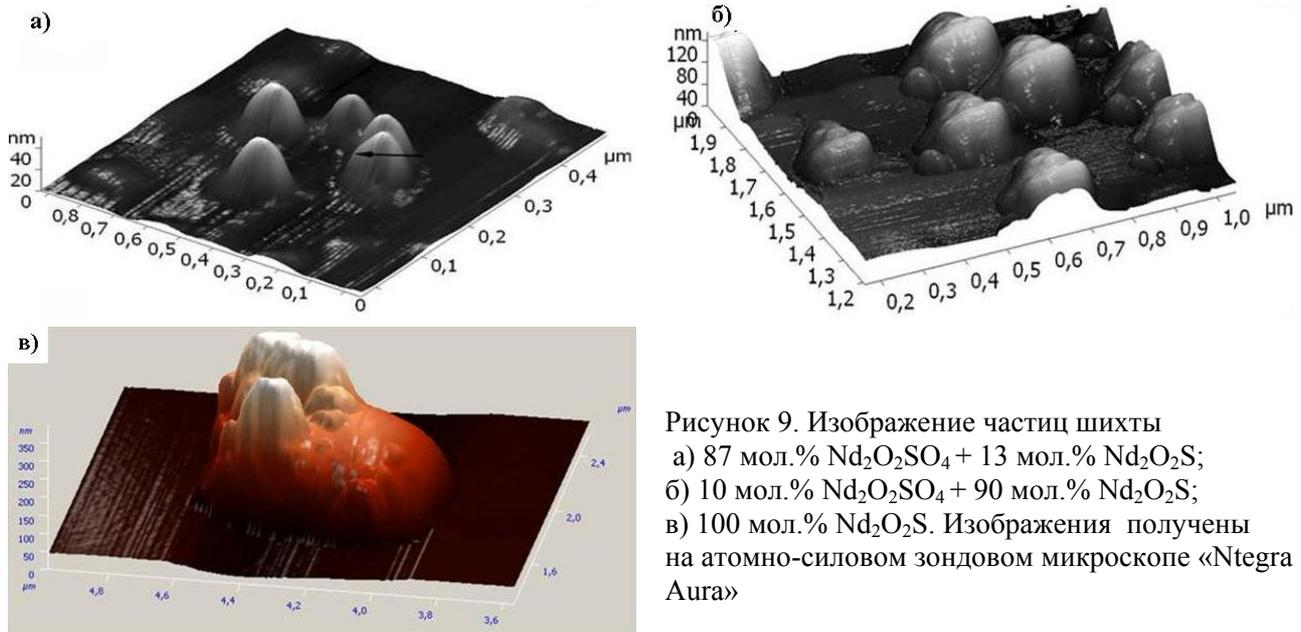


Рисунок 8. Фазовый состав: 10 мол.%  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  + 90 мол.%  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ; а) изображение контраста фаз; б) объемно-смоделированная модель. Атомно-силовой зондовый микроскоп Ntegra Aura

**Фазовый состав: 10 мол.%  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  + 90 мол.%  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$**

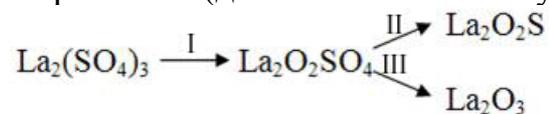
Изменения морфологии частиц шихты при фазовых превращениях  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  подобны. На частицах появляется несколько центров роста кристаллов фаз. Кристаллы фаз  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  формируются в виде овальных, либо продолговатых образований на поверхности исходных частиц фазы  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . На изученной частице имеется более 10 центров роста (рис. 8), на которых формируются кристаллы новой фазы. Образовавшиеся в процессе фазового превращения частицы гомогенного порошка фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  представляют собой уже микроагломераты.

Соединения  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  не являются летучими, имеют высокие температуры распада, плавления (1400 К, 2200 К). Предположен механизм роста частицы от места ее возникновения, который коррелирует с изменением формы частиц в процессе фазового превращения (II) (рис. 7, 8, 9 (а, б, в)). Кроме того, рост кристаллов от центра формирования не приводит к образованию в частицах затрудняющего слоя. Предположение коррелирует с корректностью аппроксимации кинетических зависимостей по уравнению Аврами-Ерофеева и низкими значениями критерия Фишера при использовании уравнения Яндера ( $2 \div 10$ ).



## ВЫВОДЫ

1. Построены диаграммы фазовых превращений при обработке порошков (фракция < 125 мкм) соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ),  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$ ) в потоке водорода в зависимости от температуры (770 К - 1270 К) и продолжительности обработки (до 360 и 480 минут).



Фазовые превращения протекают по схеме:

На диаграммах фазовых превращений в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  имеется 5 полей состояний фаз, в системах  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$  для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  - 7 полей; для  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$  - 6 полей. В ряду  $\text{La} - \text{Sm}$  монотонно уменьшается поле гомогенности фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , которое в системах для  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$  отсутствует.

2. При обработке порошков соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в ряду  $\text{La} - \text{Sm}$  монотонно изменяются температуры фазовых превращений по реакции (II) в интервале 920 К (La) - 940 К (Sm); по реакции (III) в интервале 1220 К (La) - 1090 К (Sm). При обработке безводных сульфатов лантаноидов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  фазовые изменения начинают происходить по реакции (I) при температурах 710 К (La) - 800 К (Y); по реакции (II) - 740 К (La) - 820 К (Y); по реакции (III) - 1220 К (La) - 840 К (Y).

3. Построены кинетические зависимости степени превращения  $\alpha$  от времени  $\tau$  в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), которые аппроксимированы с использованием кинетических уравнений Аврами-Ерофеева, сжимающейся поверхности, сжимающегося объема и уравнения Яндера. Исходя из значений критерия Фишера (F) наиболее адекватно экспериментальные данные аппроксимируются по уравнению Аврами-Ерофеева ( $F = 11 \div 659$ ). Рассчитаны

константы скорости реакций при температурах 950 К, 1020 К, 1120 К, 1170 К. По уравнению Аррениуса определены энергии активации реакций  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Их значения для превращения  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  составляют  $45100 \pm 1500$  Дж/моль; для  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$  –  $54700 \pm 2500$  Дж/моль; для  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  –  $42950 \pm 2950$  Дж/моль; для  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  –  $40700 \pm 1700$  Дж/моль.

4. Установлено изменение морфологии частиц шихты в процессе фазового превращения  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ . В виду изменения химического состава объем кристаллической структуры уменьшается на 21 %. Экспериментально установлено, что размеры частиц шихты возрастают. Размеры изменяются от овально-округленной формы с размерами  $d = 120 - 180$  нм,  $h = 30 - 50$  нм до линейно-вытянутых и продолговатых сфер от  $d = 150-200$  нм,  $h = 50-60$  нм;  $d = 200-250$  нм,  $h = 100$  нм;  $d = 250$  нм,  $h = 80-140$  нм. Из изменения формы частиц шихты в результате превращения  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ , корреляции сдвига колебаний иглы (Ntegra Aura) с фазовым составом шихты сделано заключение об образовании кристаллов фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  преимущественно с поверхности частиц фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Предположен механизм роста кристаллов фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  от места их зарождения, что не приводит к образованию в частицах затрудняющих слоев фаз. Предположение коррелирует с корректностью аппроксимации кинетических зависимостей по уравнению Авраами-Ерофеева и низкими значениями критерия Фишера при использовании уравнения Яндера ( $2 \div 10$ ).

#### Список цитируемой литературы.

1. Михитарьян Б. В. Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ : Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: Ставрополь, 2007. 171 с.
2. Кириллович А.А. Катодолюминесцентные и оптические свойства полупроводниковых кристаллов  $\text{La}_2\text{S}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  с примесью неодима: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.03, 01.04.07. М. 1989. 22 с.
3. Orlovskii Yu.V., Pukhov K.K., Polyachenkova M.V, Fedorov P.P, Alimov O.K., Gorokhova E.I., Demidenko V.A., Khristich O.A., Zakalyukin R.M., Basiev T.T. Oxysulfide optical ceramics doped by Nd for one micron lasing // Journal of Luminescence. V. 125. I. 1. 2007. P. 201 – 215.
4. Супоницкий Ю.Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI группы: Дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. Москва, 2002. 248 с.
5. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1961. 405 с.

#### Основные публикации по теме диссертации:

*статьи в рецензируемых научных журналах*

1. Сальникова Е.И., Калиев Д.И., Андреев П.О. Кинетика образований фаз при обработке  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в потоке водорода // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2121-2125.
2. Сальникова Е.И., Калиев Д.И., Журавский Д.В. Превращение  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  в потоке водорода // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 5. С. 199-205.
3. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Журавский Д.В. Фазообразование, эволюция мезо-, нанозерен при получении оксисульфидов  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) из сульфатов лантаноидов в потоке водорода // Вестник Тюменского государственного университета. 2010. № 3. С. 215-220.

*публикации в других изданиях*

4. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Якупов А.А. Кинетика образования  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  при обработке сульфата в потоке водорода // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 6. С. 263-267.
5. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Якупов А.А. Последовательность фазообразования при обработке сульфата лантана в потоке водорода // Матер. 7-ого семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск: ИНХ СОРАН, 2010. С. 37.
6. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Якупов А.А. Восстановление сульфатов редкоземельных элементов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) в потоке водорода // Тез. докл. IX Междунар. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Пермь: Пермский государственный университет, 2010. С. 127.
7. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Калиев Д.И. Порошки твердых растворов  $\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}''_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) // Тез. докл. II Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии новых материалов и продуктов». Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. С. 100-101.
8. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Осипова Г.В. Фазообразование при восстановлении сульфатов лантаноидов  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ln} = (\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy})$  в потоке водорода // Тез. докл. V Всерос. конф. «Физ.-хим. процессы в конденсир. средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)». Воронеж: Научная книга, 2010. Т. 2. С. 499-500.
9. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Журавский Д.В. Эволюция мезо-, нанозерен при восстановлении сульфатов лантана, неодима в потоке водорода // Тез. докл. X Юбилейной Междун. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». Ставрополь: СевКавГТУ, 2010. С. 391-393.
10. Журавский Д.В., Сальникова Е.И., Андреев О.В. Трансформация мезо-, нанозерен при получении лазерной керамики  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}$  [Электронный ресурс] // Международный конкурс работ молодых ученых в области нанотехнологий. III Международный форум по нанотехнологиям. Москва, 1-3 ноября 2010: тез. докл. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader/ - URL: <http://www.rusnanoforum.ru/Document.aspx/Download/30526> (дата обращения 25.03.2011).
11. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Журавский Д.В. Порошки оксисульфидов лантаноидов для лазерных материалов // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С. 141.
12. Сальникова Е.И., Андреев О.В., Журавский Д.В. Фазовые превращения при обработке сульфатов самария и эрбия в потоке водорода // Сб. докл. X Всерос. науч.-техн. конф. «Приоритетные направления развития науки и технологий». Тула: «Инновационные технологии», 2011. С. 35-37.
13. Сальникова Е.И., Андреев П.О., Гельмель Н.Л. Способ получения новых лазерных люминофоров // Сб. матер. Международной науч. конф. «Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование». Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т; Естественнонаучн. ин-т, 2011. С. 526-530.
14. Сальникова Е.И., Антонов С.М., Андреев П.О. Трансформация микро- и наночастиц при получении оксисульфида  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  // Сб. матер. Международной науч. конф. «Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование». Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т; Естественнонаучн. ин-т, 2011. С. 530-535.

Автор выражает глубокую, искреннюю благодарность зав. кафедрой микро- и нанотехнологий, доктору физико-математических наук, профессору Кислицыну Анатолию Александровичу, м.н.с. НИИ прикладных наук Тюменского государственного университета Журавскому Дмитрию Валерьевичу за помощь, оказанную в работе над диссертацией.