УДК 546.542

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТА ТЕРБИЯ Тb2(SO4)3 В ПОТОКЕ ВОДОРОДА, СЕРОВОДОРОДА

СальниковаЕ.И. ^{1,2}, Андреев О.В.¹

¹ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия, e-mail:oandreev@utmn.ru ²ФГБОУ ВПО «Аграрный университет Северного Зауралья», Тюмень, Россия, e-mail: elenasalnikova213@gmail.com

Исследованы химические процессы, происходящие при последовательной обработке сульфата тербия $Tb_2(SO_4)_3$ в потоке H_2 при температурах 500, 550 и 600 °C и в H_2S при 1000 °C. Определен фазовый состав шихты с этапов обработки. Составлены схемы фазовых превращений и уравнения химических реакций. Установлено, что в процессе обработки сульфата тербия в потоке водорода, сероводорода и в результате целого ряда химических превращений происходит изменение размеров и формы частиц. На первых этапах обработки частицы являются мелкодисперсными, с размерами $0,5\div5$ мкм, а полученный в результате синтеза образец однофазного оксисульфида тербия Tb_2O_2S имеет плотную зеренную структуру с частицами величиной $10\div15$ мкм. Обнаружено, что превращение $Tb_2O_2SO_4$ в Tb_2O_2S сопровождается уменьшением объема поликристаллической фазы на 28%. Полученные результаты можно использовать в качестве рекомендаций для получения однофазного образца Tb_2O_2S , используемого в качестве легирующего компонента при получении новых люминисцентных материалов.

Ключевые слова: Сульфат тербия, оксисульфид тербия, обработка в потоке водорода, сероводорода.

CHECIMAL TRANSFORMATIONS AT THE TERBIUM SULPHATE TREATMENT Tb2(SO4)3 IN A HYDROGEN STREAM, HYDROGEN SULPHIDE

E.I. Salnikova^{1,2}, O.V. Andreev¹

¹FSBEI HPE "Tyumen State University", Tyumen, Russia, e-mail:oandreev@utmn.ru ²FSBEI HPE "Agrarian University of the Northern Urals", Tyumen, Russia, e-mail:elenasalnikova213@gmail.com

The chemical processes occurring during sequential treatment of terbium sulfate $Tb_2(SO_4)_3$ in a H₂ stream at temperatures of 500, 550 and 600 °C and H₂S at 1000 °C were investigated. The phase composition of batch from treatment steps is determined. Schemes of phase transformations and equations of chemical reactions are made. It is determined, that change the size and shape of the particles take place as a result of chemical transformation series at the process of terbium sulfate treatment in the stream of hydrogen. Particles are fine disperse in the first stages of processing, with $0.5 \div 5$ mm sizes, and single-phase terbium oxysulfide Tb_2O_2S sample prepared by synthesis has a dense grain structure with a particle size of $10 \div 15$ microns. It was found that the transformation from $Tb_2O_2SO_4$ to Tb_2O_2S accompanied by a decrease in the volume of polycrystalline phase at 28%. The results can be used as an instruction for obtaining of single-phase sample Tb_2O_2S , used for alloying component in the production of new fluorescent materials.

Keywords: terbium sulfate, terbium oxysulfide, treatment in a stream of hydrogen and hydrogen sulphide.

Диоксисульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) Ln_2O_2S (Ln', Ln'' = La – Lu, Y) являются конкурентно способными кристаллофосфорами, перспективными лазерными материалами. Материалы на основе оксисульфида гадолиния, активированного тербием, находят применение в качестве рентгенолюминофоров [1, 7, 10]. Диоксосульфид гадолиния, легированный европием $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, изучается как новый биомаркер [10].

Разработаны методы получения порошков соединений Ln₂O₂S при воздействии на сульфаты РЗЭ Ln₂(SO₄)₃ потока водорода, а также сероводорода [1-6, 7, 9].

Однофазные образцы соединений Ln_2O_2S (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) получают в результате химических реакций сульфатов РЗЭ с водородом при 500-800 °C [2, 3, 5, 6, 9].

Характер химических взаимодействий сульфатов РЗЭ с водородом изменяется для РЗЭ иттриевой подгруппы, скачкообразно понижается температура реакции образования соединений Ln₂O₃ (Ln = Gd, Dy, Y, Er, Lu) (реакция 1) [9].

$$Ln_2(SO_4)_3 + 9H_2 = Ln_2O_3 + 3S + 9H_2O$$
(1)

Изменения условий протекания реакций, состава, структуры соединений, начинающиеся, как правило, с элемента Gd $(4f^75d^16s^2)$, у которого 4f – электронная оболочка заполнена по одному электрону на орбиталь, получили название «гадолиниевого излома» [1].

Последующий элемент Tb $(4f^95d^06s^2)$ проявляет стабильную валентность (III) в соединении Tb₂(SO₄)₃, но может также иметь валентность, равную (IV), которая проявляется в оксиде смешанного состава Tb₄O₇ (Tb₂O₃•2TbO₂), а также соединений TbF₄, комплексные соли и двойные сульфаты.

По литературным данным, из сульфата тербия в потоке H₂, H₂S образуются фазы Tb₂O₂SO₄, Tb₂O₂S [3, 9].

Не обнаружено сведений по изучению фазового состава продуктов взаимодействия Tb₂(SO₄)₃ с H₂, H₂S в зависимости от температуры обработки шихты. Отсутствуют сведения о протекании реакций образования из Tb₂(SO₄)₃ в потоке H₂ оксидов тербия.

Соединения тербия в поликристаллическом состоянии имеют следующие кристаллохимические характеристики: $Tb_2(SO_4)_3$ ромбическая сингония, пр. гр. Pbcn, a = 12, 68 Å, b = 8,72 Å, c = 10,25 Å; $Tb_2O_2SO_4$ ромбическая, (пр. гр. I), a = 4,11 Å, b = 3,967 Å, c = 12,74 Å; Tb_2O_2S , гексагональная, пр. гр. P3ml, a = 3,822 Å, c = 6,625 Å [1, 10].

Цель данной работы состоит в установлении химических реакций, протекающих при обработке Tb₂(SO₄)₃ в потоке водорода, сероводорода при 500-1050 °C, в определении влияния условий проведения химических процессов на морфологию частиц шихты.

Материал и методы

Сульфат тербия Tb₂(SO₄)₃ получен из товарного оксида тербия Tb₄O₇ марки TbO-И по методике, описанной в [3]. Обработку Tb₂(SO₄)₃ в потоке водорода, сероводорода проводили на установке, состоящей из 2 печей и генератора водорода, по методике, представленной в [8]. Навеска вещества составляла 8 г (0,02 моль) или 10 г (0,03 моль). Газовые реагенты пропускали со скоростью 7-8 л/ч (0,6 - 0,7моль-экв). Температуру в печи устанавливали с точностью ± 1 K с помощью регулятора «Термолюкс». Общая погрешность измерения температуры в зоне протекания реакции составляет ± 1 K. На выбранных этапах синтеза

герметичный реактор охлаждали на воздухе и из внутреннего стакана, где находится шихта, отбирали пробу [5-10].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-7 в СиКαизлучении (Ni-фильтр). Для обработки дифрактограмм образцов использовали лицензионную базу данных PCPDFWin и пакет программ PDWin [2]. Микроструктурный анализ образцов проводили на микроскопе METAM ЛВ-32

На растровом электронном микроскопе «JEOL JSM – 6510 LV» с энергодисперсионным анализатором проведен рентгеноспектральный анализ частиц исходного сульфата тербия, шихты с этапов обработки и оксисульфида тербия Tb₂O₂S.

Результаты исследования и их обсуждение

 $2H_2 + S_2 = 2H_2S$

В результате взаимодействия сульфата тербия с водородом по данным РФА, MCA образуются соединения Tb₂O₂SO₄ (реакция 2), Tb₂O₂S (3) и Tb₄O₇ (5), (рисунок 1).



При взаимодействии Tb₂(SO₄)₃ с H₂S протекают химические реакции, которые можно описать с помощью уравнений 8-10:

(7)

$$Tb_2(SO_4)_3 + 6H_2S = Tb_2O_2SO_4 + 6S + 6H_2O$$
(8)

$$Tb_2O_2SO_4 + 4H_2S = Tb_2O_2S + 4S + 4H_2O$$
(9)

$$Tb_2(SO_4)_3 + 10H_2S = Tb_2O_2S + 12S + 10H_2O$$
(10)

Продукты реакции (2) обнаружены при температуре обработки 500 °C. В отходящих газах появляется H₂S, образующий осадок CuS при барбатировании отработанных газов через водный раствор CuSO₄. Значение температур, при которых фиксируется образование продуктов реакции (2) для P3 \Im = La, Pr, Gd и Tb соизмеримы и составляют 470-500 °C [1, 2, 10].

Повышение температуры реакционной зоны до 550 °C вызывает образование сразу нескольких соединений: $Tb_2O_2SO_4$, Tb_2O_2S , Tb_4O_7 , что не характерно для реакций сульфатов цериевой подгруппы (La, Pr, Nd, Sm, Eu) с водородом.

При взаимодействии сульфатов РЗЭ $Ln_2(SO_4)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) с водородом получены однофазные образцы соединений: $Ln_2O_2SO_4$ и Ln_2O_2S при следующих температурах: соединений $La_2O_2SO_4$ 540-560 °C, $Pr_2O_2SO_4$ 460-520 °C; $Nd_2O_2SO_4$ 470-520 °C; $Sm_2O_2SO_4$ 480-520 °C; соединений Ln_2O_2S : La_2O_2S 580 – 920 °C, Pr_2O_2S 600 – 900 °C, Nd_2O_2S 600 – 900 °C, Sm_2O_2S 600 – 800 °C [8].

При более высоких температурах обработки шихты протекает реакция (1) с образованием Ln₂O₃.

В ряду сульфатов $Ln_2(SO_4)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) закономерно понижается температура, при которой методом РФА в образцах определяются соединения Ln_2O_3 : 980 °C для La_2O_3 , 950 °C для Pr_2O_3 , 920 °C для Nd_2O_3 , 850 для Sm_2O_3 .

Отличительной особенностью взаимодействия сульфата тербия с водородом состоит в том, что впервые в ряду сульфатов РЗЭ температуры обработки шихты, при которых методом РФА фиксируются продукты реакций 1, 2 и 4, становятся соизмеримыми. Реакции 1, 2, 4 уже при 550 °C протекают параллельно.

Образец Tb₂(SO₄)₃, обработанный при 550 °C в течение 3 часов, имеет фазовый состав 60 мол. % Tb₂O₂SO₄, 35 мол. % Tb₂O₂S, 5 мол. % Tb₄O₇ (рис. 2).

В процессе обработки сульфата тербия в потоке водорода при 550 °C фаза Tb₂O₂SO₄ находится в равновесии с соединениями Tb₂O₂S, Tb₂(SO₄)₃ и Tb₄O₇, что свидетельствует о положении коннод в данной части системы Tb – S – O.



При температурах обработки 600-1000 °С, в результате взаимодействия $Tb_2(SO_4)_3$ с водородом продолжительностью 8 часов образуются соединения Tb_2O_2S и Tb_4O_7 (реакции 3-6). Гетерогенные реакции взаимодействия $Tb_2(SO_4)_3$ с H_2S (8, 10) протекают с существенными кинетическими осложнениями.

С повышением температуры выход Tb₂O₂S уменьшается, а Tb₄O₇ возрастает: 600 °C 95 мол. % Tb₂O₂S, 5 мол. % Tb₄O₇; 750 °C 65 мол. % Tb₂O₂S, 35 мол. % Tb₄O₇; 950 °C 40 мол. % Tb₂O₂S, 60 мол. % Tb₄O₇.

Для получения однофазного образца Tb₂O₂S (рис. 2) шихту после обработки в водороде при 550 °C в течение 1-2 часов дополнительно выдерживали при 1000 °C в течение 3-5 часов в потоке сероводорода для протекания во всем объеме образца реакции

(8). Получены однофазные образцы, параметры э.я. которых соответствуют литературным данным.

После 300 минут воздействия H_2S на $Tb_2(SO_4)_3$ выход Tb_2O_2S , образующегося по реакции (10) составляет при 600 °С 70-80 мол. % Tb_2O_2S , 750 °С 90-95 мол. % Tb_2O_2S и только при 1000 °С получен однофазный образец Tb_2O_2S .

Возможной причиной различий кинетики взаимодействия Tb₂(SO₄)₃ с H₂ или H₂S состоит как в различиях энергий активации реакций (4) и (10), так и в особенностях формирования морфологии частиц шихты.

Таблица 1

Кристаллохимические параметры и объемы элементарных ячеек соединений $Tb_2O_2SO_4$ и $$Tb_2O_2S$$

Номер карт. PDF, фаза	параметры э.я. a,b,c, Á́	Сингония, число формульных единиц z в э.я.	V э.я.	Число атомо в в э.я.	Число атомов лантан оидов в э.я.	Объем структуры на 100 атомов лантаноида , Å ³	Уменьш ение объема крист. фазы
41-0684 Tb ₂ O ₂ SO ₄	a = 4.11 b = 3.967 c = 12.74	ромбич. 2	V=207,7 2 Å ³	18 атом.	4	4616	100 %
26-1495 Tb ₂ O ₂ S	a = 3.822 c = 6.625	гексагон. 1	V=83,81 Å ³	5 атом.	2	3352	- 28 %

В результате протекания реакции (2) частицы образцов становятся более мелкодисперсными, а их размеры составляют 0,5-5 мкм (рис. 3).

Образование фаз $Tb_2O_2SO_4$, Tb_2O_2S , Tb_4O_7 , в результате протекания реакций (3-7), происходит в результате диффузии газообразного водорода к реакционной зоне. Протекание реакции (3) вызывает уменьшение объема поликристаллической фазы на 28%, что также формирует пористость и трещины в зеренной структуре частиц. В данном случае не происходит существенного изменения в размере и форме зерен.





Рис.3. Изображения частиц шихты, полученных в условиях, фазовый состав: а) Tb₂(SO₄)₃; б) обработанных при температуре 550 °C, 3 часа в H₂; 60 мол. % Tb₂O₂SO₄; 30 мол. % Tb₂O₂S; 10 мол. % Tb₄O₇; в) 550 °C, 8 часов H₂; 90 мол. % Tb₂O₂S; 10 мол. % Tb₄O₇; г) 550 °C 8 часов в H₂ + 1000 °C, 8 часов в H₂S; Tb₂O₂S

Частицы фазы Tb₂O₂S, полученные в результате обработки сульфата тербия в потоке H_2S при температуре 1000 °C, имеют плотную зеренную структуру. Увеличивается число частиц с размерами более 10-15 мкм, начинает протекать агломерация частиц. у частиц появляются правильные геометрические формы (рис. 3).

При 750-1000 °C активно растут кристаллические зерна, образующиеся с поверхности фазы, затрудняет взаимодействие газообразных реагентов с внутренними слоями частиц.

Таким образом, исследованы химические процессы, происходящие при обработке сульфата тербия в потоке водорода при 500-600 °C, при 1000 °C в потоке сероводорода.

Полученные результаты можно использовать как рекомендации для получения однофазного образца оксисульфида тербия Tb₂O₂S, используемого для синтеза новых люминисцентных материалов.

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

Список литературы

1. Андреев О.В., Монина Л.Н., Андреев В.О. и др. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов: учебное пособие. – Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2014. – 512 с.

Андреев П.О., Сальникова Е.И., Кислицын А.А. Кинетика превращений Ln₂O₂SO₄ в Ln₂O₂S (Ln = La, Pr, Nd, Sm) // Журн. физич. химии. – 2013. – Том 87. – № 9. – С. 1490-1495.

3. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Журавский Д.В. Фазообразование, эволюция мезо-, нанозерен при получении оксисульфидов Ln₂O₂S (Ln = La, Nd, Gd, Dy) из сульфатов лантаноидов в потоке водорода // Вестн. ТюмГУ. – 2010. – № 3. – С. 215-220.

4. Андреев П.О., Сальникова Е.И., Ковенский И.М. Получение соединений Ln₂O₂S (Ln = Gd, Dy, Y, Er, Lu) в потоке водорода, сероводорода // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 10. – С. 1102-1107.

 Андреев О.В., Высоких А.С., Ваулин В.Г. Фазовая диаграмма системы Sm₂S₃-Sm₂O₃ // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. № 8. – С. 1414-1417.

6. Андреев О.В., Русейкина А.В., Л.А. Соловьев, В.Г. и др. Получение, структура, физикохимические характеристики соединений ALnBS₃ (A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag): монография. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – 192 с.

7. Белобелецкая М. В., Стеблевская Н. И., Медков М. А. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидов, оксисульфидов и фосфатов РЗЭ // Вестник ДВО РАН. – 2013. – № 5. – С. 33-38.

 Сальникова Е.И., Андреев П.О., Антонов С.М. Кинетические диаграммы фазовых превращений Ln₂O₂SO₄ в потоке H₂ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) // Журн. физич. химии. – 2013. – Том 87. – № 8. – С. 1289-1293.

 Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А. // Успехи химии. – 1988. – Т. LVII. – Вып.3. – С. 367 – 383.

10. Semiyou A. Osseni, Severine Lechevalier etc // New nanoplatform based on $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ core: synthesis, characterization and use for in vitro bio-labelling. Journal of Materials Chemistry. – 2011. – 21. – P. 18365-18372.

Рецензенты:

Жихарева И.Г., д.х.н., профессор, кафедра Общей и физической химии, Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень;

Пимнева Л.А., д.х.н., профессор, кафедра Общей и специальной химии, Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, г. Тюмень.