

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05(546.221.1-546.65-546-64):543.442.2:543.456

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТОВ
ЦЕРИЯ И ЕВРОПИЯ С ВОДОРОДОМ

© 2016 г. О. В. Андреев*, Ю. Г. Денисенко*, Е. И. Сальникова*, **,
Н. А. Хридохин*, К. С. Зырянова*

*Тюменский государственный университет

**Аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень

E-mail: andreev@utmn.ru

Поступила в редакцию 15.04.2015 г.

Изучены процессы взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом, составлены кинетические схемы изменения фазового состава поликристаллических продуктов взаимодействия сульфатов европия с водородом. Взаимодействие $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом при 600°C приводит к последовательному образованию фаз $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, Ce_2O_3 . При 800°C в шихте присутствует >95 мол. % Ce_2O_3 . При $480\text{--}500^\circ\text{C}$ получен однофазный образец соединения EuSO_4 , при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ – $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, при 1050°C шихта имеет состав $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} > 95$ мол. %, Eu_2O_3 до 5 мол. %. По данным атомно-силовой микроскопии установлено, что зерна сульфата европия, представленные агломератами частиц размером $10\text{--}20$ мкм, в процессе взаимодействия с водородом распадаются на отдельные частицы овально-продолговатой формы с размерами $40\text{--}60 \times 130\text{--}200$ нм.

DOI: 10.7868/S0044457X16030028

Методом обработки сульфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) в водороде получают соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [1–6]. Соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ являются кристаллофосфорами [7, 8], а также перспективны для биомаркировки [9, 10]. Литературные сведения о фазовом составе продуктов взаимодействия сульфатов РЗЭ с водородом неоднозначны. В ранних работах [3–5] сообщается, что соединения $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}\text{--}\text{Lu}$, Y) восстанавливаются водородом до окисульфидов состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в температурном интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Впоследствии более детальное изучение продуктов взаимодействия реагентов показало, что однофазные образцы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ образуются только в случае $\text{Ln} = \text{La}$, Pr, Nd, Sm [11]. При воздействии водорода на сульфаты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}\text{--}\text{Lu}$, Y) наряду с образованием окисульфидов протекает конкурирующая реакция образования оксидов Ln_2O_3 [12]. Редкоземельные элементы Ce ($4f^25d^06s^2$), Sm ($4f^65d^06s^2$), Eu ($4f^75d^06s^2$) ввиду особенностей электронного строения проявляют валентность III и IV (Ce) и II и III (Sm, Eu) и образуют сульфаты: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Sm, Eu), LnSO_4 ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Eu), а также $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ [3, 5]. В процессе воздействия водорода на $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ образование соединений двухвалентного самария не зафиксировано. Изменение фазового состава шихты с повышением температуры обработки происходит по схеме $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

$\rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3$ [11, 13, 14]. Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов, изменений валентного состояния ионов в водных средах $E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^\circ = -1.15$ В и $E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^\circ = -0.43$ В свидетельствует о том, что следует ожидать восстановления иона Eu^{3+} в потоке водорода до Eu^{2+} и образования его соединений. В литературе не обнаружено данных по детальному изучению фазового состава шихты в зависимости от температуры и продолжительности обработки в потоке водорода соединений $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$.

Кинетические схемы изменения фазового состава поликристаллических продуктов взаимодействия сульфатов РЗЭ с водородом, построенные в координатах температура–время обработки, могут служить основой для определения условий получения однофазных образцов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ либо образцов необходимых фазовых составов [12]. В литературе отсутствуют сведения о построении подобных схем для сульфатов церия и европия.

Цель настоящей работы – систематическое изучение химии гетерогенных реакций, протекающих при взаимодействии сульфатов церия и европия с водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфат церия(III) получали взаимодействием оксида церия(IV) (марка ЦеО-Д) с серной кис-

Схемы, уравнения химических реакций взаимодействия сульфатов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \quad (1.1)$ $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1.2)$ $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S} \quad (1.3)$ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \quad (1.4)$ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \quad (1.5)$ $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2 \quad (1.6)$	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{EuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S} \quad (2.1)$ $2\text{EuSO}_4 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{S} \quad (2.2)$ $2\text{EuSO}_4 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \quad (2.3)$ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \quad (2.4)$ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (2.5)$ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S} \quad (2.6)$

лотой в присутствии пероксида водорода. Нитрат европия получали растворением рассчитанной навески оксида европия (марка ЕвО-Ж) в азотной кислоте (ос. ч 15-3). Сульфат европия(III) получали действием концентрированной серной кислоты (х. ч.) на раствор нитрата европия. Для удаления кристаллизационной воды и остатков кислот кристаллогидраты сульфатов высушивали в кварцевом стакане, помещенном в вертикальную трубчатую печь, при 700°C в течение 4–6 ч.

Установка для обработки веществ в атмосфере водорода подробно описана в [1]. Навеску сульфата массой около 10 г (0.1–0.11 моль-экв.) растирали в ступке и помещали в вертикальный реактор, через который пропускали постоянный поток водорода со скоростью подачи 5.5–6 л/ч (0.5–0.6 моль-экв/ч). Обработку проводили в температурном интервале $400\text{--}1100^\circ\text{C}$, точность установления заданной температуры в реакционной зоне составляла $\pm 10^\circ\text{C}$. На определенных этапах синтеза реактор вынимали из печи, охлаждали и отбирали пробу.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-7 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Дифрактограммы идентифицировали по данным картотеки PDF-2. Содержание фаз в шихте определяли с точностью ± 1 мол. %. Содержание воды в сульфате и общее количество сульфатов устанавливали гравиметрически. Определение размеров и форм частиц проводили на сканирующем зондовом атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura в полуконтактном режиме работы с использованием тонкопленочного V-образного кантилевера из Si_3N_4 . Частота генератора составляла $153 \pm$

± 4 кГц. Сканирование проводили перемещением образца, максимальное поле использованного столика $\approx 13 \times 13$ мкм. Рентгеноспектральный анализ частиц с разных этапов обработки шихты проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6510 LV с энергодисперсионным анализатором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие сульфатов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом в интервале температур $400\text{--}1100^\circ\text{C}$ приводит к образованию соединений Ce^{III} ($4f^15d^06s^0$): $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (таблица, реакция 1.1), $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ (1.2, 1.4), Ce_2O_3 (1.3, 1.5); Eu^{III} ($4f^65d^06s^0$): $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ (2.2, 2.5), Eu_2O_3 (2.3, 2.4, 2.6); Eu^{II} ($4f^75d^05s^0$): EuSO_4 (2.1).

Для реакций 1.1–1.3, 2.1–2.3, 2.5, 2.6 методом РФА зафиксировано непосредственное превращение исходных поликристаллических веществ в продукты реакций. Соответствующая последовательность фазовых превращений отражена на схемах сплошными линиями. Реакции 1.4, 1.5, 2.4 в исследованном интервале температур протекают стадийно. Уравнения отражают гипотетическую возможность протекания таких реакций.

Фаза Ce_2O_3 , вероятно, образующаяся в соответствии с уравнением реакции 1.3, обладает высокой пирофорностью и при вскрытии реактора сгорает в атмосфере воздуха по реакции 1.6. Фаза CeO_2 фиксируется методом РФА. Согласно анализу литературных данных, из всех возможных про-

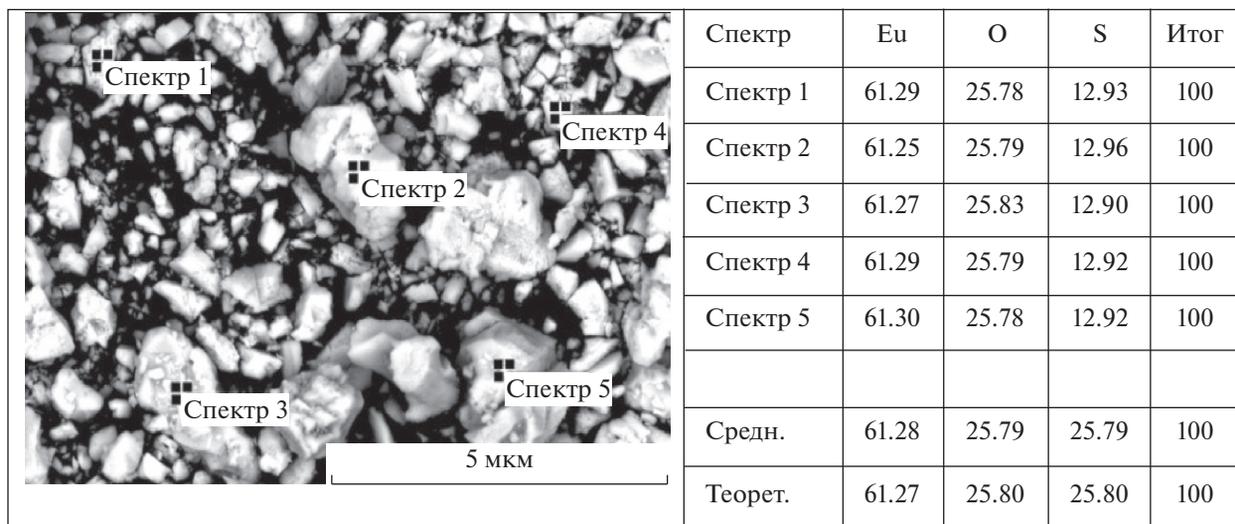


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок порошка сульфата европия(II) EuSO_4 с указанием точки определения элементного состава, приведенного в таблице справа.

дуктов восстановления сульфата церия(III) пирофорностью обладает только фаза Ce_2O_3 [5].

Особенность взаимодействия $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом состоит в том, что образование продуктов реакций 1.1–1.3 происходит в близких температурных интервалах. Начиная с 450°C в шихте в заметных количествах фиксируются продукты реакций 1.1, 1.2. Обработка фазы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ при 600°C последовательно приводит к образованию фаз $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ и Ce_2O_3 . После 3 ч обработки шихта имеет фазовый состав: 23 мол. % $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 77 мол. % CeO_2 (Ce_2O_3). С увеличением температуры проведения реакции существенно увеличивается выход фазы Ce_2O_3 . При 800°C после 30 мин воздействия потока водорода шихта имеет состав: 2 мол. % $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 98 мол. % CeO_2 (Ce_2O_3).

Особенность взаимодействия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом определяется одновременным протеканием межмолекулярных и внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций, а также отсутствием в продуктах реакций соединения $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. В реакции 2.1 водород восстанавливает катион европия $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ и сульфат-ион. В реакции 2.2 сульфат-ион восстанавливается как водородом, так и катионом Eu^{2+} . При взаимодействии $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) с водородом первично образуется соединение $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ по реакции типа 1.1 [15]. Первым продуктом взаимодействия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом является сульфат европия(II) EuSO_4 , образование которого зафиксировано при температуре 475°C . При температуре протекания процесса 500°C беспримесный образец EuSO_4 получен за 4 ч. Стехиометричность образца доказана методами рентгеноспектрального (рис. 1) и рентгено-

фазового (рис. 2а) анализа. В температурном интервале $475\text{--}600^\circ\text{C}$ образование фазы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ не зафиксировано. При $t = 600^\circ\text{C}$ в продуктах реакции имеется соединение $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. В интервале температур $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ получены образцы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ в однофазном состоянии (рис. 2в). При 1050°C фиксируется образование соединения Eu_2O_3 (уравнение 2.3) (рис. 2г). Образование фазы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при взаимодействии сульфата европия с водородом не зафиксировано.

Соединение $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ получено прокаливанием $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ на воздухе при 1000°C в течение 15 ч. Взаимодействие оксосульфата европия с водородом приводит к образованию фазы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ в температурном интервале $650\text{--}900^\circ\text{C}$. При $t = 950^\circ\text{C}$ в продуктах фиксируется фаза Eu_2O_3 . Схема взаимодействия фазы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом (таблица) согласуется с общей схемой фазовых превращений, установленной для соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) [11, 15].

По данным атомно-силовой микроскопии, частицы сульфата европия(III) представлены агломератами, имеющими размеры $10\text{--}20$ мкм (рис. 3а), сформированными из исходных субзерен размером $1\text{--}2$ мкм. Подобную структуру имеют также зерна сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Y}$) [12, 15]. В процессе взаимодействия сульфата европия с потоком водорода зафиксирован распад агломератов на отдельные частицы овально-продолговатой формы, имеющие однородное распределение по форме и размеру ($40\text{--}60 \times 130\text{--}190$ нм) (рис. 3б). Такой характер изменения агломератов не наблюдали при обработке $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) в потоке водорода. В ходе синтеза происходит укрупнение частиц и уплотнение их зерен-

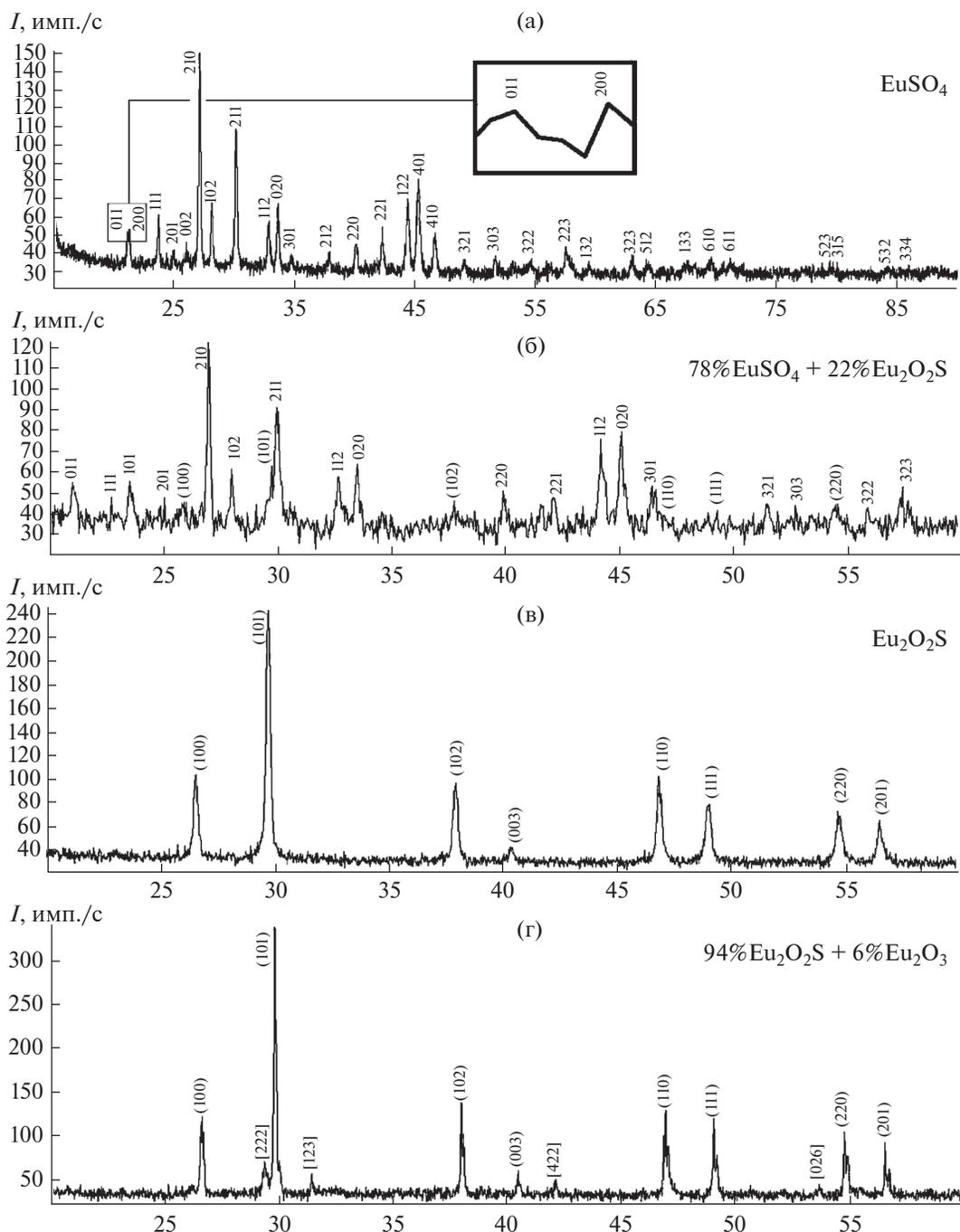


Рис. 2. Дифрактограммы проб образцов с этапов обработки сульфата европия в потоке водорода: а – 240 мин при температуре 500°C; б – 60 мин при температуре 600°C; в – 60 мин при температуре 700°C; г – 60 мин при температуре 1050°C. Обозначения индексов Миллера для фаз: 011 – EuSO_4 , (100) – $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, [222] – Eu_2O_3 .

ной структуры [15]. Возможно, ввиду рыхлой зеренной структуры агломератов взаимодействие $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом протекает во всем объеме частиц. В результате протекания реакции 2.1 в газовую фазу переходят продукты взаимодействия $1/3$ групп SO_4^{2-} с водородом, что, вероятно, и вызывает распад агломератов на зерна.

При взаимодействии $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом получены образцы пяти различных фазовых составов, в случае исходного вещества $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ – трех фазовых составов. Зависимости фазового состава образцов от температуры и продолжительности обработки представлены в виде кинетических схем изменения фазового состава поликристалли-

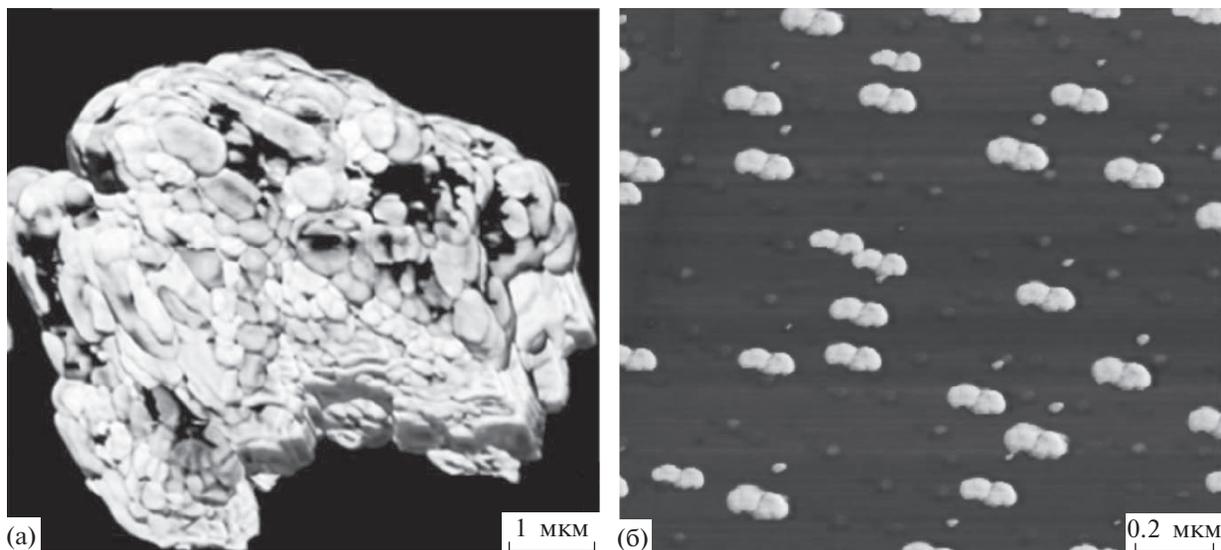


Рис. 3. Частицы: а – безводный сульфат европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ – 100 мол. %; б – сульфат европия(III), обработанный в потоке водорода при 1000°C в течение 60 мин: $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ – 100 мол. %.

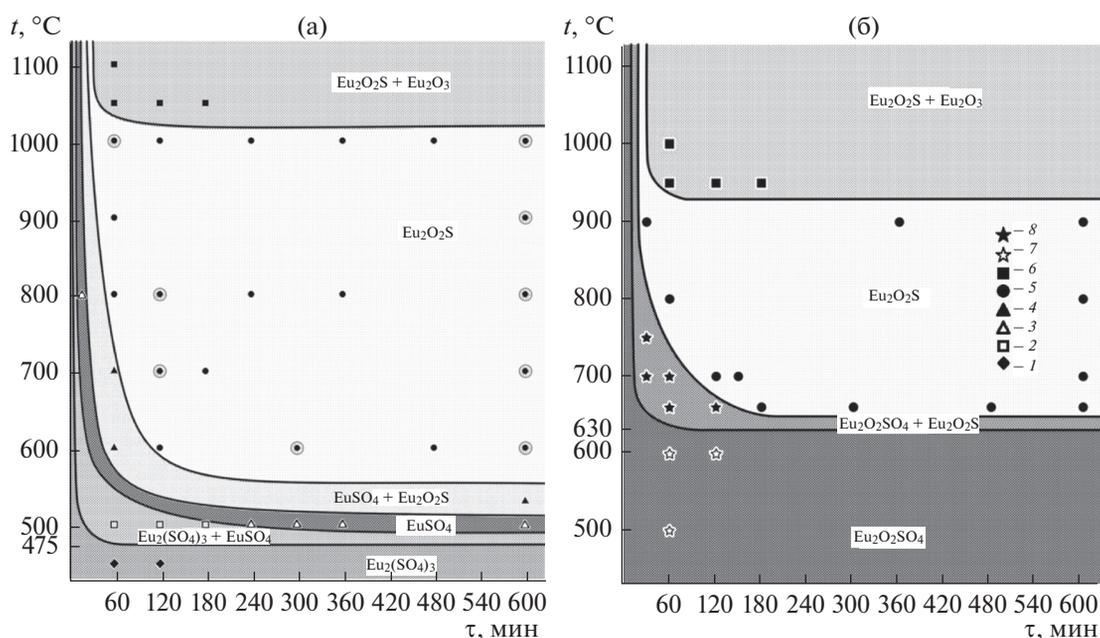


Рис. 4. Кинетические схемы изменения фазового состава поликристаллических продуктов взаимодействия сульфатов $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (а) и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (б) с водородом. 1 – $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{EuSO}_4$; 3 – EuSO_4 ; 4 – $\text{EuSO}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$; 5 – $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$; 6 – $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Eu}_2\text{O}_3$; 7 – $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$; 8 – $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$.

ческих продуктов взаимодействия сульфатов европия с водородом (рис. 4).

Продукты реакций взаимодействия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом обнаружены методом РФА при температурах проведения процесса: для $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ 550 и 630°C , для Eu_2O_3 1050 и 950°C . Одновременное протекание внутри- и межмолекулярных реакций при взаимодействии $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом способ-

ствует стабильному превращению всех исходных и промежуточных продуктов в $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ вплоть до температуры 1000°C . Соединение $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ реагирует с водородом по типу межмолекулярного взаимодействия, что, вероятно, и определяет образование Eu_2O_3 уже при 950°C .

Количество фаз в соприкасающихся полях схем фазовых превращений отличается на одну,

что определяет соответствие схем правилу соприкасающихся пространств (если два разных поля, в случае плоской диаграммы, соприкасаются по линии, то они различаются между собой на одну фазу [16]). Положение полей фазовых составов на схемах фазовых превращений позволяет определить условия целенаправленного получения однофазных образцов соединений, а также образцов заданных фазовых составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 2014/228 № НИР 996.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreev P.O., Salnikova E.I., Kislitsyn A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. № 9. P. 1482.
2. *Salnikova E.I., Kaliev D.I., Andreev P.O.* // Russ. J. Phys. Chem. 2011. V. 85. № 12. P. 2121.
3. *Серебрянников В.В., Алексеенко Л.А.* Курс химии редкоземельных элементов. Томск: ТГУ, 1963. 441 с.
4. *Батырева В.А., Козик В.В., Серебрянников В.В., Якунина Г.М.* Синтезы соединений редкоземельных элементов. Томск: ТГУ, 1983. 143 с.
5. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю.* Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: в 2 кн. Кн. 1. М.: Химия, 2001. 472 с.
6. *Андреев О.В., Сальникова Е.И., Денисенко Ю.Г. и др.* // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. URL: www.science-education.ru/106-7953.
7. *Михитарьян Б.В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ставрополь, 2007. 171 с.
8. *Orlovskii Yu.V., Pukhov K.K., Polyachenkova M.V. et al.* // J. Luminesc. 2007. V. 125. Is. 1. P. 201.
9. *Osseni S.A., Lechevalier S., Verest M. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 18365.
10. *Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А.* // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 33.
11. *Salnikova E.I., Andreev P.O., Antonov S.M.* // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. № 8. P. 1280.
12. *Andreev P.O., Salnikova E.I., Kovenskiy I.M.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 10. P. 1018.
13. *Andreev O.V., Vysokikh A.S., Vaulin V.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 8. P. 1320.
14. *Андреев О.В., Сальникова Е.И., Журавский Д.В.* // Вестн. ТюмГУ. 2010. № 3. С. 215.
15. *Сальникова Е.И.* Автореф. дис ... канд. хим. наук. Тюмень: Тюм. гос. ун-т, 2012. 22 с.
16. *Палатник Л.С., Ландау А.И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1961. 405 с.