

Олег Валерьевич АНДРЕЕВ —
зав. кафедрой неорганической и физической химии,
доктор химических наук, профессор
andreev@utmn.ru

Елена Ивановна САЛЬНИКОВА —
ассистент кафедры
неорганической и физической химии

Дмитрий Валерьевич ЖУРАВСКИЙ —
аспирант кафедры микро- и нанотехнологий
Тюменский государственный университет

УДК 544.015.2+546.65'226

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ЭВОЛЮЦИЯ МЕЗО-, НАНОЗЕРЕН ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ ОКСИСУЛЬФИДОВ Ln_2O_2S ($Ln=La, Nd, Gd, Dy$)
ИЗ СУЛЬФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ В ПОТОКЕ ВОДОРОДА***

**MESO- AND NANOGRAIN PHASE FORMATION AND EVOLUTION
IN Ln_2O_2S ($Ln=La, Nd, Gd, Dy$) OXISULPHIDE PRODUCING
FROM LANTHANIDE SULFATES IN HYDROGEN FLOW**

АННОТАЦИЯ. Сульфаты $Gd_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ и $Dy_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ в потоке водорода при 750 °С переходят в Ln_2O_2S (до 95 мол. %) и Ln_2O_3 (до 5 мол. %). Частицы соосаженных сульфатов лантана и неодима имеют размеры: 50–150 нм (91%); 150–300 нм (9%); сокристаллизованные из раствора: 50–100 нм (30%); 200–250 нм (9%); 300–330 нм (45%); 700–1050 нм (16%). Оксисульфид $(LaNd)O_2S$ $a=4,000 \text{ \AA}$; $c=6,890 \text{ \AA}$ образуется из сокристаллизованных сульфатов в потоке водорода при 750 °С в течение 5 часов.

SUMMARY. $Gd_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ and $Dy_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ sulfates in hydrogen flow at 750°C turn to Ln_2O_2S (up to 95 mol. %) and Ln_2O_3 (up to 5 mol. %). Coprecipitated lanthanum and neodymium sulfates particles are 50–150 nm (91%), 150–275 nm (9%) sized; cocrystallized from the solution ones are 50–100 nm (30%), 200–250 nm (9%), 300–330 nm (45%); 700–1050 nm (16%) sized. $(LaNd)O_2S$ ($a=4,000 \text{ \AA}$; $c=6,890 \text{ \AA}$) oxisulphide is obtained from cocrystallized sulfates in hydrogen flow at 750 °C in 5 hours.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Оксисульфиды лантаноидов, поток водорода, дифрактограммы, фазообразование, эволюция зерен, мезо-, наночастицы.

KEY WORDS. Lanthanide Oxysulphides, hydrogen flow, diffractograms, phase formation, grain evolution, meso-, nanoparticles.

Оксисульфиды лантаноидов являются одним из наиболее перспективных классов новых лазерных материалов [1]. Высокие температуры плавления оксисульфидов: для La_2O_2S — 2070 °С, для Sm_2O_2S — 1980 °С, для других соединений Ln_2O_2S указан интервал плавления 1900–2100 °С, определяют сложность технических решений при получении образцов оксисульфидов направленной кристаллизацией из расплава. Метод прессования, применяемый при получении поликристаллических образцов лазерных материалов, активно развиваемый в последние годы [3], для оксисульфитных фаз не применялся. Среди соединений

* Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. ГК 6К/143-09 (П 646).

редкоземельных элементов имеются матричные среды, к которым относятся оксисульфиды $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, а также ионы — активаторы Nd^{3+} и Dy^{3+} . В соединениях $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ионы редкоземельных элементов находятся в форме Ln^{3+} .

В [2] показано, что $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при обработке в потоке водорода в интервале температур 600-900 °С количественно переходит в оксисульфид $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Данных по изучению восстановления в потоке водорода сульфатов неодима, гадолиния, диспрозия не обнаружено.

Развитие нанокерамического материаловедения показало, что наличие в шихте наночастиц с линейными размерами в сотни нанометров позволяет при получении таблеток заметно снизить давление прессования и температуру спекания [3]. В поликристаллических образцах для лазерных материалов должны быть равномерно распределены примеси ионов-активаторов, что определяет требования равномерности распределения катионов в структуре шихты.

Процесс соосаждения сульфатов позволяет одновременно формировать осадки различных катионов. Значения произведений растворимости сульфатов лантаноидов $\text{PP}[\text{La}(\text{OH})\text{SO}_4]=2,62 \cdot 10^{-15}$, $\text{PP}[\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4]=8,23 \cdot 10^{-15}$ позволяют формировать как осадки сульфатов редкоземельных элементов, так и создавать маточные растворы с достаточными концентрациями катионов для наработки шихты. Сведений по изучению процессов соосаждения сульфатов редкоземельных элементов не найдено. Не обнаружены сведения по форме и размеру частиц осадка, а также их эволюции при восстановлении в потоке водорода.

Цель работы состоит в установлении последовательности фазообразований, эволюции мезо-, нанозерен шихты при обработке в потоке водорода сульфата неодима, гадолиния, диспрозия, а также соосажденных сульфатов лантана-неодима.

Обработка сульфатов проводилась в потоке водорода при температурах 600, 750, 900 °С по методике, детально представленной в [2]. Соосажденные сульфаты получали воздействием H_2SO_4 на растворы нитратов редкоземельных элементов, полученных при растворении в HNO_3 заданных навесок товарных оксидов Ln_2O_3 . Размеры и формы частиц определяли на атомно-силовом зондовом микроскопе «Ntegra Auga». Изучаемый образец представлял собой пластину очищенной слюды (характерный размер неоднородностей < 5 нм), на которую в трех отдельных участках нанесены капли трех различных растворов. Далее образец сушился при нормальных условиях в закрытом контейнере до визуального исчезновения жидкости. Уже твердые образцы изучали в полуконтактном режиме (рис. 2). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «ДРОН-7» в CuK -излучении (Ni-фильтр). Для идентификации фаз применяли лицензированную базу данных PDF-2 (2007 г.)

Результаты и обсуждение. Обработка в потоке водорода сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к восстановлению части сульфатных групп и образованию при всех температурах обработки: 600, 750 и 900 °С оксисульфида $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 1, дифрактограммы 1, 2) с гексагональной структурой и параметрами элементарной ячейки $a=3,946 \text{ \AA}$, $c=6,790 \text{ \AA}$. Промежуточные продукты взаимодействия методом РФА не обнаружены. Процесс отражает уравнение реакции: $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{S} + 10\text{H}_2\text{O}$.

Продукты обработки сульфатов $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в потоке водорода имеют более сложный фазовый состав. На дифрактограммах образцов шихты, обработанных при 600 °С, присутствуют преимущественно рефлексы оксисульфидов $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ соответственно, но значительный фон свидетельствует о наличии примесей. При температурах обработки 750 °С и 900 °С в продуктах присутствуют фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и Ln_2O_3 (рис. 1, дифрактограмма 3). Для исключения ошибки эксперимента восстановлению подвергнуты сульфаты раз-

личных форм: товарные оксиды марки «х.ч.», осажденные сульфаты, сульфаты, полученные при выпаривании маточного раствора. Во всех синтезах в шихте имеется оксид Ln_2O_3 в количестве до 5 мол. %.

В [2] изучена кинетика образования $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ при восстановлении сульфата лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в потоке водорода и установлена энергия активации процесса равная 78 кДж /моль. Кинетика восстановления сульфатов гадолиния и диспрозия более продолжительная, чем сульфатов лантана и неодима. При 750°C сульфаты полностью переходят в продукты реакции за следующие промежутки времени: лантана — за 3 ч., неодима — за 4 ч., гадолиния — за 5 ч., диспрозия — за 6 ч. Увеличение продолжительности протекания реакций свидетельствует о возрастании их энергии активации, что вероятнее всего и является причиной протекания конкурирующей реакции: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$.

Одновременное образование фаз LnO_2S и Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$) определяет пригодность реакции восстановления сульфатов гадолиния и диспрозия только как первой стадии получения шихты, которая в дальнейшей должна обрабатываться сульфидирующими газами. Технология восстановления сульфатов для создания порошков потенциальных лазерных материалов, состоящих из матрицы и ионов-активаторов, является подходящей для пары лантан-неодим. Содержание неодима в лазерной матрице составляет приблизительно 0,5 мол. %. Важно установить физико-химические условия получения шихты с равномерным распределением катионов. В качестве модели выбран состав с соотношением сульфатов лантана и неодима (1:1), изучение изменений в котором позволяет прогнозировать условия формирования системы с малым содержанием одного из компонентов.

Скорость гетерогенной реакции взаимодействия газообразного водорода и твердых частиц сульфата в значительной степени зависит от формы и размера частиц. Впервые получены изображения частиц соосажденных сульфатов лантана и неодима (рис. 2а). Из анализа фотографии построена гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 3).

Осадок соосажденных сульфатов преимущественно сформирован наночастицами 50-150 нм (91%), наиболее крупные частицы имеют размеры порядка 150-300 нм (9%). Следует заключить, что соосаждение сульфатов лантана и неодима позволяет формировать наноразмерные частицы. Зеренный состав сокристаллизованных сульфатов, полученных выпариванием водного раствора сульфатов лантана и неодима, более разнообразен по размерам частиц (рис. 2б). Одновременное присутствие в осадке наноразмерных частиц диаметром до 150 нм и более крупных частиц с размерами 500-1000 нм позволяет предположить, что при выпаривании раствора формируются наночастицы, которые впоследствии объединяются в агломераты.

В процессе соосаждения, сокристаллизации сульфатов лантана и неодима образуется смесь их сульфатов. Непосредственно из раствора образуются кристаллогидраты сульфатов лантаноидов. Товарные сульфаты имеют состав $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Уменьшение количества молекул кристаллизационной воды существенно изменяет рентгенометрические характеристики кристаллогидрата. Для установления фазового состава соосажденных, сокристаллизованных сульфатов вещества обработаны при 600 °C до постоянного веса. По данным РФА получена смесь сульфатов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, все основные рефлексы которых присутствуют на дифрактограммах (рис. 1, дифрактограмма 4). Результаты восстановления сульфатов подтверждают данные по их исходному фазовому составу. После двух часов обработки сокристаллизованных сульфатов в потоке водорода получена смесь оксисульфидов, параметры элементарных ячеек которых соответствуют кристаллохимическим параметрам индивидуальных фаз: для $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ — $a=4,040 \text{ \AA}$, $c=6,950 \text{ \AA}$, для $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ — $a=3,9466 \text{ \AA}$; $c=6,7996 \text{ \AA}$. Увеличение продолжительности выдержки

приводит к получению гомогенного образца, изоструктурного соединениям $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Параметры элементарных ячеек для $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$ равны $a=4,000 \text{ \AA}$; $c=6,890 \text{ \AA}$.

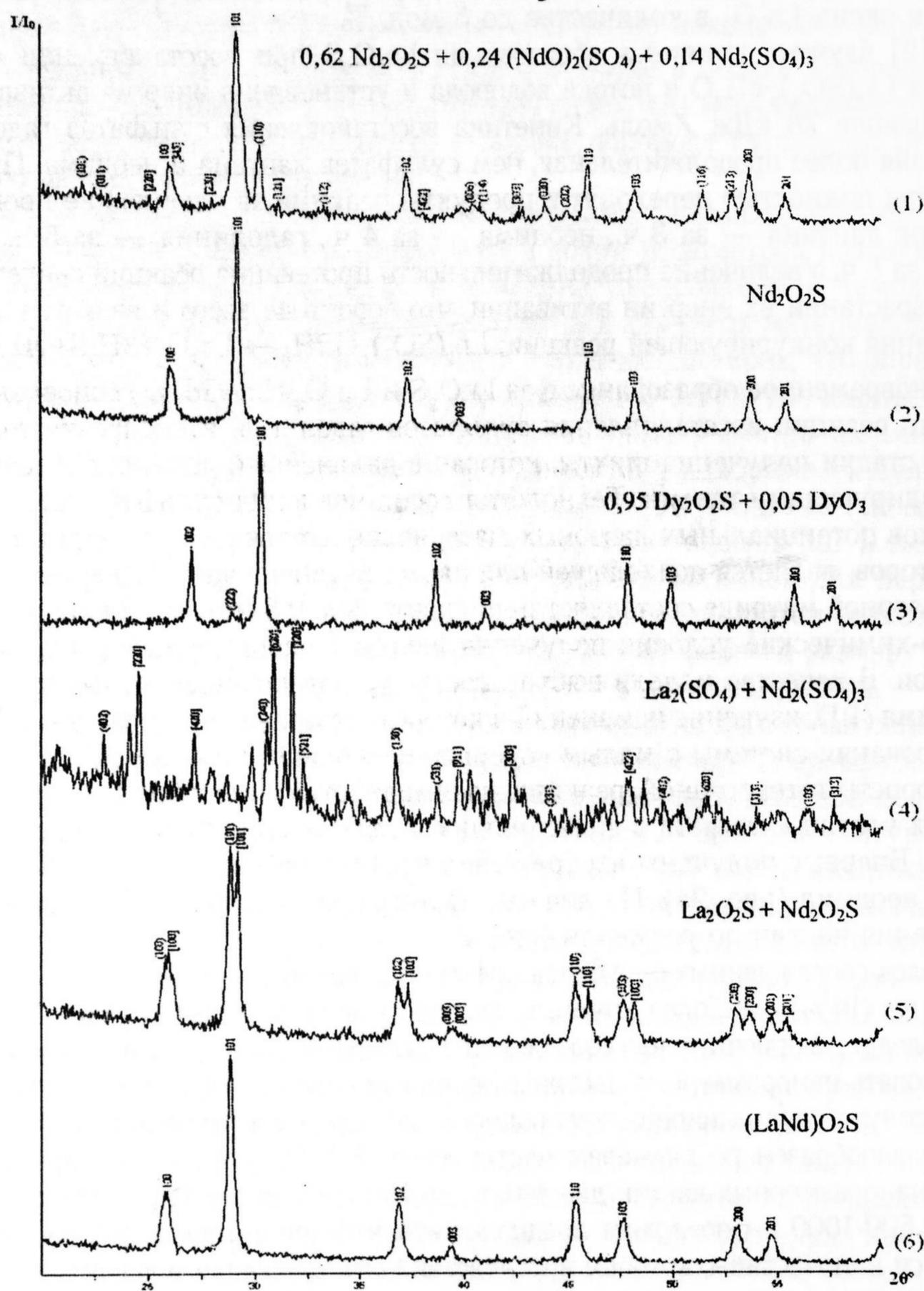


Рис. 1. Дифрактограммы проб образцов:

- 1 — сульфата неодима, обработанного в потоке водорода при 600°C 2 ч.
 2 — сульфата неодима, обработанного в потоке водорода при 600°C 6 ч.
 Условные обозначения: [121] — $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$; (020) — $(\text{NdO})_2\text{SO}_4$; 103 — $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$.
 3 — сульфата диспрозия, обработанного в потоке водорода при 900°C 2 ч.
 Условные обозначения: (222) — Dy_2O_3 ; 101 — $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$.
 4 — сосажденные сульфаты лантана и неодима (1:1 из осадка).
 Условные обозначения: (240) — $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$; [521] — $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$.
 5 — сосажденные сульфаты лантана и неодима (1:1 из осадка),
 восстановленные в потоке водорода при 750°C 2 ч.
 Условные обозначения: (102) — $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$; [101] — $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$.
 6 — сосажденные сульфаты лантана и неодима (1:1 из осадка),
 восстановленные в потоке водорода при 750°C 5 ч.
 Условные обозначения: 110 — $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$.

Путь образования твердого раствора $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$ отражает следующая схема: раствор нитратов \rightarrow осаждение $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 750\text{ }^\circ\text{C}$, поток водорода, 2 ч. $\rightarrow \text{LaO}_2\text{S} + \text{NdO}_2\text{S} \rightarrow$ выдержка 5 ч. $\rightarrow (\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$. Преимущественное формирование осадков сульфатов из наноразмерных частиц определяет относительно высокую скорость их конверсии в потоке водорода (5 ч. при $750\text{ }^\circ\text{C}$) в гомогенный твердый раствор оксисульфидов лантана-неодима (рис. 2в).

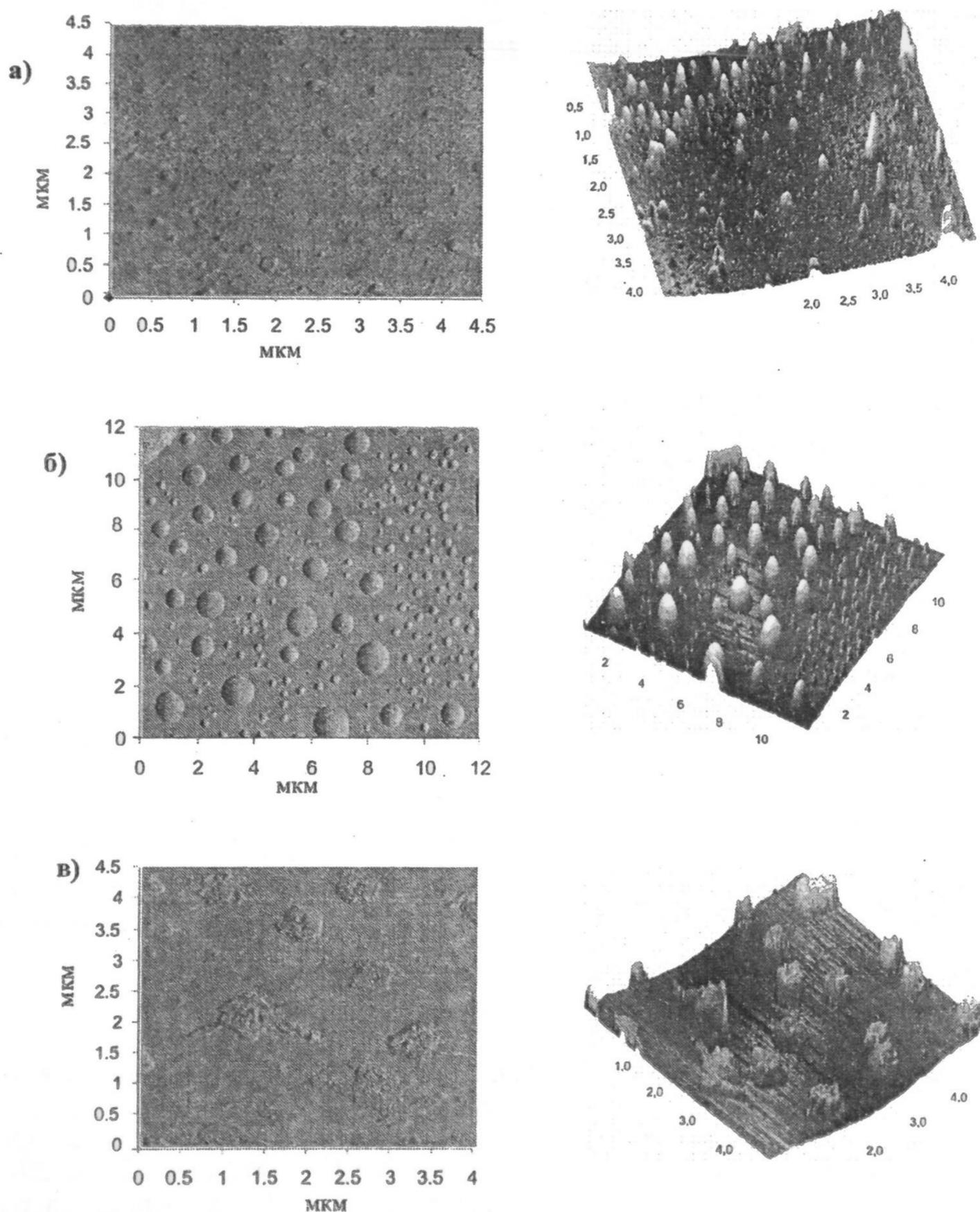


Рис. 2. Топография поверхности и 3D-изображение частиц:
 а) соосажденных сульфатов лантана и неодима (1:1 из осадка);
 б) сульфатов лантана и неодима (1:1), полученных при выпаривании исходного гомогенного маточного раствора; в) частицы оксисульфида $(\text{LaNdO})_2\text{S}$, полученного при восстановлении соосажденных сульфатов лантана и неодима (1:1) при 750°C в течение 5 ч. в потоке водорода*

* Определение размеров частиц проводилось на атомно-силовом зондовом микроскопе «Ntegra Aura».

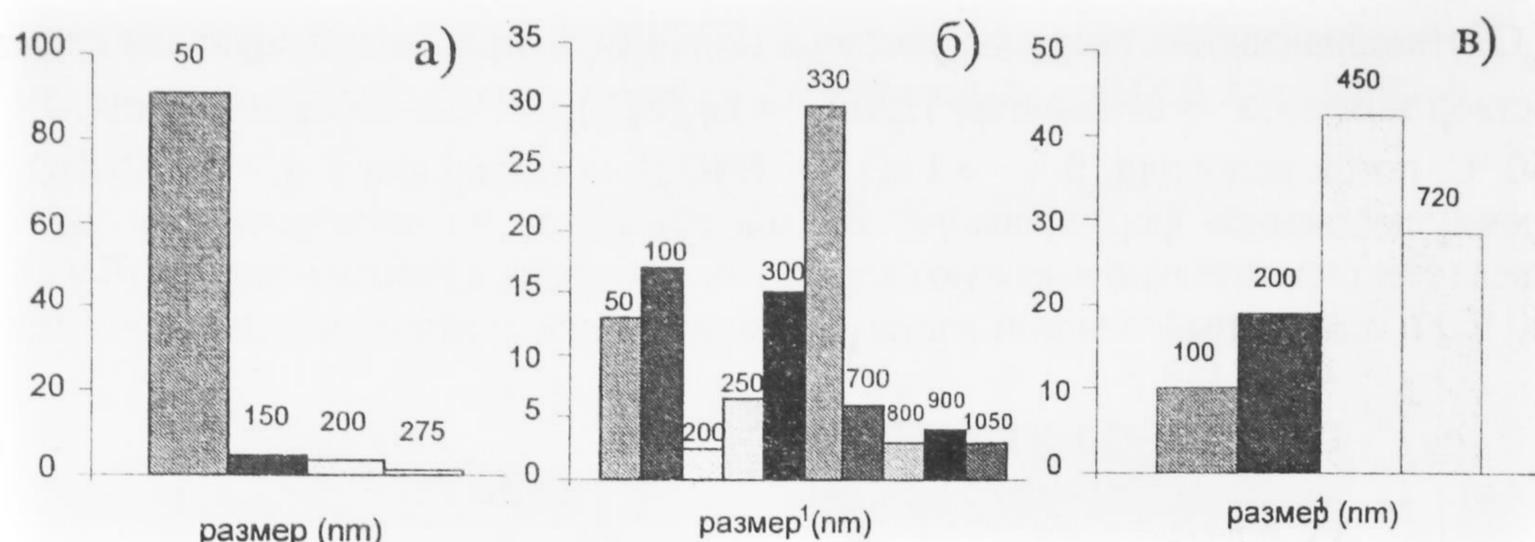


Рис. 3. Распределение (в %) по размерам частиц веществ, характеристики которых перечислены на рис 2: а) соосажденные сульфаты лантана и неодима (1:1 из осадка), диапазоны размеров частиц соответствующих столбцов: 40-70 нм, 130-160 нм, 180-210 нм, 250-290 нм; б) сульфаты лантана и неодима (1:1), полученных при выпаривании исходного гомогенного маточного раствора, диапазоны размеров частиц соответствующих столбцов: 30-80 нм, 90-110 нм, 180-220 нм, 230-270 нм, 270-320 нм, 320-360 нм, 650-750 нм, 750-850 нм, 850-950 нм, 950-1050 нм; в) частицы оксисульфида (LaNd) O_2S , полученного при восстановлении соосажденных сульфатов лантана и неодима (1:1) 2 ч. при 750°C в потоке водорода, диапазоны размеров частиц соответствующих столбцов: 80-120 нм, 190-220 нм, 430-470 нм, 700-745 нм

Выводы

При восстановлении сульфатов гадолиния $Gd_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ и диспрозия $Dy_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ в потоке водорода при 750 °C в продуктах содержится более 95 мол. % оксисульфида Ln_2O_2S и до 5 мол. % оксида Ln_2O_3 .

При соосаждении сульфатов лантана и неодима образуется смесь сульфатов лантаноидов, с размерами частиц 50-150 нм (91%); 150-275 нм (9%). В соосажденных сульфатах лантана и неодима, полученных выпариванием исходного раствора, зеренный состав осадка следующий: 300-330 нм (45%); 50-100 нм (30%); 200-250 нм (9%); 700-1050 нм (16%). Восстановление сокристаллизованных сульфатов лантана-неодима в течение 5 ч при 750 °C приводит к образованию гомогенного оксисульфида $(LaNd)O_2S$ с параметрами элементарной ячейки $a=4,000 \text{ \AA}$; $c=6,890 \text{ \AA}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А. Оксосульфиды редкоземельных элементов // Успехи химии. 1988. С. 367-383.
2. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Якупов А.А. Кинетика образования La_2O_2S при обработке сульфата в потоке водорода // Вестник ТюмГУ. 2009. № 6. С. 263-267.
3. Михитарьян Б.В. Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов $Gd_2O_2S-Tb_2O_2S$ и $Y_2O_2S-Tb_2O_2S$: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: Ставрополь, 2007. 171 с.
4. Кузьмичева Г.М., Перепелкин И.В., Поротников Н.В., Холодный Д.С. Об обнаружении двух оптических центров в $La_2O_2S:Nd$ // Журнал неорганической химии. 1985. Вып. 11, 2981-2983.