

СИНТЕЗ ДВОЙНОГО ОКСИСУЛЬФИДА ЛАНТАНА-НЕОДИМА LaNdO_2S В СИСТЕМЕ $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$

Сальникова Е.И., Андреев О.В., Денисенко Ю. Г., Качалова Г.С.

ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет», Ханты-Мансийск, ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», Тюмень, (625001, Тюмень, Луначарского,2) galinakachalova@mail.ru

Авторами рассматривается процесс водородного восстановления соосаждённых сульфатов лантана-неодима. Предлагается разработанный метод синтеза двойного оксисульфида $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$. Даются результаты исследования морфологии частиц в процессе синтеза. Проблема является актуальной, оксисульфиды лантаноидов имеют практическое значение как кристаллические матрицы люминофоров. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается применением физико-химических методов с использованием современного оборудования. Так, использованы рентгеновские методы исследования порошков для рентгенодифракционного и рентгеноструктурного анализа, применён метод атомно-силовой микроскопии. Доказано, что метод температурной обработки соосаждённых сульфатов лантаноидов в атмосфере водорода применим для синтеза сложных оксисульфидов. Относительно быстрое время синтеза и невысокая температура объясняются образованием наноразмерных частиц при соосаждении сульфатов лантана-неодима.

Ключевые слова: сульфаты и оксосульфиды лантанидов, водородное восстановление, морфология частиц.

SYNTHESIS OF DOUBLE LANTHANUM-NEODYMIUM OXYSULFIDE LANDO_2S IN THE SYSTEM OF $\text{LA}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{ND}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$

Salnikova E.I., Andreev O.V., Denisenko J.G., Katchalova G.S.

FGBOU VPO "Tyumen State University", Tyumen FGBOU VPO "Ugra State University", Khanty-Mansiysk, FGBOU VPO "Tyumen State University of Architecture and Civil Engineering", Tyumen, (625001, Tyumen, Lunacharsky, 2) galinakachalova@mail.ru

The authors analyze the process of hydrogen reduction of sulphate coprecipitated lanthanum-neodymium. The paper deals with the method of double oxysulfide synthesis $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$. The results of particle morphology analysis during synthesis are presented. The problem is relevant, oxysulfides lanthanides are of practical importance as crystalline matrix phosphors. The reliability of the experimental data is provided by the use of physical and chemical methods with the usage of modern equipment. The X-ray methods characterizing powders are used for X-ray diffraction and X-ray analysis. Atomic force microscopy method is used. It is proved that the method of coprecipitated sulfates lanthanides in a hydrogen atmosphere is suitable for the synthesis of complex oxysulphides. The relatively rapid synthesis time and low temperature can be reached by the formation of nanoscale particles during sulphate lanthanum-neodymium coprecipitation.

Keywords: sulfates and lanthanides oksosulfides, hydrogen reduction, the morphology of the particles

ВВЕДЕНИЕ

Оксисульфиды лантанидов имеют практическое значение как кристаллические матрицы люминофоров [1]. Так же, в практике нашли применение твердые растворы оксисульфидов. В частности, люминофоры на основе оксисульфида гадолиния, активированного ионами трехвалентного тербия, широко используются для различного типа люминесцентных трубок и рентгеновских экранов [2], а для оксисульфидов лантана и гадолиния, активированного ионами неодима, показана возможность использования вещества для оптической керамики [3]. Твердый раствор представляет собой матричную среду $(\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S})$ с равномерно распределенным в ней оксисульфидом, содержащим ион-активатор Ln^{3+} . В простейшем

приближении такой твердый раствор можно представить как систему $\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}''\text{O}_2\text{S}$. Заданные оптические свойства в таких твердых растворах определяются, именно наличием в них такого соединения, как $\text{Ln}'\text{Ln}''\text{O}_2\text{S}$. В литературе имеются лишь незначительные сведения по синтезу соединений состава $\text{Ln}'\text{Ln}''\text{O}_2\text{S}$, что является достаточно нелогичным, так как чтобы получить тот или иной материал, естественно, необходимо обратиться к приемам, которыми осуществляется синтез этого материала, или соединений, его составляющих.

Целью настоящей работы является изучение процесса водородного восстановления соосажденных сульфатов лантана – неодима и разработка нового высокоэффективного метода синтеза соединения $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Соосажденные сульфаты лантана-неодима получали действием концентрированной серной кислоты на раствор, содержащий нитраты обоих элементов. Нитраты получали растворением рассчитанной навески смеси оксидов лантана и неодима, в стехиометрическом соотношении 1:1 в азотной кислоте. Установка для обработки веществ в атмосфере водорода подробно описана в [4]. Навеску соосажденных сульфатов растирали в ступке и помещали в вертикальный реактор, через который пропускали постоянный ток водорода со скоростью 1мл/с. Затем реактор помещали в предварительно нагретую вертикальную трубчатую печь. Обработка проводилась при температуре 750°C с продолжительностью 2 и 5 часов. Температурно-временной режим выбран на основе анализа диаграмм фазовых превращений систем $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$; $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$ [2]. На определенных этапах синтеза реактор вынимали из печи, охлаждали и отбирали пробу для анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 7 в CuK_α – излучении с Ni-фильтром. Дифрактограммы идентифицировали по данным картотеки PDF-2. Для оценки полноты протекания процесса восстановления использовался химический анализ проб образцов. Анализ проводился на содержание сульфидной серы по стандартной методике [5]. Содержание воды в сульфатах и общее количество сульфатов устанавливали гравиметрически. Определение размеров и форм частиц проводилось на сканирующем зондовом атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura. Определение проводилось в полуконтактном режиме работы с использованием тонкопленочного V-образного кантиливера из Si_3N_4 . Частота генератора составляла 153 ± 4 кГц. Сканирование проводилось перемещением образца, максимальное поле использованного столика $\approx 13 \times 13$ мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что в процессе соосаждения сульфатов лантана-неодима из нитратного раствора образуется осадок, состоящий из смеси их кристаллогидратов. Для

освобождения от кристаллизационной воды осадок высушен и отожжен при температуре 600°C до постоянного веса. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный в результате всех вышеописанных операций порошок является смесью безводных сульфатов (рис.1а). Осадок сосажженных сульфатов преимущественно сформирован наноразмерными частицами 50 – 150 нм (91%), более крупные частицы имеют размеры порядка 150 – 300 нм (9%) (рис.1б,в).

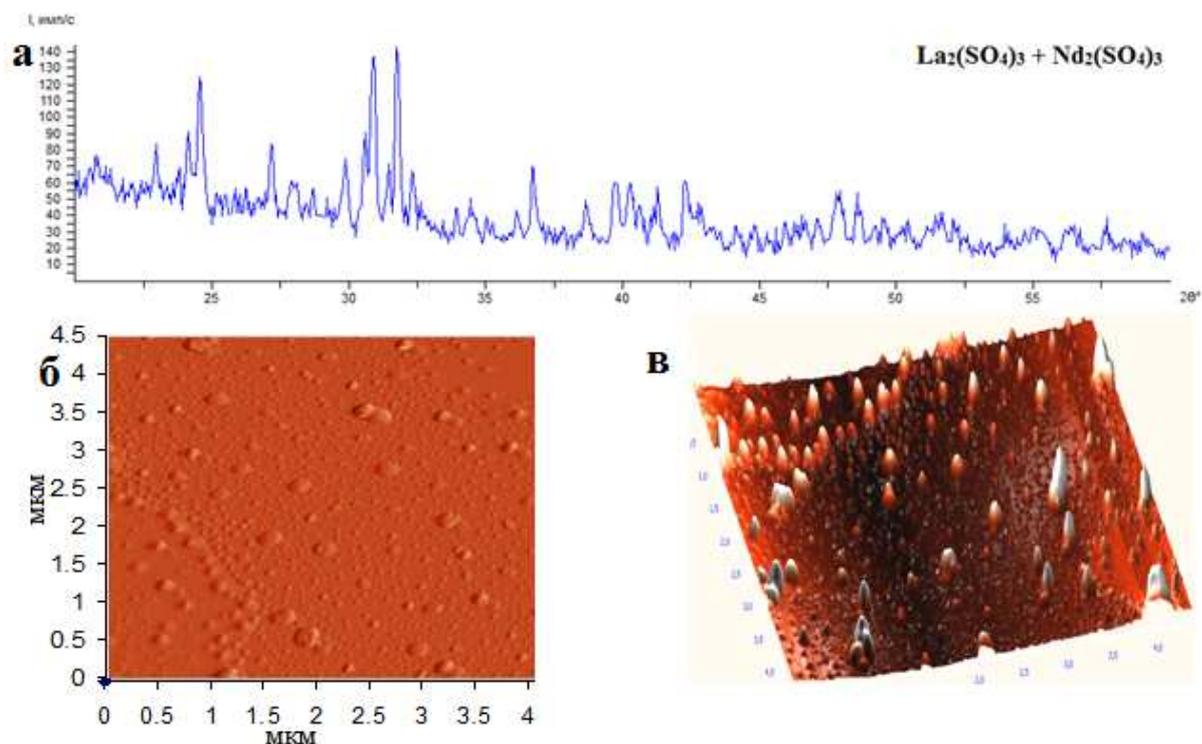


Рис.1. а) Дифрактограмма сульфатов лантана–неодима, полученных сосаждением из нитратного раствора; б) топография частиц сосажженных сульфатов лантана–неодима; в) 3D-изображение частиц сосажженных сульфатов лантана неодима

Порошок, полученный при выпаривании раствора, содержащего сульфаты лантана-неодима так же, является смесью кристаллогидратов, а его отжиг, как и в первом случае, приводит к получению безводных сульфатов. Однако, состав полученного порошка более разнообразен по размеру частиц от 20 нм до 1 мкм (рис.2). Данный разброс частиц по размеру позволяет предположить, что при выпаривании раствора формируются наночастицы, которые впоследствии объединяются в агломераты.

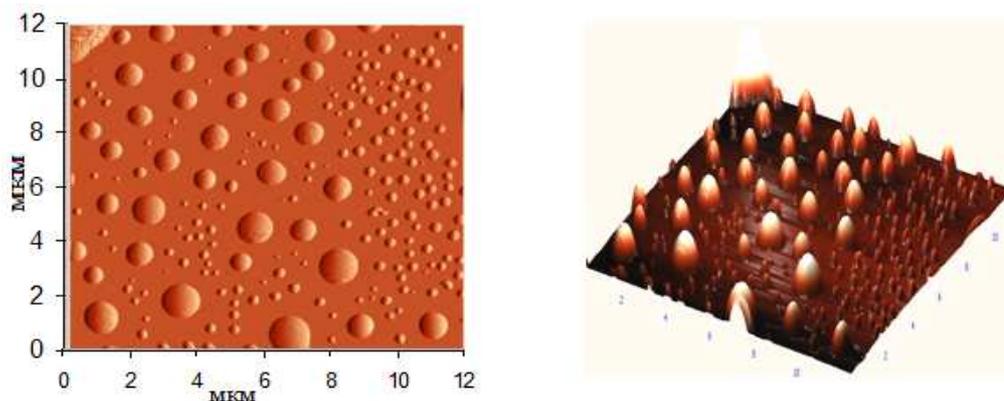


Рис.2. Топография поверхности и 3D-изображение частиц полученных при выпаривании раствора содержащего сульфаты лантана, неодима
 Анализ данных о размерном составе соосажденных сульфатов лантана-неодима показывает, что для синтеза наиболее оптимальным является использование осадка, полученного при осаждении, нежели при кристаллизации, так как он сформирован преимущественно наночастицами, что обеспечивает наилучший контакт обрабатываемого вещества с водородом.

На основе анализа диаграмм фазовых превращений систем $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$; $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$ была определена оптимальная температура синтеза двойного окисульфида – 750°C . Обработка соосажденных сульфатов лантана-неодима в атмосфере водорода при данной температуре в течении двух часов приводит к образованию смеси окисульфидов указанных элементов (рис.3).

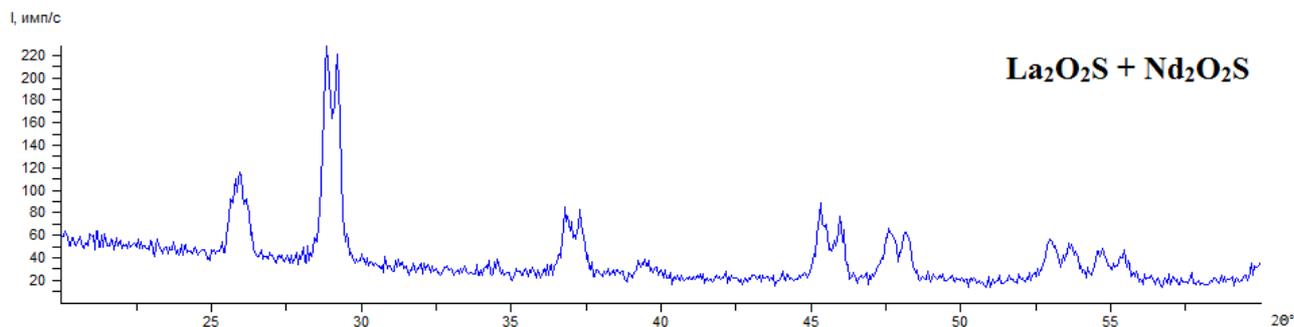


Рис.3. Дифрактограмма порошка, полученного при температурной обработке (750°C) сульфатов лантана-неодима в атмосфере водорода в течение 2 часов

Увеличение времени обработки до 5 часов приводит к получению химически однородного порошка соединения $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$ (рис.4), изоструктурного соединениям $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, кристаллизующимся в гексагональной сингонии (пространственная группа $\text{P}3\text{m}1$). Методами рентгеноструктурного анализа определены параметры элементарной ячейки для соединения LaNdO_2S : $a=4.000\text{\AA}$; $c=6,890\text{\AA}$; $c/a=1,723$. Частицы в процессе синтеза укрупняются и изменяют свою форму (рис.4). Преимущественное формирование осадков сульфатов из

наноразмерных частиц определяет относительно высокую скорость их превращения в двойной оксисульфид.

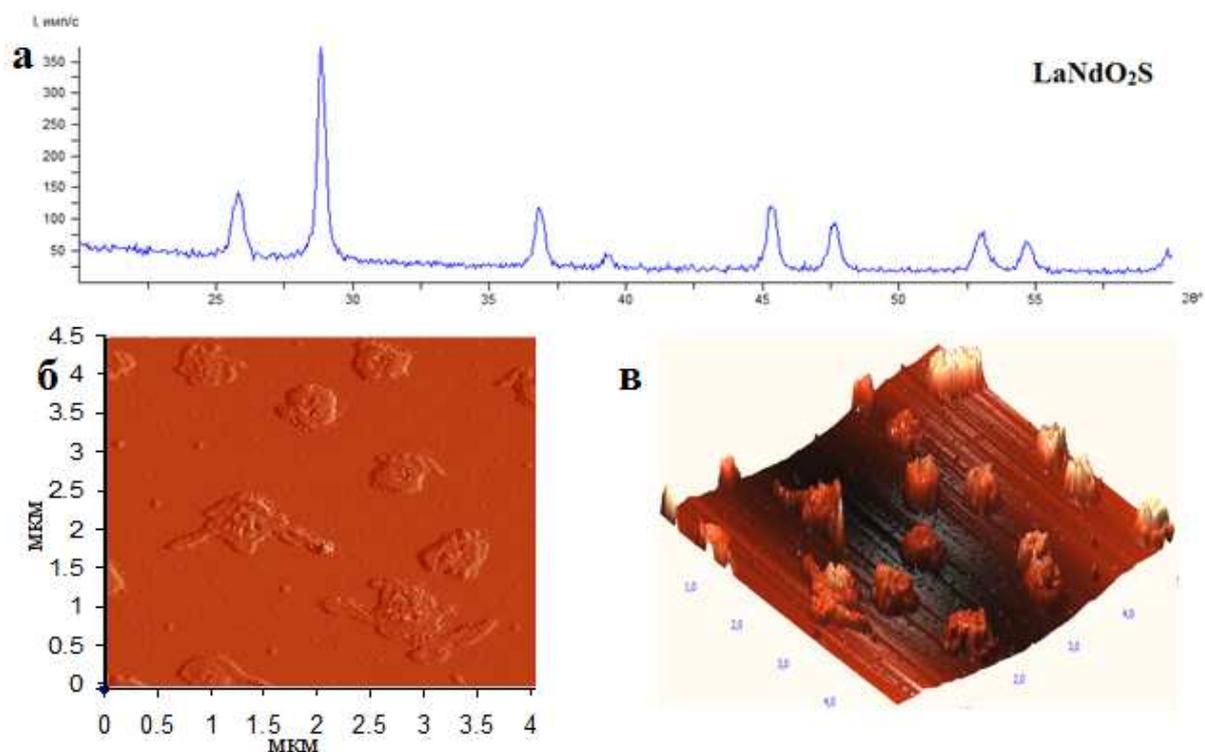


Рис.4. а) Дифрактограмма соединения LaNdO₂S; б), в) топография поверхности и 3D-изображение частиц оксисульфида лантана-неодима

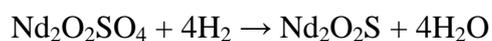
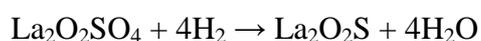
ВЫВОДЫ

На основе анализа диаграмм фазовых превращений в системах La₂(SO₄)₃ – H₂; Nd₂(SO₄)₃ – H₂ [4] и результатов проведенного исследования представляется возможным составление уравнений химических реакций и схемы фазовых превращений для процессов, имеющих место в ходе синтеза:

I этап:



II этап:



III этап:



Схема фазовых превращений при этом будет иметь вид:



Таким образом, метод температурной обработки соосажденных сульфатов лантанидов в атмосфере водорода применим для синтеза сложных оксисульфидов. При температурной обработке соосажденных сульфатов лантана-неодима в атмосфере водорода двойной

оксисульфид $(\text{LaNd})\text{O}_2\text{S}$ при температуре 750°C образуется за 5 часов. Относительно быстрое время синтеза и его невысокая температура достигаются за счет формирования наноразмерных частиц при соосаждении сульфатов лантана-неодима.

Список литературы

1. Манаширов О.Я., Михитарьян Б.В., Каргин Н.И. Исследование влияния примесей РЗЭ цериевой подгруппы на люминесценцию тербия в оксисульфиде гадолиния // Вестник СевКавГТУ. 2006. №1(5).
2. Orlovskii Y.V., Pukov K.K., Polyachenkova M.V., Fedorov P.P., Alimov T.T. Oxysulfide optical ceramics doped by Nd for one micron lasing // Journal of Luminescence. V. 125. I. 1. 2007. P. 201-205.
3. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука. 1966. 380с.
4. Сальникова Е.И. Кинетика фазовых превращений в системах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$ ($\text{Ln} - \text{La-Er, Y}$), $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$ ($\text{Ln} - \text{La-Sm}$): Дисс. ... канд. хим. наук.: Тюмень. 2012. 162с.
5. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: в 2 книгах. Кн.1. М.: Химия, 2001. 472с.

Рецензенты:

Жихарева Ирина Георгиевна, д.х.н., профессор, кафедра Общей и физической химии, Тюменский государственный нефтегазовый университет, г.Тюмень.

Морев Александр Валентинович, д.ф.м.н., профессор, кафедра физики, Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, г.Тюмень.