



СУЛЬФАТЫ И ОКСИСУЛЬФИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СУЛЬФАТЫ И ОКСИСУЛЬФИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Монография

В соответствии с Постановлением Президиума
Уральского отделения Российской академии наук (УрО РАН)
от 29.09.2014 № 6-14 «Об утверждении Положения
о присвоении научным изданиям грифа УрО РАН»
монографии присвоен гриф УрО РАН,
регистрационный номер № 89 от 28.03.2017

Тюмень

Издательство



Тюменского государственного университета
2017

УДК 544.1
ББК Г5
С896

<http://chemistry-chemists.com>

Авторский коллектив:

О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко, С. А. Оссени, В. Г. Бамбуров, Е. И. Сальникова,
Н. А. Хридохин, П. О. Андреев, А. А. Полковников

Рецензенты:

А. А. Вакулин — доктор технических наук, профессор кафедры механики многофазных систем Физико-технического института Тюменского государственного университета

И. Г. Жихарева — доктор химических наук, профессор кафедры химии Тюменского индустриального университета

Сульфаты и оксисульфиды редкоземельных элементов : монография /
С896 Министерство образования и науки Российской Федерации, Тюменский государственный университет, Институт химии ; Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела. — Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2017. — 288 с.

ISBN 978-5-400-01341-6

В монографии обобщены результаты современных исследований сульфатов и оксисульфидов редкоземельных элементов; приведен обзор данных по кристаллохимии сульфатов редкоземельных элементов, определению термических характеристик сульфатов; систематизирована информация по методам получения оксисульфидов редкоземельных элементов и структурной химии оксисульфидов; изучено взаимодействие сульфатов редкоземельных элементов с водородом и сероводородом, определены кинетические характеристики протекающих реакций, построены кинетические схемы фазовых состояний; разработаны способы синтеза люминесцирующих наночастиц оксисульфидов редкоземельных элементов, а также способы химической модификации их поверхности; изложены сведения о применении наночастиц оксисульфидов в медицинской визуализации; исследованы фазовые равновесия в шести системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$, построены фазовые диаграммы систем и определены энтальпии фазовых превращений.

Предназначена для специалистов, научных работников, преподавателей, чьи научные и педагогические интересы связаны с химией сульфатов и оксисульфидов редкоземельных элементов. Может быть использована студентами направления 04.03.01 «Химия», обучающимися по программам академического и прикладного бакалавриата, профили подготовки «Неорганическая химия и химия координационных соединений» и «Физическая химия», магистрантами направления 04.04.01 «Химия», аспирантами направления 04.06.01 «Физическая химия».

УДК 544.1

ББК Г5

Монография подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных заданий № 2014/228 НИР № 996, НМ3750. Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Структурный анализ природных объектов и наносистем» кафедры неорганической и физической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

ISBN 978-5-400-01341-6

© Тюменский государственный университет, 2017
© Андреев О. В., Денисенко Ю. Г., Оссени С. А.,
Бамбуров В. Г., Сальникова Е. И., Хридохин Н. А.,
Андреев П. О., Полковников А. А., 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
1. СУЛЬФАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ	12
1.1. Методы получения сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$)	12
1.2. Кристаллохимия сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	14
1.3. Термическая устойчивость безводных сульфатов	19
1.4. Методы синтеза кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\div 9$).....	26
1.5. Структурная химия кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\div 9$).....	27
1.6. Термохимические характеристики процессов дегидратации гидратов сульфатов редкоземельных элементов	44
1.7. Низшие сульфаты LnSO_4	47
1.8. Сульфат церия (IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	50
1.9. Оксосульфаты $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	53
Список литературы.....	56
2. СПОСОБЫ СИНТЕЗА ОКСИСУЛЬФИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ОКСИСУЛЬФИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	64
2.1. Синтез соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) в реакциях неорганических прекурсоров	64
2.2. Синтез соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$)	71
2.3. Синтез соединений Ln_2OS_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb},$ $\text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) и физико-химические свойства соединения Y_2OS_2	74
2.4. Синтез оксисульфидов редкоземельных элементов в реакциях органических прекурсоров.....	76
2.5. Структурная химия оксисульфидов редкоземельных элементов.....	78
Список литературы.....	86
3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФАТОВ, ОКСОСУЛЬФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОДОРОДОМ, СЕРОВОДОРОДОМ.....	90

3.1. Уравнения химических реакций, протекающих при взаимодействии оксосульфатов, сульфатов редкоземельных элементов с водородом при 500-900 °С	90
3.2. Кинетика протекания реакций $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом.....	93
3.3. Возможный механизм образования кристаллов фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в реакции соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) с водородом	98
3.4. Кинетика взаимодействия $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом	102
3.5. Кинетические схемы фазовых превращений в реакции взаимодействия $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом.....	107
3.6. Виды кинетических схем химических превращений при взаимодействии $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом	112
3.7. Особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом	119
3.8. Метод получения твердых растворов диоксосульфидов при взаимодействии соосажденных сульфатов лантанидов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом	125
3.9. Получение соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) в потоке водорода, сероводорода.....	127
3.10. Синтез твердых растворов $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$ в потоке водорода, сероводорода и их спектральные характеристики	137
3.11. Люминесценция твердых растворов диоксосульфидов	144
Список литературы.....	150
4. НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИСУЛЬФИДОВ ЛАНТАНОИДОВ, ПОВЕРХНОСТНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПРИВИВКИ БИОМОЛЕКУЛ.....	
4.1. Введение в наномедицину	155
4.2. Различные наночастицы оксидов и окисульфидов лантаноидов, применяемые в диагностической визуализации	156
4.3. Различные методики диагностической визуализации	158
4.3.1. Рентгеновская диагностическая визуализация	158
4.3.2. Ультразвуковая диагностическая визуализация.....	159
4.3.3. Магнитно-резонансная томография.....	160
4.3.4. Ядерная диагностическая визуализация	163
4.3.5. Флуоресцентная диагностическая визуализация	164
4.3.6. Многофункциональная диагностическая визуализация...	164

4.4. Синтез и люминесцентные характеристики наночастиц оксидов и окисульфидов для диагностической визуализации	165
4.5. Синтез и характеристики люминесцентных наночастиц $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$)	170
4.6. Наночастицы окисульфида гадолиния как многофункциональные диагностические агенты для Т2-взвешенной МРТ, рентгеновской томографии и фотолюминесценции	178
4.7. Химическое модифицирование поверхности наночастиц окисульфидов.....	183
4.7.1. Покрытие наночастиц окисульфида гадолиния слоем аминосиликагеля.....	185
4.7.2. Покрытие наночастиц окисульфида гадолиния слоем мезопористого силикагеля	191
Список литературы.....	195
5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$), ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ.....	201
5.1. Синтез образцов в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$)	201
5.2. Построение фазовой диаграммы системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и энтальпии фазовых превращений	205
5.2.1. Подсистема $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, термическая устойчивость соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	209
5.2.2. Подсистема $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S-Nd}_2\text{O}_3$	226
5.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$	230
5.4. Построение фазовой диаграммы системы $\text{Gd}_2\text{S}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и энтальпии фазовых превращений	238
5.5. Построение фазовой диаграммы системы $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ и энтальпия плавления эвтектики	248
5.6. Построение фазовой диаграммы системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ и энтальпии фазовых превращений.....	257
5.7. Закономерности фазовых равновесий и физико-химических свойств фаз в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$).....	266
Список литературы.....	271
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	275

В 1988 г. в журнале «Успехи химии» опубликован обзор Ю. Л. Супоницкого, Г. М. Кузьмичевой, А. А. Елисеева [1], в котором обобщены данные исследований оксисульфидов, проведенных в 1970-1980-х гг. Сведения по сульфатам также систематизированы в советской монографии Л. Н. Комиссаровой и других авторов «Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы» [2]. В 1990-2000-х гг. исследования сульфатов, оксисульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) активно продолжались, в т. ч. авторами настоящей монографии.

В монографии: 1) обобщены современные данные по методам получения, структуре и физико-химическим характеристикам сульфатов ($\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, LnSO_4 , $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$) и оксисульфидов ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, Ln_2OS_2 , $\text{Ln}_{10}\text{OS}_{14}$) редкоземельных элементов; 2) приведен обзор данных по кристаллохимии сульфатов редкоземельных элементов, определению термических характеристик сульфатов; систематизированы данные по методам получения оксисульфидов редкоземельных элементов и структурной химии оксисульфидов; 3) установлены составы фаз химических реакций взаимодействия сульфатов, оксосульфатов редкоземельных элементов с водородом в интервале температур 450-1100 °С; изучена кинетика химических реакций; построены кинетические схемы изменения фазового состава образцов в зависимости от температуры и времени проведения процессов; определены особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом; выявлены закономерности взаимодействия сульфатов с водородом, сероводородом; разработаны методы получения оксисульфидов РЗЭ и твердых растворов на их основе; 4) представлены различные методики диагностической визуализации в медицине; разработан способ синтеза люминесцирующих наночастиц оксисульфидов РЗЭ и химические методы модификации поверхности наночастиц; приведены данные применения наночастиц диоксисульфидов в медицинской визуализации; 5) изучены фазовые равновесия в системах Ln_2O_3 - Ln_2S_3 , построены

фазовые диаграммы систем, определены энтальпии фазовых превращений.

В монографии представлены как обобщения литературных данных, так и результаты исследований ее авторов. В главах 1, 2 проанализированы литературные сведения, приведенные в российских, зарубежных журналах и мировых изданиях, а также даны результаты термического анализа сульфатов, проведенные авторами. Главы 3 и 5 написаны по экспериментальным результатам сотрудников кафедры неорганической и физической химии Тюменского государственного университета, а также сотрудников дружественных кафедр. В главе 4 обобщены исследования сотрудника кафедры С. А. Оссени, выполненные им в процессе обучения в докторантуре университета Поля Сабатье в Тулузе (Франция).

Авторы стремились каждую главу монографии сделать по возможности автономной, в связи с чем ряд уравнений реакций и литературных источников повторяются в различных главах. Рисунки и таблицы пронумерованы отдельно по главам и параграфам монографии. Для придания монографии функций справочника в ней подробно приведены экспериментальные данные. К каждой главе предлагается список литературы.

Поскольку настоящая монография рекомендуется, в основном, специалистам-химикам, в ней не систематизированы данные по оптическим свойствам оксисульфидов.

В монографии результаты представлены с использованием различных систем единиц (в частности, температура — в градусах Кельвина, как фундаментальная характеристика, и в градусах Цельсия, как технологический параметр).

Монография рекомендуется студентам направления 04.03.01 «Химия», обучающимся по программам академического и прикладного бакалавриата, профили подготовки «Неорганическая химия и химия координационных соединений», «Физическая химия», магистрам направления 04.04.01 «Химия», магистерская программа «Физико-химический анализ природных и технических систем в макро- и наносостояниях», аспирантам направления 04.06.01

«Физическая химия» (химические науки, физико-математические науки, технические науки).

Над монографией работал весь коллектив авторов, однако следует отметить, что ряд параграфов написан исследователями, еще не защитившими кандидатские диссертации: Ю. Г. Денисенко написаны глава 1 и параграфы 2.5, 3.7; П. О. Андреевым написаны параграфы 5.2, 5.4, 5.5, 5.6; А. А. Полковниковым — параграф 5.3.

Авторы выражают благодарность рецензентам за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания; сотрудникам Института общей физики РАН; старшему научному сотруднику кафедры органической и экологической химии Тюменского государственного университета, кандидату химических наук С. С. Волковой за помощь в проведении ИК-спектроскопии, аспиранту С. А. Басовой за помощь в переводе.

Монография подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных заданий № 2014/228 НИР № 996, НМ3750. Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Структурный анализ природных объектов и наносистем» кафедры неорганической и физической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет».

По тематике монографии защищены две кандидатские диссертации:

1. Сальникова, Е. И. Кинетика фазовых превращений в системах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Er, Y}$), $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{-H}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$): дис. ... канд. хим. наук / Е. И. Сальникова. — Тюмень, 2012. — 162 с.

2. Osseni, S. A. Nanoplateformes hybrides multimodales pour l'imagerie médicale: Thèse. Ecole doctorale: Sciences de la matière. — Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.

Три кандидатские диссертации подготовлены к защите:

1. Андреев, П. О. Построение, расчет фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$, энтальпии фазовых превращений, свойства фаз.

2. Денисенко, Ю. Г. Генетическая связь неорганических серосодержащих соединений европия.

3. Полковников, А. А. Построение, термодинамический расчет фазовых диаграмм систем Sm-S , Sm-S-O . Техническая керамика из моносульфида самария.

1. Андреев, О. В. Наукоемкие материалы и технологии в неорганической химии / О. В. Андреев, Н. В. Сикерина, И. А. Разумкова // Вестник Тюменского государственного университета. — 2005. — № 3. — С. 121-131.
2. Андреев, О. В. Особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом / О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко, Е. И. Сальникова, Н. А. Христин, К. С. Зырянова // Журн. неорг. химии. — 2016. — Т. 61, № 3. — С. 312-317.
3. Андреев, О. В. Система $\text{Lu-Lu}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков // Неорган. материалы. — 1991. — Т. 27, № 12. — С. 2511-2515.
4. Андреев, О. В. Степень кислотности сульфидов $3d$ -, $4f$ -элементов как фактор, определяющий тип фазовой диаграммы в системах $\text{MS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe; Ln} = \text{La-Lu}$) / О. В. Андреев, Л. Н. Моница // Журн. неорг. химии. — 2014. — Т. 59, № 9. — С. 1202-1209.
5. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{Lu-Lu}_2\text{S}_3$ // Журн. неорг. химии / О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков, Г. М. Кузьмичева, С. С. Сикерин. — 1999. — Т. 44, № 6. — С. 1024-1027.
6. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ / О. В. Андреев, А. С. Высоких, В. Г. Ваулин // Журн. неорг. химии. — 2008. — Т. 53, № 8. — С. 1414-1418.
7. Андреев, О. В. Фазообразование, эволюция мезо-, нанозерен при получении оксисульфидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Dy}$) из сульфатов лантаноидов в потоке водорода / О. В. Андреев, Е. И. Сальникова, Д. В. Журавский // Вестник Тюменского государственного университета. — 2010. — № 3. — С. 215-220.
8. Андреев, П. О. Кинетика превращений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) в потоке водорода / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова, А. А. Кислицын // Журн. физ. химии. — 2013. — Т. 87, № 9. — С. 1490-1495.
9. Андреев, П. О. Кинетические схемы химических превращений, морфология частиц при взаимодействии $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) с водородом / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова, О. В. Андреев, И. М. Ковенский // Журн. физ. химии. — 2016. — Т. 90, № 1. — С. 16-21.
10. Андреев, П. О. Получение соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Y, Er, Lu}$) в потоке водорода, сероводорода / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова, И. М. Ковенский // Неорган. материалы. — 2014. — Т. 50, № 10. — С. 1102-1107.

11. Андреев, П. О. Синтез и спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x-y}Yb_xEr_y)_2O_2S$ / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова, О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко, И. М. Ковенский // Неорганические материалы. — 2017. — Т. 53, № 2. — С. 185-191.

12. Андреев, П. О. Фазовые диаграммы систем Ln_2S_3 - Ln_2O_3 ($Ln = Gd, Dy$) / П. О. Андреев, П. П. Федоров // Журн. неорг. химии. — 2013. — Т. 58, № 6. — С. 1188-1193.

13. Бамбуров, В. Г. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов / В. Г. Бамбуров, О. В. Андреев // Журн. неорг. химии. — 2002. — Т. 47, № 4. — С. 676-683.

14. Елышев, А. В. Энтальпии плавления соединений Dy_2S_3 , Y_2S_3 , Lu_2S_3 / А. В. Елышев, Ю. Г. Денисенко, П. О. Андреев, А. А. Полковников // Вестник Тюменского государственного университета. — 2014. — № 5. — С. 122-132.

15. Ковенский, И. М. Фазовая диаграмма системы Lu_2S_3 - Lu_2O_3 , энтальпии фазовых превращений / И. М. Ковенский, П. О. Андреев, А. В. Елышев, А. А. Полковников // Вестник Тюменского государственного университета. — 2014. — № 5. — С. 133-144.

16. Сальникова, Е. И. Кинетика образований фаз при обработке $La_2(SO_4)_3$, $La_2O_2SO_4$ в потоке водорода / Е. И. Сальникова, Д. И. Калиев, П. О. Андреев // Журн. физ. химии. — 2011. — Т. 85, № 12. — С. 2273-2277.

17. Сальникова, Е. И. Кинетика фазовых превращений в системах $Ln_2(SO_4)_3$ - H_2 ($Ln = La-Er, Y$), $Ln_2O_2SO_4$ - H_2 ($Ln = La-Sm$): автореф. дис ... канд. хим. наук / Е. И. Сальникова. — Тюмень, 2012. — 22 с.

18. Сальникова, Е. И. Кинетические диаграммы фазовых превращений $Ln_2O_2SO_4$ в потоке H_2 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) / Е. И. Сальникова, П. О. Андреев, С. М. Антонов // Журн. физ. химии. — 2013. — Т. 87, № 8. — С. 1289-1293.

19. Сальникова, Е. И. Синтез двойного оксисульфида лантана — неодима $(LaNd)O_2S$ в системе $La_2(SO_4)_3$ - $Nd_2(SO_4)_3$ - H_2 / Е. И. Сальникова, О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко [и др.] // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6; URL: www.science-education.ru/106-7953 (дата обращения: 21.04.2013).

20. Osseni, S. A. New nanoplatform based on $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ core: synthesis, characterization and use for in vitro bio-labelling / S. A. Osseni [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — V. 21, № 45. — P. 18365-18372.

Патенты

1. Пат. 2496718 Российская Федерация, МПК C01F 17/00 (2011.10). Способ получения порошков твердых растворов оксисульфидов лантана,

неодима, праозеодима и самария / П. О. Андреев, Н. Л. Гельмелъ; заявитель и патентообладатель Тюменский государственный университет. — (RU2496718C2); заявл. 17.10.2011; опубл. 27.10.2013. — 14 с.

2. Пат. 2554202 Российская Федерация, МПК C01F 17/00 (2006.01), C09K 11/84 (2006.01). Способ получения порошков соединений диоксо-сульфидов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и твердых растворов на их основе $\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ln}''_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{Gd-Lu}, \text{Y}$) / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова; заявитель и патентообладатель Тюменский государственный университет. — № 2013142740/05; заявл. 19.09.2013; опубл. 27.06.2015, бюл. № 18. — 14 с.

Монографии

1. Андреев, О. В. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений ALnBS_3 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Eu}$; $\text{Ln} = \text{La-Lu}$; $\text{B} = \text{Cu}, \text{Ag}$) / О. В. Андреев, А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, В. Г. Бамбуров. — Екатеринбург: РИО Уро РАН, 2014. — 164 с.

2. Андреев, О. В. Фазовые равновесия в системах сульфидов $3d$ -, $4f$ -элементов: коллективная монография / О. В. Андреев, В. Г. Бамбуров, Л. Н. Мони́на, И. А. Разумкова, А. В. Русейкина, О. Ю. Митрошин, В. О. Андреев. — Екатеринбург: РИО Уро РАН, 2015. — 312 с.

Учебные пособия

1. Андреев, О. В. Материаловедение: учеб. пособие / О. В. Андреев, А. А. Вакулин, К. В. Киселева. — Тюмень: Изд-во ТюмГУ 2013. — 632 с.

2. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов $3d$ -, $4f$ -элементов / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на, В. О. Андреев, А. В. Елышев, О. Ю. Митрошин: учеб. пособие. — Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2014. — 512 с.

Список литературы к предисловию

1. Супоницкий, Ю. Л. Оксо-сульфиды редкоземельных элементов / Ю. Л. Супоницкий, Г. М. Кузьмичева, А. А. Елисеев // Успехи химии. — 1988. — Т. LVII, вып. 3. — С. 367-383.

2. Комиссарова, Л. Н. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы / Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий и др. — М.: Наука, 1986. — 366 с.

1. СУЛЬФАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

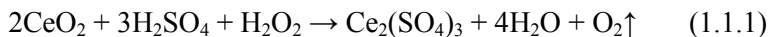
1.1. Методы получения сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$)

Бесцветные монокристаллы $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ получены сплавлением порошка сульфата скандия с хлоридом натрия, взятых в молярном отношении 1:2 при температуре 850 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 3 °С/ч. Полученный королек состоял из монокристаллов сульфата скандия размером до 2 мм [1]. По такому же методу в работе [2] получены монокристаллы сульфата эрбия $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$.

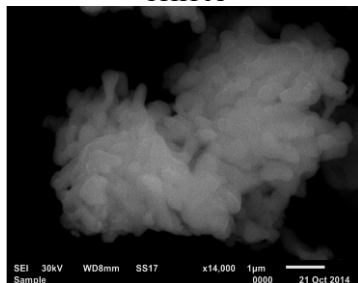
Отдельные кристаллы сульфата иттрия были получены при взаимодействии безводных YCl_3 и LiSO_4 . Золотые ампулы, содержащие компоненты в мольном соотношении 1:1, покрывались кварцевым стеклом и нагревались до температуры 700 °С, затем охлаждались до комнатной температуры со скоростью 5 °С/ч. Отдельные серые кристаллы $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ выделены механически [1].

В большинстве работ поликристаллические образцы сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ получены осаждением из растворов нитратов [3-6] или хлоридов [7] серной кислотой или растворением соответствующих оксидов в серной кислоте с последующим упариванием реакционной смеси. При осаждении сульфатов серной кислотой из водных растворов нитратов образуются мелкокристаллические осадки, однако растворимость сульфатов в воде и серной кислоте определяет необходимость выпаривания реакционной смеси и последующей термической обработки для удаления остатков кислот и кристаллогидратной воды. Процесс получения сульфатов растворением оксидов и гидроксидов в серной кислоте сводится к кристаллизации соли из водного раствора.

Сульфат церия (III) получали взаимодействием оксида церия (IV) с серной кислотой в присутствии пероксида водорода:

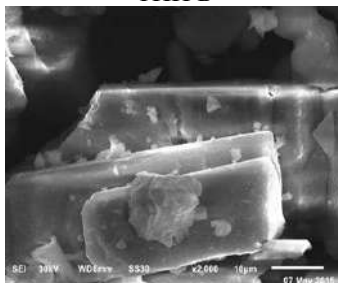


ТИП А

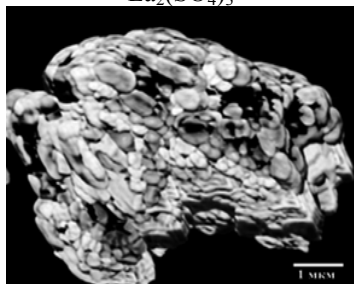


$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$

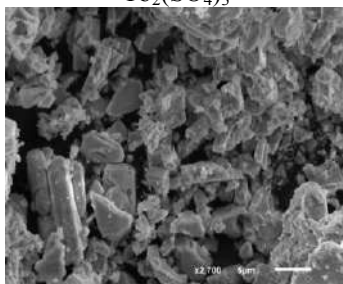
ТИП Б



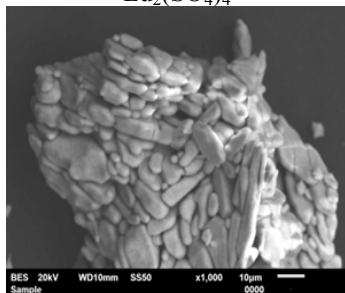
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$



$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$



$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$



$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$



$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$

Рис. 1.1.1. Электронно-микроскопические снимки частиц безводных сульфатов РЗЭ

При осаждении сульфатов РЗЭ из растворов нитратов серной кислотой образуются преимущественно частицы двух типов (рис. 1.1.1): тип А — агломераты с размером от 10 до 100 мкм, состоящие из исходных субзерен; тип Б — отдельные частицы правильной формы, с огранкой и размером от 0.5 до 50 мкм. Во всех анализируемых образцах присутствуют частицы двух типов, с преобладанием одного из них.

Весьма распространенным методом получения ангидридов является обезвоживание кристаллогидратов. Термическое поведение кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов представлено в параграфе 1.6.

1.2. Кристаллохимия сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$

По сравнению с соответствующими гидратами, информация о кристаллической структуре безводных сульфатов РЗЭ весьма ограничена (табл. 1.2.1).

Таблица 1.2.1

Кристаллохимические параметры безводных сульфатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$

Соединение	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å				Источник
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\gamma, ^\circ$	
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	<i>B112/b</i>	21.72	6.904	6.673	109.78	[8]
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$	<i>Pbcn</i>	12.709	9.1301	9.2169		[2]
$\alpha\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$	<i>Pbcn</i>	12.621	9.0636	9.151		[9]
$\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$	<i>R3c</i>	18.1958		22.2853		[10]
$\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$	<i>Pbcn</i>	12.603	9.075	9.153		[9]
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	<i>Pbcn</i>	12.740	9.1676	9.2608		[1]
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$	<i>R3</i>	8.707		22.470		[1]

Примечание: пр. гр. — пространственная группа.

В кристаллической структуре $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ ион Nd^{3+} окружен семью сульфатными группами. Две последних являются хелато-

образующими, вследствие чего общее координационное число для Nd^{3+} равно девяти ($r \text{ Nd}^{3+} = 1.303 \text{ \AA}$): согласно составу $[\text{Nd}(\text{SO}_4)_{5/5}(\text{SO}_4)_{2/4}]_2$, монодентатные ионы SO_4^{2-} координированы пятью, а хелатные — четырьмя ионами неодима (рис. 1.2.1). Связывание приводит к образованию трехмерного каркаса с укладыванием кристаллографически разных сульфатных групп в параллельные слои (001) [8, 9].

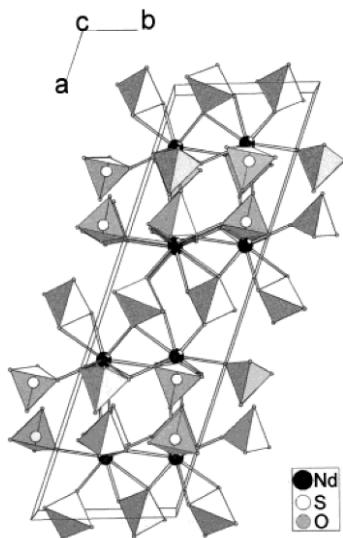


Рис. 1.2.1. Кристаллическая структура сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$

Для кристаллических структур сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, где $\text{Ln} = \text{Er}$ ($r \text{ Er}^{3+} = 1.030 \text{ \AA}$), Yb ($r \text{ Yb}^{3+} = 1.008 \text{ \AA}$), Lu ($r \text{ Lu}^{3+} = 1.001 \text{ \AA}$), Y ($r \text{ Y}^{3+} = 1.040 \text{ \AA}$), обнаружено КЧ = 6 и октаэдрическая координация ионов Ln^{3+} (рис. 1.2.2). Сульфатные группы связаны с четырьмя ионами Ln^{3+} . Таким образом, октаэдр $[\text{LnO}_6]$ и тетраэдр SO_4^{2-} связаны через все вершины [1, 2, 9].

Связь между октаэдрами $[\text{ScO}_6]$ и сульфатными тетраэдрами в соединении $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ такая же, что и вышеописанная. Однако иное расположение ионов SO_4^{2-} приводит к повышению симметрии и плотности упаковки (рис. 1.2.3) [1].

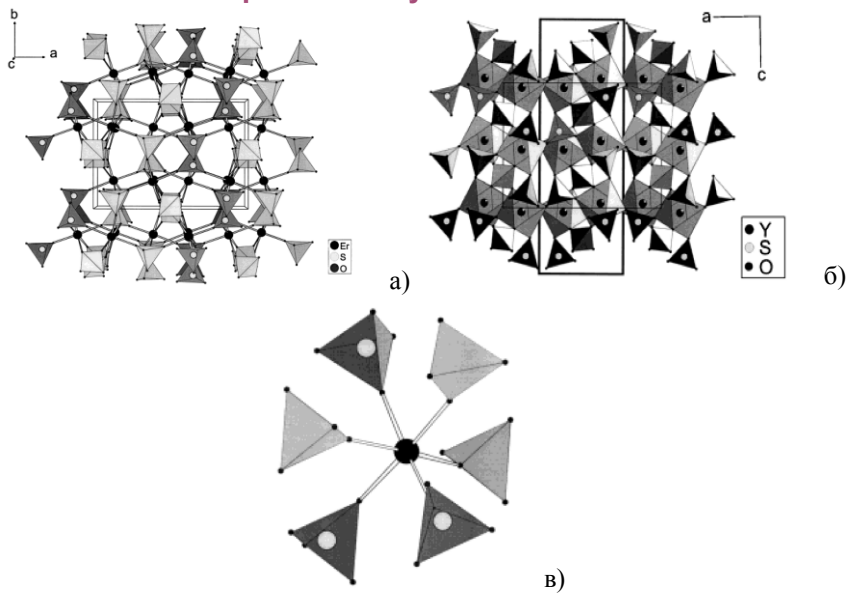


Рис. 1.2.2. Кристаллическая структура безводных сульфатов:
а) $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$, б) $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$; в) координация Er в структуре $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$

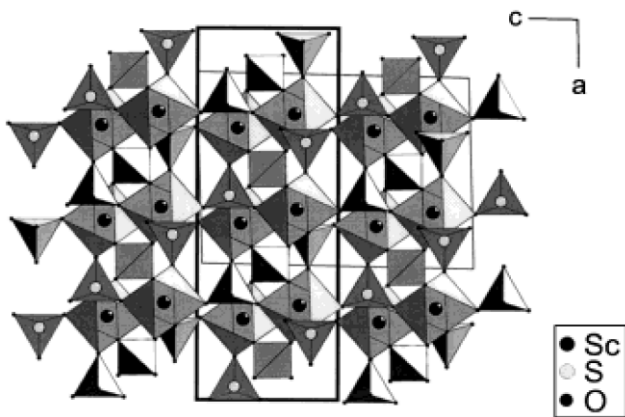


Рис. 1.2.3. Кристаллическая структура $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ [1]

Тесная взаимосвязь структур повышает вероятность того, что между ними могут возникать фазовые переходы. Однако на сегодняшний день из всех сульфатов РЗЭ явление полиморфизма установлено только для сульфата иттербия. Структура $\alpha\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ такая же, как и в случае $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, где $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}, \text{Y}$, и описана выше.

Кристаллическая структура соединения $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ включает 4 независимых атома Yb и 4 атома S, которые формируют октаэдры YbO_6 и тетраэдры SO_4 . Структурная топология соответствует уникальной 3D-сети октаэдро-тетраэдрических сочленений, параллельных направлению $\{001\}$ (рис. 1.2.4).

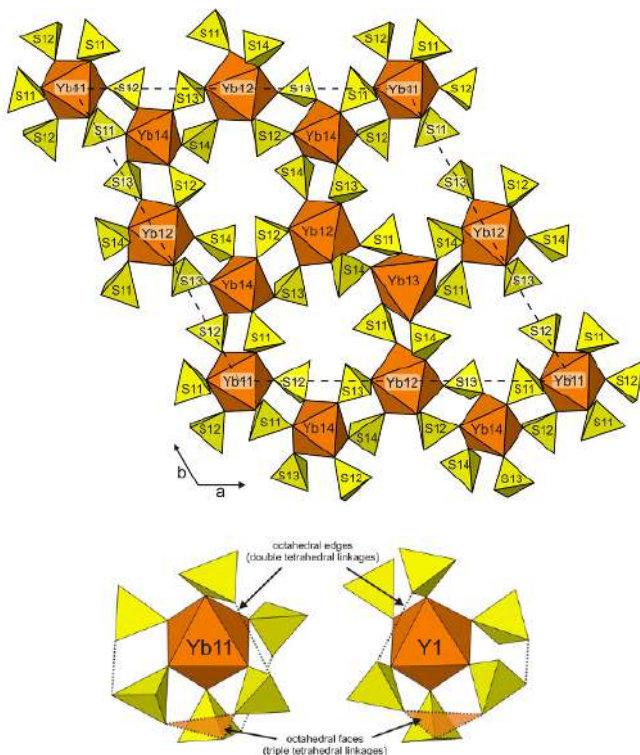


Рис. 1.2.4. Кристаллическая структура $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ и октаэдро-тетраэдрические сочленения в структурах $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$

Каждый из YbO_6 -октаэдров связывается угловым атомом кислорода с SO_4 -тетраэдром. Октаэдро-тетраэдрические сочленения модифицируются в $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ таким образом, что тетраэдры не направлены вершинами вверх или вниз, а перекручены так, что могут соединяться с другими октаэдрами YbO_6 через тетраэдрические связи [10].

В других структурах октаэдро-тетраэдрические сочленения также конденсируются для образования слоев, как, например, в мервините или в гласерите, но во всех случаях тетраэдры остаются постоянными [11]. Интересно сопоставить различия между кристаллической структурой $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ [1]. Несмотря на близость в ионных структурах Y и Yb, топология $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ различна. Кристаллографические параметры иттрия, как правило, ближе к Ho, чем к Yb [12]. В $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ октаэдры YO_6 имеют одну тройную SO_4 -связь с другим октаэдром YO_6 и только две двойные связи с двумя другими октаэдрами YO_6 (рис. 1.2.4).

Также интересно отметить, что в $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ длина связи S—O примерно на 0.02 Å короче, чем для $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$, что оставляет атомы серы в соединении иттрия сверхсвязанными. Следует отметить, однако, что это значение не учитывает погрешности в длинах связей. Сверхсвязывание, по-видимому, было передано отчасти от атомов серы атомам Yb в $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ укорачиванием двух связей Yb—O. Все это стабилизирует баланс связей и приводит к более высокой симметрии структуры, несмотря на повышенную ажурность. Вполне можно ожидать относительно пониженной плотности кристаллов в сравнении, например, с более «легким» $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ того же типа Браве. Тем не менее, представляется, что окружение локального связывания является сложным и простые модели валентных связей не в состоянии адекватно описать их.

1.3. Термическая устойчивость безводных сульфатов

Термический анализ безводных сульфатов проводили на приборе синхронного термического анализа STA 499 F5 Jupiter NETZSCH (Германия), в потоке аргона. Образец находился в алундовом тигле. Скорость нагрева составляла 3 °С/мин. Прибор откалиброван по следующим реперным веществам: In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, Ni (табл. 1.3.1).

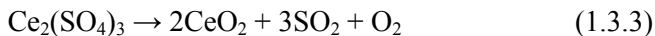
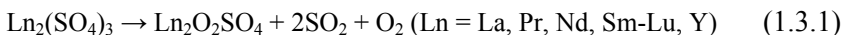
Таблица 1.3.1

Характеристики реперных веществ

Вещество	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	Вещество	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$
In (99.999%)	156.6	28.6	Al (99.999%)	660.3	397.0
Sn (99.99%)	231.9	60.5	Ag (99.99%)	961.8	104.6
Bi (99.999%)	271.4	53.1	Au (99.999%)	1064.2	63.7
Zn (99.999%)	419.5	107.5	Ni (99.99%)	1455	290.4

Площадь тепловых эффектов определена в программе «Proteus 6 2012», температуры проявления пиков и их площадь в параллельных опытах воспроизводятся с погрешностью, которая не превышает 3%.

При исследовании процессов разложения установлено протекание следующих реакций:



Данные синхронного термического анализа (ДСК, ТГ), полученные при исследовании термической устойчивости сульфатов РЗЭ

$Ln_2(SO_4)_3$	Термохимические характеристики реакций					
	Образование оксосульфата			Образование оксида		
	Температурный интервал, °С		ΔH , кДж/моль	Температурный интервал, °С		ΔH , кДж/моль
	ТГ	ДСК		ТГ	ДСК	
$La_2(SO_4)_3$	847-1020	944-1020	610.22	1090-1250	1172-1250	721.28
$Ce_2(SO_4)_3^a$				674-820	774-820	858.44
$Pr_2(SO_4)_3^b$	817-970	880-970	499.81	1056-1210	1144-1210	245.52
$Nd_2(SO_4)_3$	808-970	900-970	457.54	1044-1180	1067-1180	559.21
$Sm_2(SO_4)_3$	785-940	826-940	479.94	993-1140	1080-1140	170.78
$Eu_2(SO_4)_3$	743-920	844-920	457.51	963-1140	1044-1140	335.68
$Gd_2(SO_4)_3$	794-970	880-970	517.82	998-1120	1020-1120	851.06
$Tb_2(SO_4)_3^c$	808-950	889-950	432.72	974-1080	1025-1080	174.51
$Dy_2(SO_4)_3$	782-960	913-960	203.76	984-1100	997-1100	337.13
$Y_2(SO_4)_3$	837-1000	940-1000	467.58	1000-1070	1000-1070	693.78
$Ho_2(SO_4)_3$	804-980	921-980	374.83	980-1060	980-1060	575.82
$Er_2(SO_4)_3$	829-986	905-986	475.22	986-1050	986-1050	562.63
$Tm_2(SO_4)_3$	807-985	920-985	333.34	985-1040	985-1040	413.29
$Yb_2(SO_4)_3$	821-972	922-972	479.81	972-1010	972-1010	557.12
$Lu_2(SO_4)_3$	856-992	931-992	666.78	992-1020	992-1020	719.49
$Sc_2(SO_4)_3^d$				790-980	874-980	784.43

Примечание: ^a — уравнение 3; ^b — образуется Pt_6O_{11} ; ^c — образуется Tb_4O_7 ; ^d — уравнение 4.

При исследовании процессов, протекающих при разложении сульфатов РЗЭ, установлено различие в определении температур начала протекания реакций методами ДСК и ТГ (рис. 1.3.1, 1.3.2).

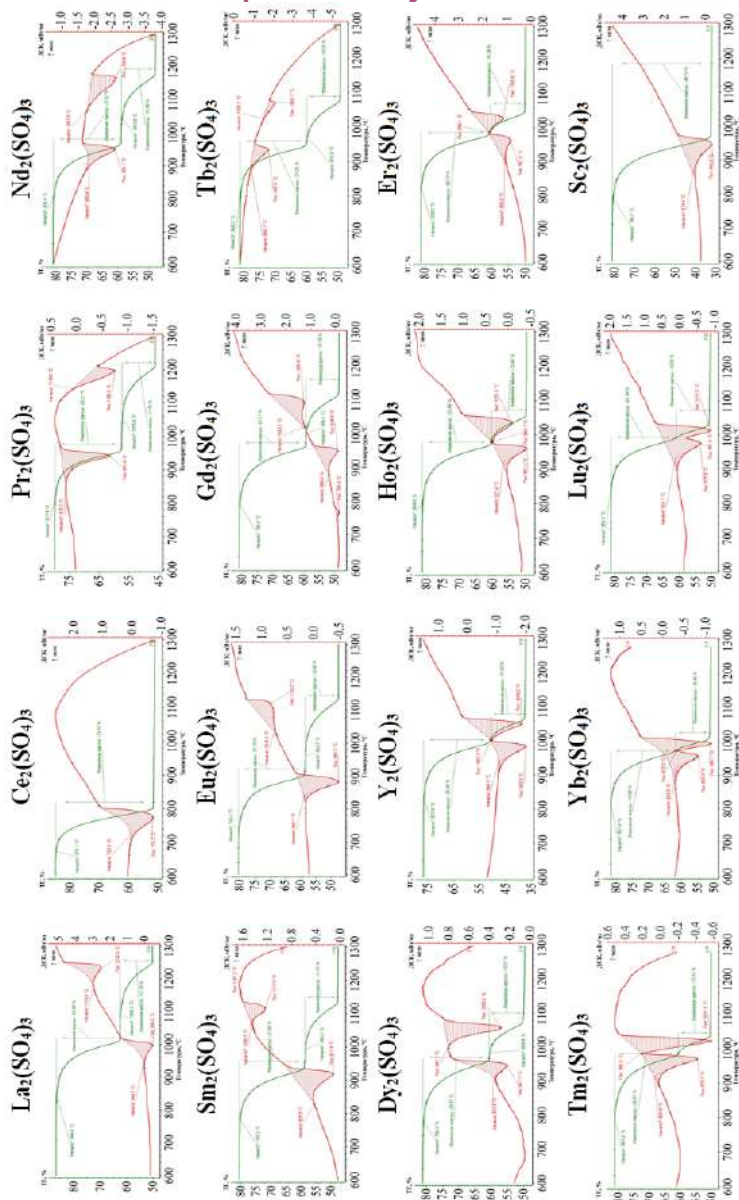


Рис. 1.3.1. Термограммы сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$)

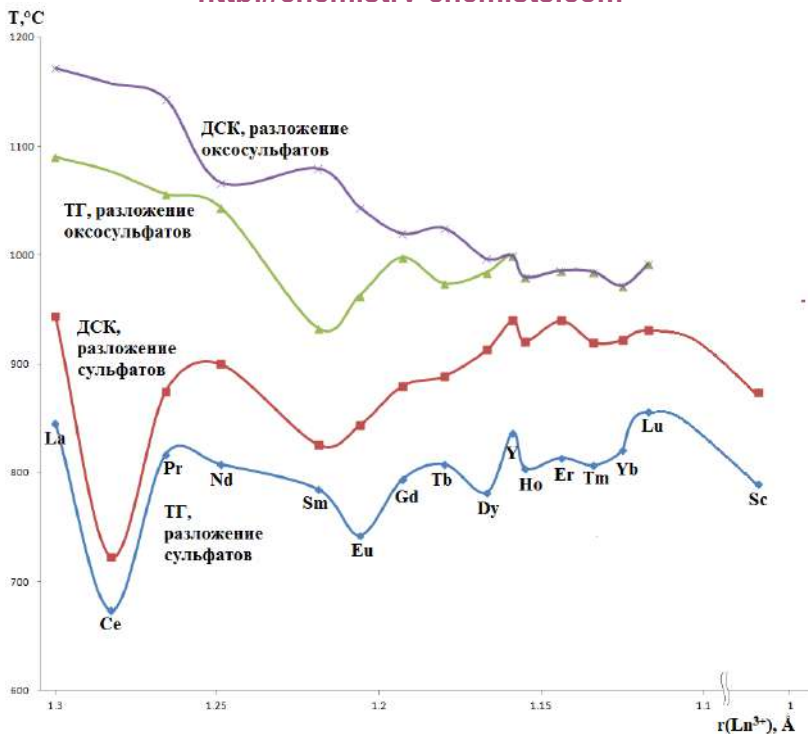


Рис. 1.3.2. Температуры начала разложения сульфатов и оксосульфатов редкоземельных элементов, определенные по данным ТГ и ДСК

На ДСК-зависимостях пик теплового эффекта проявляется в среднем на 70-100 °C выше температур начала потери массы образцом. Точность метода ТГ (0.1 мкг ($1 \cdot 10^{-7}$ г)) позволяет зафиксировать самую начальную стадию процесса, вызывающего потерю массы. Пик теплового эффекта ДСК-зависимости начинает проявляться, когда процесс происходит уже во всем объеме пробы и возрастание энтальпии пробы вызывает уменьшение скорости нагрева последней.

Значения температур, установленных методами ДСК и ТГ, интерпретированы следующим образом. Значения температур по данным ТГ соответствуют температурам, при которых протекание

реакций с 1.3.1 по 1.3.4 фиксируется инструментальными методами. Реакции, скорее всего, начинают протекать с поверхности образцов. Значения температур, по данным ДСК, соответствуют активному протеканию процесса во всем объеме образца.

В изменении энтальпий реакций 1.3.1, 1.3.2 в зависимости от $r \text{Ln}^{3+}$ проявляется тетрадный эффект, который обусловлен периодичностью электронного строения редкоземельных элементов. Выделяют 4 тетрады по 4 элемента, при отнесении гадолиния во вторую и третью тетрады: La, Ce, Pr, Nd-Pr, Sm, Eu, Gd-Gd, Tb, Dy, Ho-Er, Tm, Yb, Lu [13].

В реакции разложения безводных сульфатов РЗЭ до оксосульфатов проявление тетрадного эффекта для элементов цериевой и иттриевых подгрупп имеет различный характер. Для РЗЭ от La до Eu, ΔH реакции 1.3.1 в зависимости от $r \text{Ln}^{3+}$ монотонно уменьшается (рис. 1.3.3).

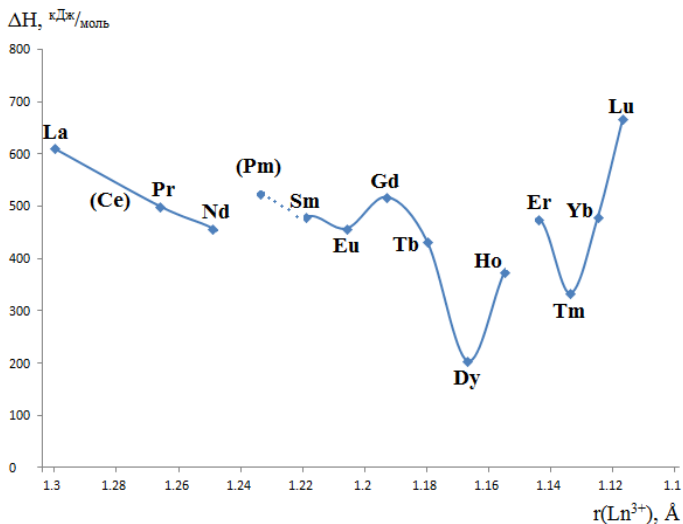


Рис. 1.3.3. Зависимость энтальпии реакции 1.3.1 от ионного радиуса Ln^{3+}

Энтальпия реакции 1.3.1 уменьшается в ряду сульфатов РЗЭ от La до Sm. Образующиеся соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ для первой тетрады

(La, Ce, Pr, Nd) наиболее устойчивы, что, возможно, сглаживает проявление тетрадного эффекта.

Для РЗЭ третьей и четвертой тетрад в изменении зависимости $\Delta H - r \text{ Ln}^{3+}$ имеется явная периодичность. Максимальные значения ΔH проявляются для соединений элементов — электронных аналогов, по существу, 5*d*-элементов: La ($4f^0 5d^1 6s^2$) и Lu ($4f^{14} 5d^1 6s^2$). Меньший ионный радиус лютеция определяет максимальное значение энтальпии реакции 1.3.1.

В изменении энтальпии реакции разложения оксосульфатов лантанидов до оксидов тетрадный эффект проявляется в явном виде (рис. 1.3.4), причем зависимости аппроксимации подобны для элементов 1 и 3 тетрад, 2 и 4 тетрад.

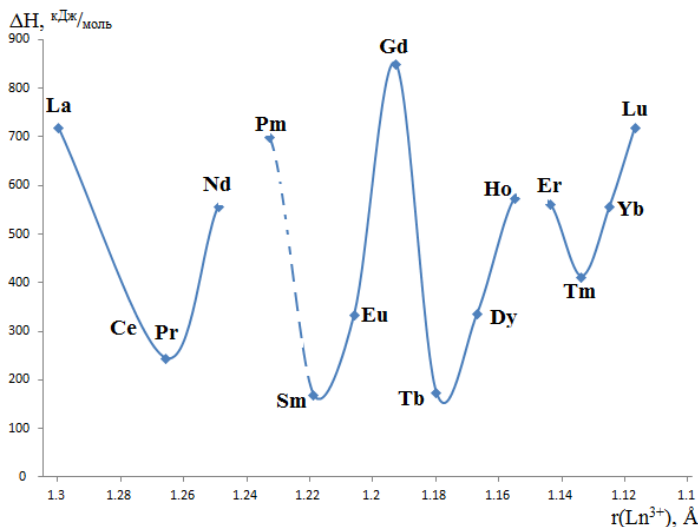
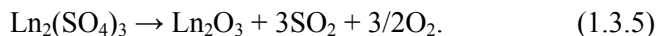


Рис. 1.3.4. Зависимость энтальпии реакции 1.3.2 от ионного радиуса Ln^{3+}

Следует отметить существенные отличия в энтальпиях реакций соседствующих элементов. Например, энтальпия разложения $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ равна 820 кДж/моль, в то время как для $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — всего 200 кДж/моль. Минимумы энтальпий зафиксированы в случае

оксосульфатов Pr и Tb. При разложении данных соединений образуются смешанные оксиды Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 , соответственно, энтальпии образования которых существенно выше таковых для полуторных оксидов. С упрощением химического состава соединений усиливается влияние электронного строения 4f-электронной оболочки на термодинамические характеристики соединений.

Суммируя уравнения реакций 1.3.1 и 1.3.2, получаем уравнение:



Отсюда:

$$\Delta H_{(\text{реакция } 1.3.1)} + \Delta H_{(\text{реакция } 1.3.2)} = \Delta H_{(\text{реакция } 1.3.5)}.$$

Для реакции 1.3.5 проявление тетрадного эффекта на зависимости $\Delta H_{(\text{реакция } 1.3.5)} - r \text{Ln}^{3+}$ (рис. 1.3.5) подобно таковой для 1.3.2. Данный факт указывает на определяющее влияние реакции 1.3.2 на суммарный процесс разложения и подтверждает влияние природы РЗЭ на характеристики реакций их соединений.

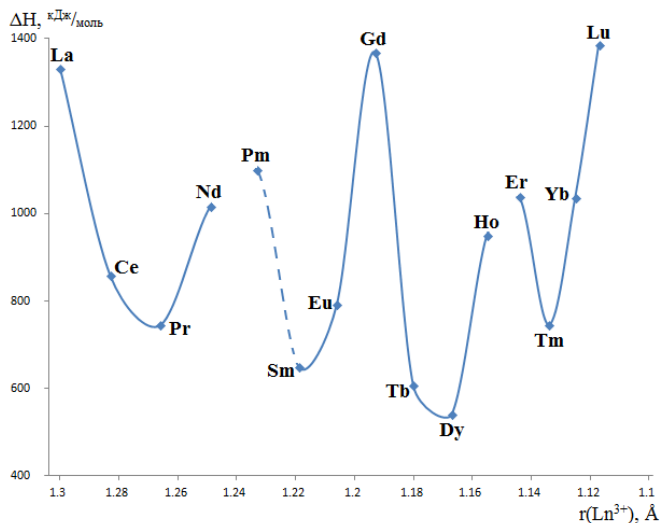


Рис. 1.3.5. Зависимость энтальпии реакции 1.3.5 от ионного радиуса Ln^{3+}

1.4. Методы синтеза кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \div 9$)

Кристаллизацией из водного раствора при различных температурах получены кристаллогидраты сульфатов составов: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ [14-16], Ce [17, 18]), $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ [19], Ce [14], Pr [15], Nd [20], Sm [21], Eu [22, 23], Gd [24], Tb [25, 24], Dy [25, 26], Ho [27], Er [28], Tm [27], Yb [14], Lu [14], Y [29]), $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ [14], Nd [30], Sc [9]), $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [27]. Содержание кристаллогидратной воды в сульфатах задается при помощи варьирования различных параметров: температуры, скорости достижения пересыщения, наличия зародышей определенного кристаллогидрата, давления водяного пара и др. [9]. Весьма эффективно можно произвести осаждение определенных кристаллогидратов путем введения в раствор различных органических лигандообразователей: этанола [18, 19, 21], 2,5-дикетопиперазина [22], этилендиамина [29], 2,2-бипиридина [25], метанола [25], аминотрисметилеифосфоновой кислоты [26].

Одним из самых распространенных методов получения кристаллогидратов сульфатов РЗЭ является гидротермальный синтез. Наиболее эффективен данный метод при получении низших кристаллогидратов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3, 4$). Суть гидротермального метода заключается в проведении физико-химических процессов с участием водных растворов в закрытых системах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атм.

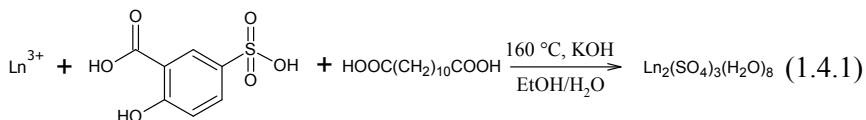
Так, моногидрат сульфата лантана получен при нагревании в автоклаве смеси хлорида лантана, воды и серной кислоты при 180°C в течение 6 дней [31]. В работе [32] для получения $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ использован этот же метод, но с введением в реакционную смесь лигандообразователя (2-диаминопропан), что привело к смене пространственной группы образующихся кристаллов.

$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получен путем смешивания оксида иттербия (III) с серной кислотой и водой, с последующим выдерживанием в

автоклаве при 220 °С в течение 400 ч. Затем автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 ч [10].

Тетрагидрат сульфата европия (III) получен при взаимодействии нитрата европия, серной кислоты и воды в автоклаве при температуре 180 °С в течение 7 дней [31]. Гидротермальный синтез $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, с использованием в качестве исходных реагентов оксида европия (III), серной кислоты, воды и лигандообразователей: моногидрата ацетата цинка и диметиламина — приводит к смене структурного типа образующихся кристаллов [33].

В основу гидротермального метода синтеза октагидратов сульфатов РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) положена реакция:



Смесь хлорида РЗЭ, сульфосалициловой кислоты, додекандикарбоновой кислоты и водного раствора этанола перемешивают в течение нескольких секунд, после чего в реакционную смесь вносят каплю насыщенного раствора КОН. Реакционную смесь нагревают в автоклаве при температуре 160 °С в течение двух недель. Окрашенные в цвет РЗЭ-иона монокристаллы выделяются с выходом 61-87%, европий при синтезе по указанной методике образует двойной сульфат $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2$ [34].

1.5. Структурная химия кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\div 9$)

Данные по исследованию кристаллической структуры кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\div 9$) весьма многочисленны (табл. 1.5.1).

Кристаллохимические параметры кристаллогидратов сульфатов РЗЭ

nH_2O	Соединение	T, K	Сингония	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки						Ист.
					a	b	c	α	β	γ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	273	Гексагон.	$P6_3/m$	11.015		8.091				[14]
		273	Гексагон.	$P6_3/m$	11.009		8.076				[15]
		273	Гексагон.	$P6_3/m$	10.980		8.130				[16]
	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	273	Гексагон.	$P6_3/m$	10.997		8.018				[35]
8	$La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	Pn	6.881	17.376	6.923		92.34		[36]
	α - $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	$C2/c$	13.743	6.891	18.468		103.13		[14]
	β - $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	Pn	6.8502	17.269	6.875		92.587		[37]
	$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	$C2/c$	13.742	6.883	18.592		102.85		[9]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.675	6.832	18.426		102.80		[15]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.964	6.803	18.061		102.0		[38]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.700	6.861	18.463		102.78		[34]
	$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	$C2/c$	13.640	6.825	18.388		102.70		[39]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.680	6.841	18.458		102.61		[9]
		296	Монокл.	$C2/c$	13.661	6.837	18.435		102.64		[34]
	$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	$C2/c$	13.651	6.812	18.402		102.38		[9]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.430	6.720	18.130		102.80		[21]
		296	Монокл.	$C2/c$	13.552	6.757	18.272		102.32		[34]
	$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	$C2/c$	13.636	6.783	18.394		102.34		[9]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.490	6.740	18.250		102.15		[40]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.561	6.768	18.318		102.27		[41]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.555	6.757	18.317		102.27		[42]
		120	Монокл.	$C2/c$	13.503	6.760	18.263		102.26		[22]
	$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	273	Монокл.	$C2/c$	13.531	6.739	18.294		102.20		[43]
		273	Монокл.	$C2/c$	13.606	6.768	18.335		102.15		[9]
		296	Монокл.	$C2/c$	13.574	6.762	18.337		102.17		[34]

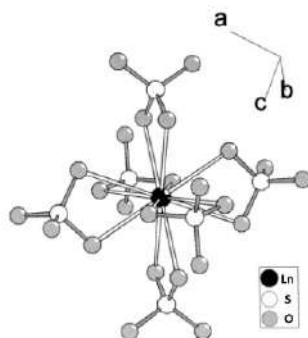
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	Tb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.572	6.746	18.307		102.19		[9]
		273	Монокл.	C2/c	13.526	6.722	18.276		102.13		[26]
		273	Монокл.	C2/c	13.493	6.714	18.231		102.16		[25]
		296	Монокл.	C2/c	13.501	6.717	18.247		102.10		[34]
	Dy ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.528	6.735	18.320		102.23		[9]
		273	Монокл.	C2/c	13.495	6.707	18.240		102.05		[26]
		273	Монокл.	C2/c	13.469	6.695	18.202		102.06		[25]
		296	Монокл.	C2/c	13.503	6.719	18.253		102.05		[34]
	Ho ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.524	6.708	18.268		102.10		[9]
		296	Монокл.	C2/c	13.452	6.689	18.171		102.00		[34]
		273	Монокл.	C2/c	13.470	6.700	18.200		102.00		[44]
		298	Монокл.	C2/c	13.442	6.675	18.164		102.01		[27]
	Er ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.461	6.672	18.162		101.90		[28]
		273	Монокл.	C2/c	13.438	6.666	18.203		101.90		[45]
	Tm ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.490	6.676	18.193		102.05		[9]
		298	Монокл.	C2/c	13.412	6.640	18.104		101.98		[27]
	Yb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.417	6.642	18.110		102.01		[46]
		273	Монокл.	C2/c	13.459	6.659	18.181		101.98		[9]
		273	Монокл.	C2/c	13.409	6.634	18.099		101.92		[14]
	Lu ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.442	6.634	18.153		101.89		[9]
		273	Монокл.	C2/c	13.398	6.621	18.080		101.86		[14]
	Y ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	13.475	6.685	18.219		101.92		[9]
		293	Монокл.	C2/c	13.480	6.685	18.216		101.98		[29]
5	Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	15.741	9.632	10.358		119.72		[14]
	Nd ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	273	Монокл.	C2/c	15.702	9.586	10.262		120.05		[30]
4	La ₂ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	273	Монокл.	P2 ₁ /n	12.388	7.140	14.302		60.65		[36]
	α-Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	273	Монокл.	P2 ₁ /n	13.390	7.247	18.328		134.21		[47]
	β-Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	293	Монокл.	P2 ₁ /n	12.312	7.137	14.232		90.63		[37]
	Pr ₂ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	298	Монокл.	P2 ₁ /n	13.051	7.205	13.316		92.55		[27]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	273	Монокл.	$P2_1/n$	12.987	7.190	13.284		92.40		[9]
	α - $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	173	Монокл.	$P2_1/n$	12.868	7.138	13.174		92.09		[31]
	β - $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	293	Триклин.	$P-1$	6.752	9.108	10.591	94.43	107.12	99.16	[33]
	$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	273	Триклин.	$P-1$	6.701	9.068	10.527	94.15	107.17	99.09	[9]
	$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	293	Триклин.	$P-1$	6.635	9.056	10.465	93.60	107.18	99.12	[28]
3	$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	293	Орторомб.	$Cmc2_1$	13.554	18.468	9.251				[10]
	$\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	273	Орторомб.	$Cmc2_1$	13.527	18.415	9.242				[14]
1	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	173	Орторомб.	$Pccn$	17.311	6.859	8.536				[31]
		293	Орторомб.	$P2_12_12_1$	17.095	17.331	6.863				[32]

Нонагидраты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) кристаллизуются в гексагональной сингонии, *пр. гр. $P6_3/m$* (рис. 1.5.1. а), и содержат ионы Ln^{3+} в 12- и 9-кратной координации кислородных атомов. Высокое координационное число 12 возникает из шести хелатно-связанных ионов SO_4^{2-} (рис. 1.5.1 б). Координационная сфера $\text{Ln}(1)$ состоит из шести пар попарно симметричных атомов О (11, 13).

Второй ион Ln^{3+} имеет девятикоординированное окружение, состоящее из триады атомов кислорода сульфатных групп, находящихся в одной плоскости с Ln , а также с тригонально-антипризматическим массивом атомов кислорода кристаллогидратной воды О(2). Три других молекулы воды в структуре связаны через водородные мостики [14-16, 35].

В кристаллической структуре **октагидрата сульфата лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$** атомы лантана координированы 9 атомами кислорода, которые находятся в вершинах трехшапочной тригональной призмы. Четыре координационных центра каждого атома лантана заняты атомами кислорода молекул воды, а оставшиеся пять центров — атомами кислорода сульфатных групп (рис. 1.5.2).



— 31 —

Один сульфат-ион $S(1)O_4$ является четырехдентатным и образует мостик вдоль диагонали элементарной ячейки между атомами La(1) и La(2). Координация $S(1)O_4$ -иона к двум атомам лантана одинакова и приводит к образованию двух четырехчленных колец (LaO_2S). Два других сульфат-иона — $S(2)O_4$ и $S(3)O_4$ — являются тридентатными и образуют мостики между тремя атомами лантана. Ион $S(2)O_4$ участвует в связывании атомов La(1), а ион $S(3)O_4$ связывает атомы La(2). Для получения тридентатных сульфат-ионов каждый из некоординированных атомов кислорода участвует в образовании водородных связей [36].

Октагидраты сульфатов $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Pr-Lu, Y$) изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии, *np. гр.* $C2/c$. При движении по ряду РЗЭ происходит закономерное уменьшение параметров элементарных ячеек. Все соединения центросимметричные (рис. 1.5.3) [9, 14, 15, 21, 34-45].

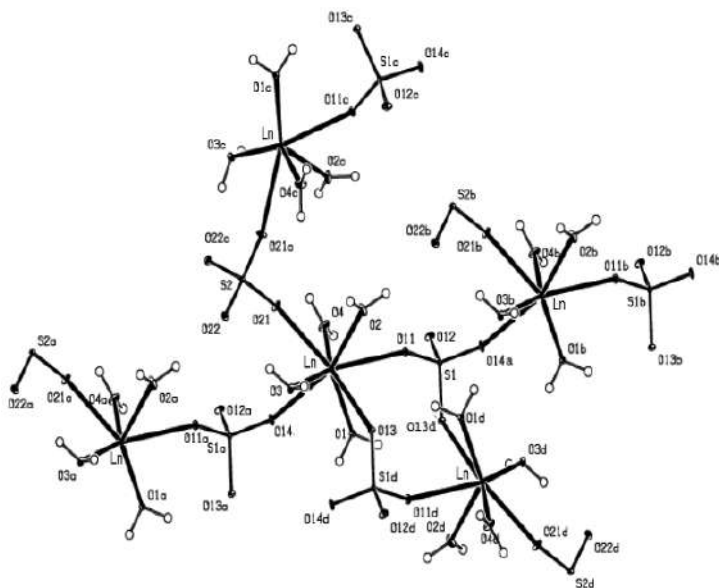


Рис. 1.5.3. Кристаллическая структура сульфатов $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [22]

В структуре все ионы Ln^{3+} восьмикоординированы (рис. 1.5.4). Связь сульфатных групп и ионов Ln^{3+} может быть изображена согласно формуле $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}(\text{SO}_4(1))_{3/3}(\text{SO}_4(2))_{1/2}]_2$, показывающей, что в структуре присутствуют два кристаллографически разных сульфат-иона с различными функциями. К ионам Ln^{3+} координированы все молекулы воды, которые ведут себя как доноры в образовании водородных связей с некоординированными атомами кислорода сульфатных групп [9].

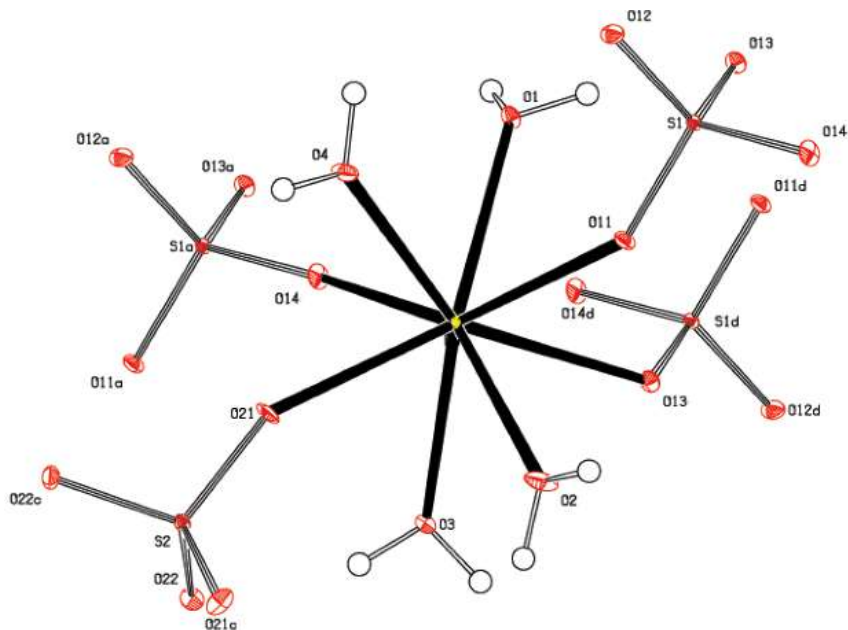
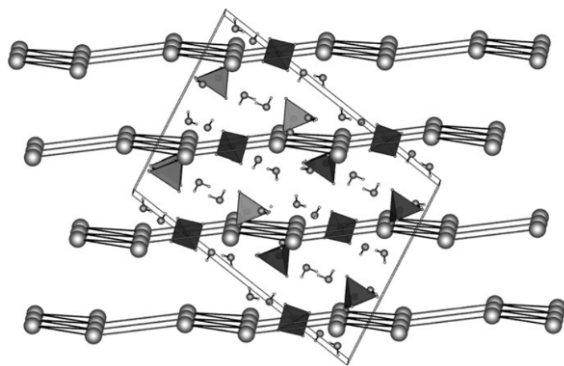


Рис. 1.5.4. Координация Ln в структуре $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [22]

В работах [26, 27, 31, 34] кристаллическое строение октагидратов представлено в виде слоистых структур $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ (рис. 1.5.5 а), построенных из двойных зигзагообразных цепей $[\text{Ln}-\text{O}-\text{S}-\text{O}]$ (рис. 1.5.5 б) и двуместиковых SO_4^{2-} групп.



а)



б)

Рис. 1.5.5. Представление строения $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде слоистой структуры (а) и строение двойных зигзагообразных цепей (б) [26]

Среди всех октагидратов сульфатов РЗЭ полиморфизмом обладает только **октагидрат сульфата церия** $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

$\alpha\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен октагидратам $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Lu, Y}$) (рис. 1.5.6 а). $\beta\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен октагидрату сульфата лантана. Атомы церия в структуре координированы девятью атомами кислорода. В структуре имеются два вида сульфат-ионов: трех- и четырехдентатные. Тридентатные сульфат-ионы участвуют в образовании водородных связей. Несмотря на то, что обе модификации кристаллизуются в моноклинной сингонии, представления их структур существенно различаются. $\alpha\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образует слои, подобно изоструктурным соединениям, в то время как $\beta\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ формирует трехмерную сеть. $\beta\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ имеет бóльшую плотность (рис. 1.5.6 б) [37].

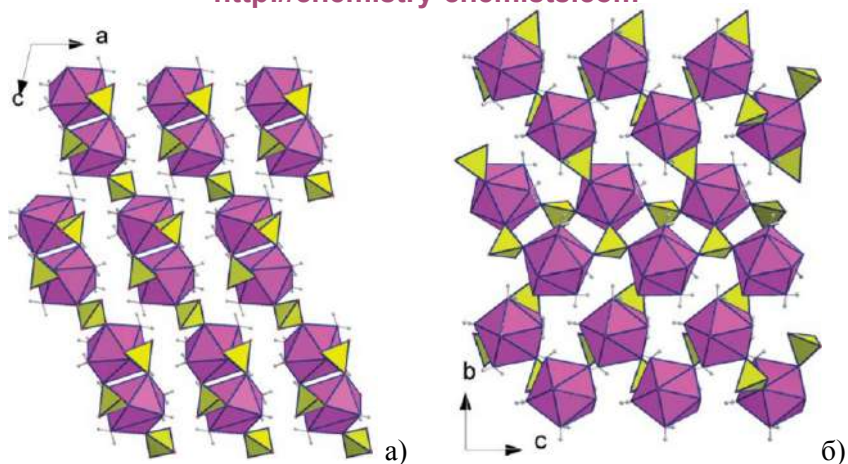


Рис. 1.5.6. Проекции кристаллических структур α - $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (а), β - $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б) [37]

Методом ИК-спектроскопии подтверждается изоструктурность соединений $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Lu}, \text{Y}$), ИК-спектры всех соединений подобны (рис. 1.5.7). Мощная полоса поглощения от 3700 до 2800 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям связи О-Н ($\nu(\text{OH})$) молекул воды, на которые действуют водородные связи. Узкая полоса поглощения, приходящаяся на диапазон 1640-1650 cm^{-1} , относится к деформационным колебаниям молекул кристаллогидратной воды ($\delta(\text{HOH})$). Наличие полос, обусловленных ножничными и либрационными колебаниями воды, характерными для жестко связанных координированных молекул, хорошо согласуется со структурными данными. Характерные частоты нормальных колебаний свободных сульфатных тетраэдрических ионов обнаружены в диапазоне 1300-400 cm^{-1} . Сильная полоса, обнаруженная около 1100 cm^{-1} , отнесена к асимметричным валентным колебаниям сульфат-ионов ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$). Расщепление полосы полностью согласуется с наличием в структуре двух сортов сульфат-ионов: три- и четырехдентатных. Узкая полоса поглощения в области 1000 cm^{-1} вызвана полностью симметричными колебаниями сульфат-иона ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4)$). Интенсивная резкая полоса в области 680-630 cm^{-1} отнесена к асиммет-

ричным деформационным колебаниям ($\delta_{as}(\text{SO}_4)$), а пики, обнаруженные в диапазоне $460\text{--}500\text{ см}^{-1}$, — к симметричным деформационным колебаниям сульфатных групп ($\delta_s(\text{SO}_4)$). Полосы поглощения в области $2600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ являются обертоном валентных колебаний сульфатных групп.

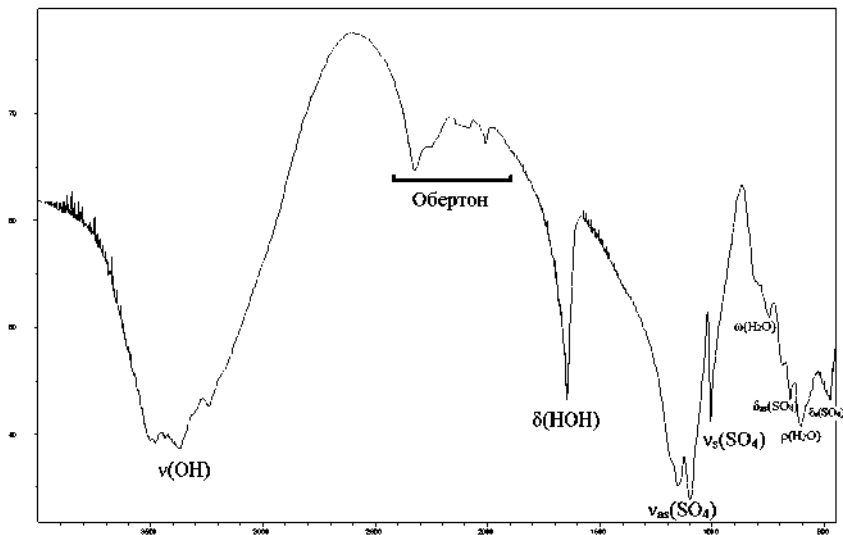


Рис. 1.5.7. Характерный ИК-спектр октагидратов сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония, *пр. гр.* $C2/c$)

В работе [38] определение структуры $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ проведено при температуре 120 К. В указанном исследовании значения определенных параметров элементарной ячейки существенно ниже, чем в работах [9, 41, 42], определение структуры в которых проводилось при температуре 273 К. Данный факт указывает на существенный вклад системы валентных и деформационных колебаний молекул кристаллогидратной воды и сульфат-ионов в значения параметров элементарных ячеек.

Пентагидраты сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$) кристаллизуются в моноклинной сингонии, *пр. гр.* $C2/c$. Структура представляет собой сложную трехмерную сеть (рис. 1.5.8 а). Атомы

серы S(2) лежат в кристаллографической плоскости ac , в то время как молекулы кристаллогидратной воды плотно прилегают к оси. Шесть атомов кислорода сульфатных групп и два атома кислорода молекул воды связаны с атомом Ln. Одна из сульфатных групп хелатно связана, что приводит к координационному числу девять для иона Ln^{3+} (рис. 1.5.8 б). Сульфатные группы выступают в качестве мостиковых, связывая атомы Ln [14, 30].

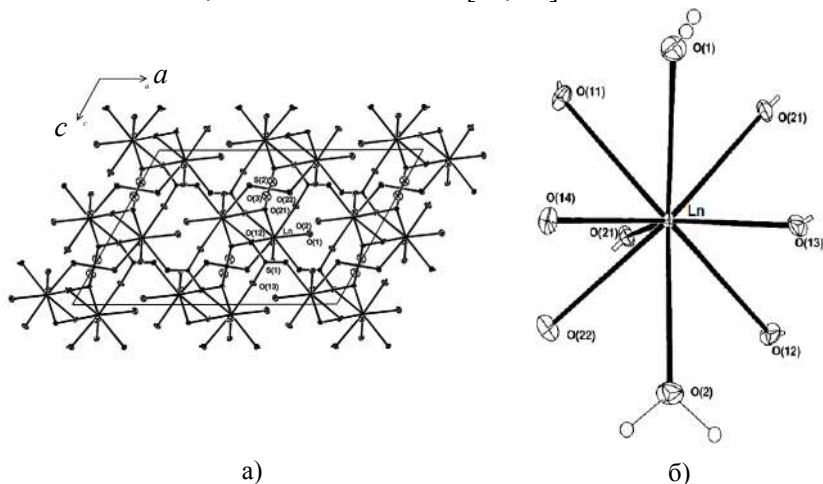


Рис. 1.5.8. Кристаллическая структура $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (а) и координация Ln в структуре (б) [14]

Тетрагидраты сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в двух структурных типах: I — $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$), СТ $\alpha\text{-Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, моноклинная сингония, *пр. гр.* $P2_1/n$, II — $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$), СТ $\beta\text{-Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, триклинная сингония, *пр. гр.* $P-1$.

В структуре типа I асимметричная единица элементарной ячейки состоит из двух кристаллографически разных атомов Ln, трех сульфатных тетраэдров и четырех молекул кристаллогидратной воды (рис. 1.5.9). Атомы Ln формируют две различные зигзагообразные цепочки, которые образуют волнистые слои, связываясь с сульфатными тетраэдрами и молекулами кристаллогидратной воды

в пустотах конечной структуры. Координационная сфера Ln(1) состоит из двух атомов кислорода молекул кристаллогидратной воды и семи атомов кислорода монодентатно связанных сульфат-ионов. Координированные атомы кислорода формируют неправильный многогранник $[Ln(1)O_9]$. Квадратные антипризмы $[Ln(2)O_8]$ сформированы двумя атомами кислорода кристаллогидратной воды и шестью атомами кислорода монодентатных сульфатных групп (рис. 1.5.10). Атомы водорода молекул воды формируют сети водородных связей средней силы с атомами кислорода сульфат-ионов и соседних молекул воды [9, 27, 28, 30, 31, 33, 36].

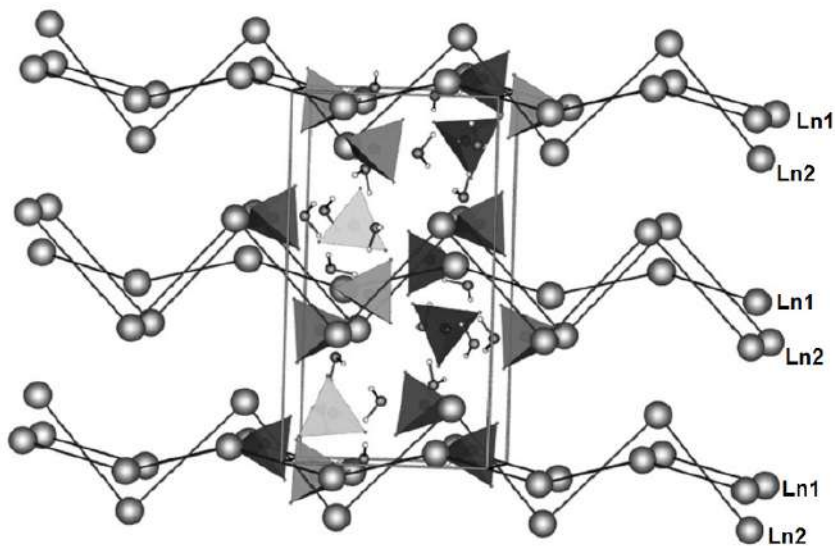


Рис. 1.5.9. Кристаллическая структура $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ типа I [27]

Колебательные спектры тетрагидратов сульфатов (СТ α - $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$) согласуются со структурной моделью. Оптические свойства соединений включают в себя нормальные поглощения, обусловленные $4f$ - $4f$ -переходами, которые существенно не влияют на эффекты кристаллического поля [27].

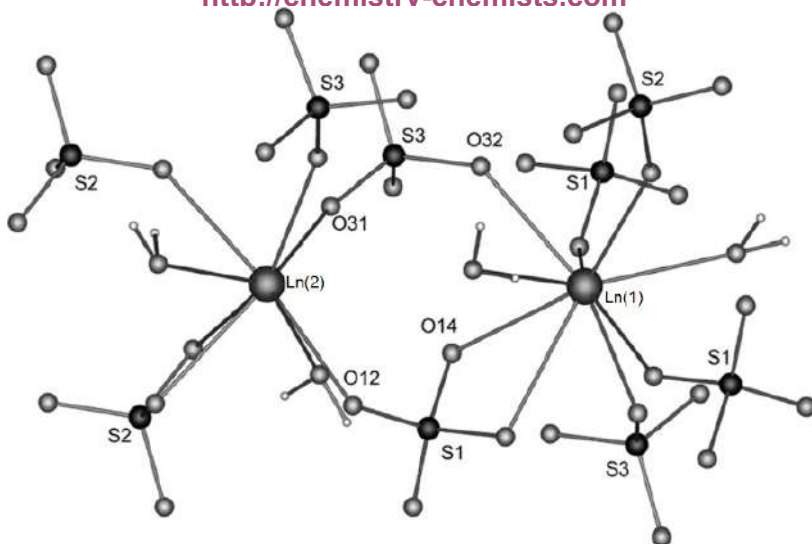


Рис. 1.5.10. Координация Ln в структуре $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ типа I [26]

Полиморфизм обнаружен также внутри группы соединений, кристаллизующихся в СТ $\alpha\text{-Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что тетрагидрат сульфата церия кристаллизуется в двух модификациях моноклинной сингонии, *np. гр.* $P2_1/n$. Структура $\alpha\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ такая же, как описано выше.

В структуре $\beta\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеются два кристаллографически различных атома церия с координационными числами 10 и 9 соответственно. Координационная сфера многогранника $[\text{Ce}(1)\text{O}_{10}]$ сформирована одним атомом кислорода молекулы воды, тремя монодентатно связанными и тремя хелатно связанными атомами кислорода сульфатных групп. Многогранник $[\text{Ce}(2)\text{O}_9]$ образуется за счет координации к ионам Ce^{3+} трех молекул кристаллогидратной воды и трех монодентатно связанных сульфатных групп. Сульфатные группы показывают небольшое отклонение от тетраэдрической симметрии. В структуре сульфатных тетраэдров только один атом кислорода концевой, все остальные — мостиковые, обеспечивающие связи $[\dots\text{Ln}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{Ln}\dots]$ (рис. 1.5.11 а). Многогранники связывают-

ся, образуя винтовые цепи в направлении b , которые соединяются друг с другом через систему водородных связей (рис. 1.5.11 б) [37].

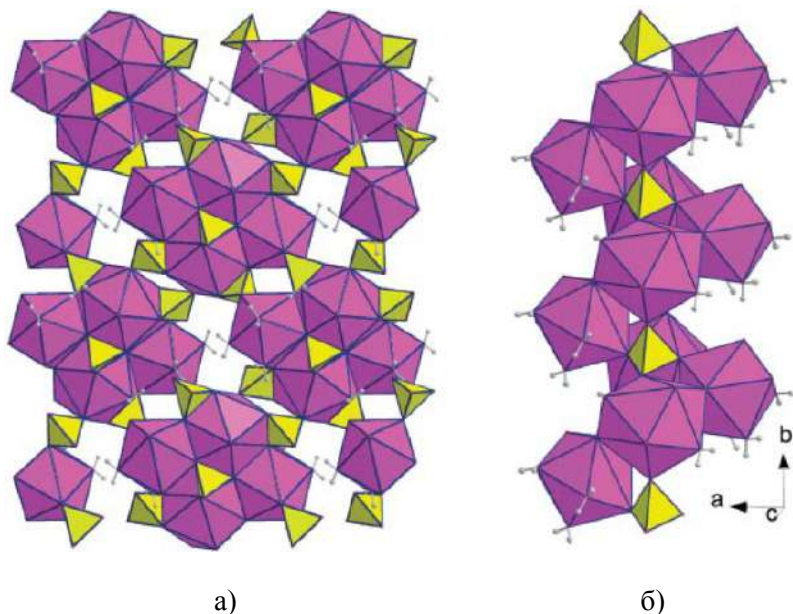


Рис. 1.5.11. Кристаллическая структура $\beta\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а) и винтовые цепи в данной структуре (б) [37]

Тетрагидраты сульфатов типа II (СТ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) кристаллизуются в тригональной сингонии.

В структуре тетрагидратов сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (типа II) имеются два кристаллографически разных иона Ln^{3+} . $\text{Ln}(1)$ координирует 8 атомов кислорода, приводящих к виду антипризматического многогранника $[\text{LnO}_8]$. Атомы кислорода принадлежат пяти монодентатно связанным сульфат-ионам и трем молекулам воды. $\text{Ln}(2)$ имеет семь кислородных лигандов, предоставленных шестью монодентатными сульфатными группами и одной молекулой воды. Координационный полиэдр представляет собой одношапочную тригональную призму. Два из трех кристаллографически разных

SO_4^{2-} -ионов соединяют четыре иона Ln^{3+} , а третий присоединяется к трем ионам Ln^{3+} . В структуре развита система водородных связей (рис. 1.5.12) [9, 28, 33].

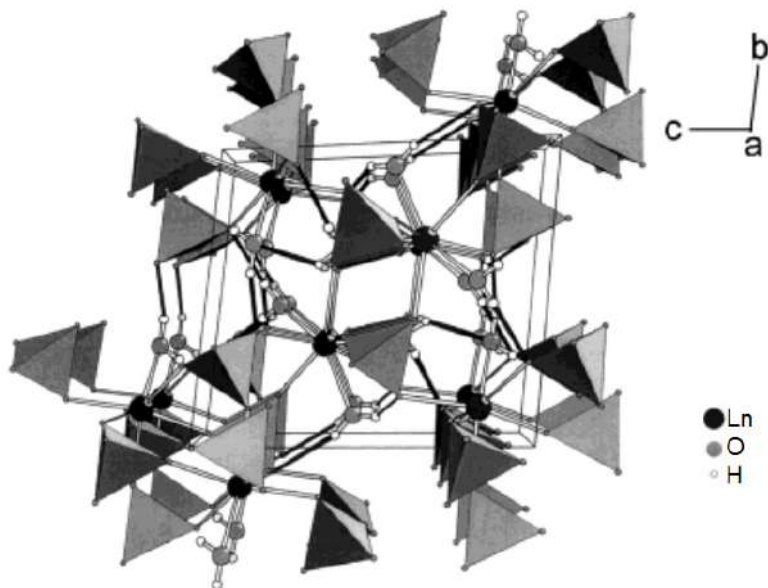


Рис. 1.5.12. Кристаллическая структура тетрагидратов сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ II типа (СТ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [28]

Тригидраты сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обнаружены только для иттербия и лутетия. Соединения изоструктурны, кристаллизуются в орторомбической сингонии, *пр. гр. $\text{Cmc}2_1$* . При переходе от Yb к Lu параметры элементарной ячейки уменьшаются.

Структура $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — это сложная сеть, состоящая из октаэдров $[\text{LnO}_6]$, многогранников $[\text{LnO}_8]$ и $[\text{LnO}_5(\text{H}_2\text{O})_3]$ и тетраэдров $[\text{SO}_4]$ (рис. 1.5.13). Все лантанидные многогранники соединяются через сульфатные тетраэдры. Наиболее прочно связанным фрагментом структуры является необычная зигзагообразная цепь (рис. 1.5.14), параллельная оси *c*, состоящая из связанных ребрами многогранников $[\text{LnO}_8]$ и тетраэдров $[\text{SO}_4]$ [10, 14].

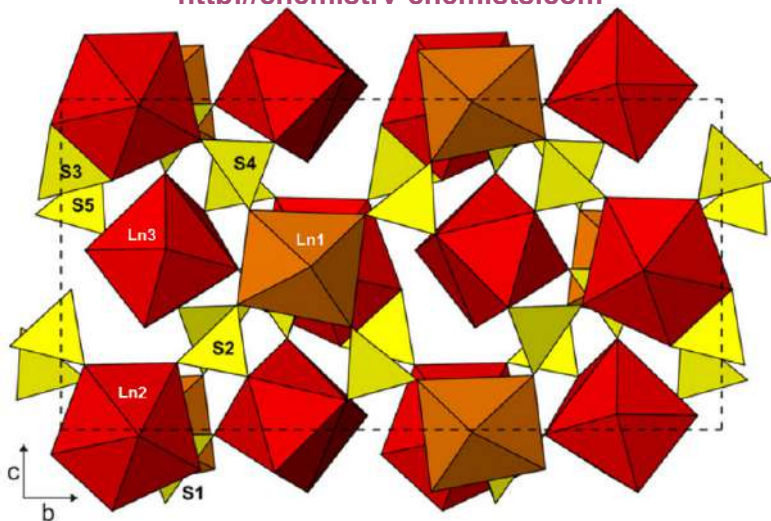


Рис. 1.5.13. Кристаллическая структура тригидратов сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10]

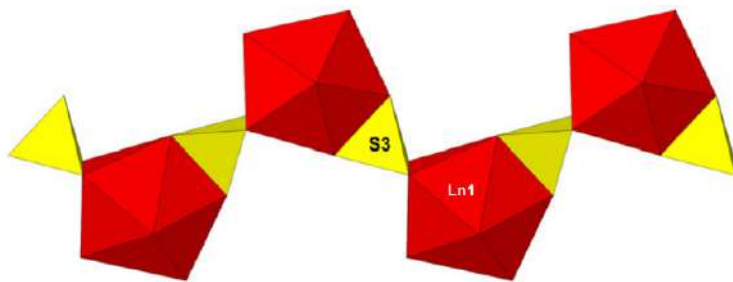
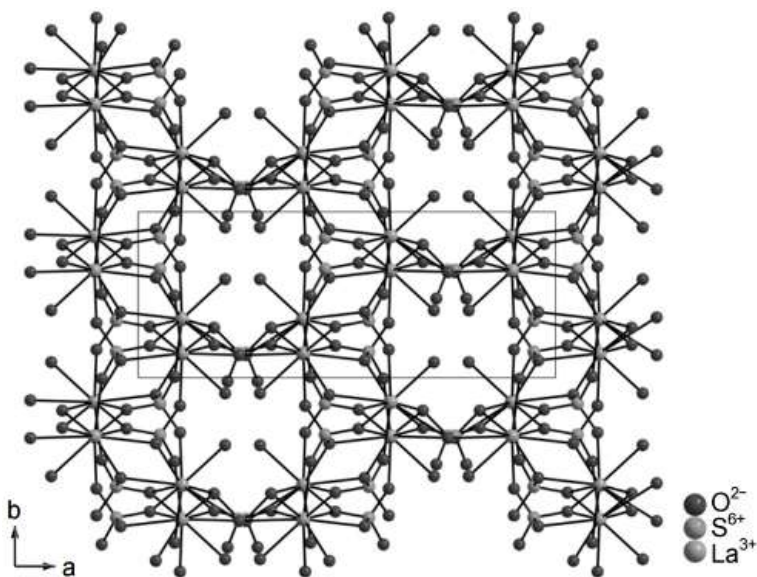


Рис. 1.5.14. Зигзагообразная цепь в структуре $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, состоящая из связанных ребрами многогранников [10]

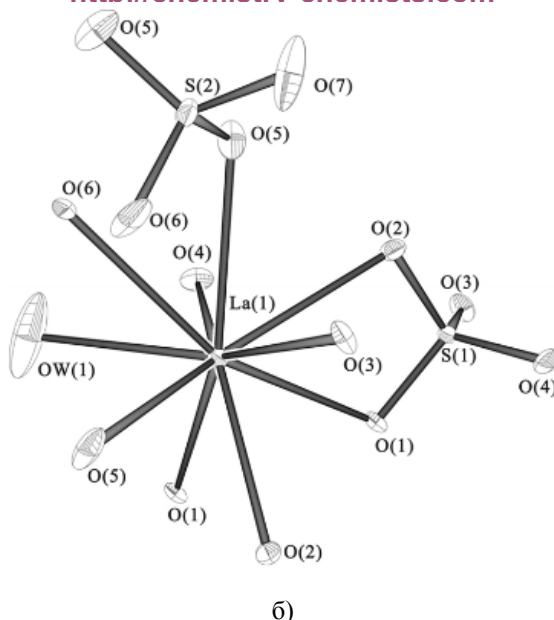
Моногидрат сульфата обнаружен только для лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Определение структуры моногидрата сульфата лантана проведено в двух работах — [31] и [32]. В указанных работах соединению приписываются моноклинная сингония и различные *пр. гр.* $Pccn$ [31] и $P2_12_12_1$ [32]. Однако детальное изучение

приведенных структур указывает на наличие центра симметрии в структуре. Только один из параметров, приведенных в работе [32], существенно (~ 2 раза) отличается от параметра, приведенного в [31], два других параметра сопоставимы по значениям. Скорее всего, в работе [32] был изучен сдвоенный кристалл, и нет никаких оснований принимать нецентросимметричную модель $P2_12_12_1$. На наш взгляд, наиболее точно структура моногидрата сульфата лантана определена в работе [31].

Таким образом, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет трехмерную кристаллическую структуру, состоящую из многогранников $[\text{LaO}_{10}]$ и тетраэдров $[\text{SO}_4]$ (рис. 1.5.15 а). Координационный многогранник $[\text{LaO}_{10}]$ сформирован восемью атомами кислорода монодентатно связанных сульфатных групп, одним атомом кислорода хелатно связанной сульфатной группы и одним атомом кислорода молекулы воды (рис. 1.5.15 б). Координационные многогранники $[\text{LaO}_{10}]$ формируют винтовые цепи вдоль направления $[010]$ [31].



а)



В процессе анализа для некоторых сульфатов наблюдались экзотермические пики: Pr (315.5 °C), Nd (404.1 °C), Sm (400.0 °C), Eu (391.3 °C), Gd (380 °C), Tm (265.7 °C), Yb (254.9 °C), Lu (253.8 °C). Присутствие данных пиков на ДСК-зависимостях вызвано кристаллизацией аморфной фазы, образующейся в процессе дегидратации кристаллогидрата. По данным ТГ, при проявлении экзотермических эффектов образцы не изменяют свою массу, а значит проявление данных эффектов не может быть связано с протеканием процессов пирогидролиза и иных химических процессов.

Дегидратация пентагидрата сульфата скандия в инертной атмосфере протекает в четыре стадии (рис. 1.6.1).

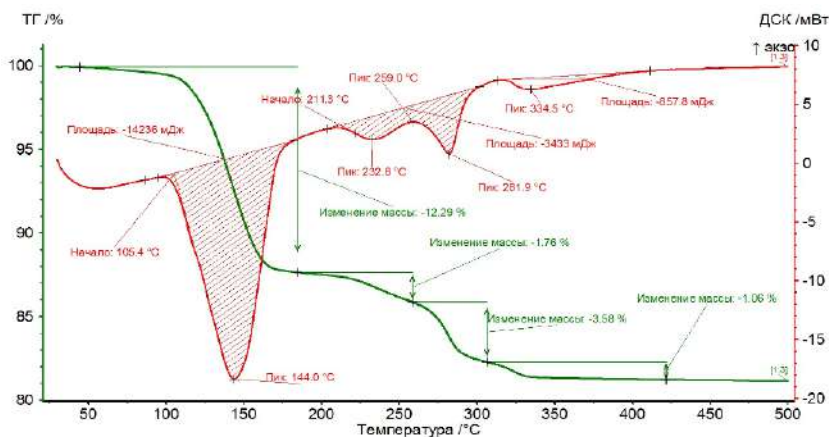
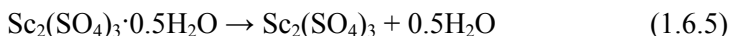
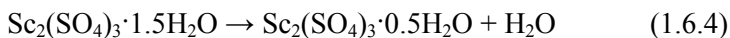
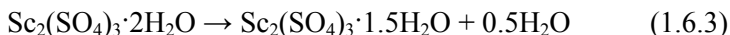
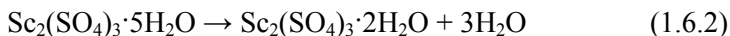


Рис. 1.6.1. Термограмма пентагидрата сульфата скандия

Стадии дегидратации отражают следующие уравнения химических реакций:



Определены температурные интервалы стадий дегидратации и значения их энтальпий. Значения термохимических характеристик приведены в таблице 1.6.1.

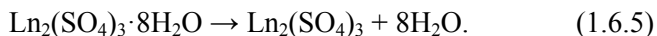
Таблица 1.6.1

**Данные синхронного термического анализа (ДСК, ТГ),
полученные при исследовании термической устойчивости
пентагидрата сульфата скандия**

№ уравнения реакции	Температурный интервал, °С	ΔH , кДж/моль
1.6.1	95.5-182.7	84.6
1.6.1	205.7-257.6	8.5
1.6.3	257.6-301.5	12.9
1.6.4	315.5-411.5	5.0

Дегидратация октагидрата сульфата лантана протекает в две стадии. Первая стадия соответствует отщеплению шести молекул воды, протекает в температурном интервале 55.5-181.3 °С. Вторая стадия приводит к отщеплению двух оставшихся молекул воды и образованию безводной соли в температурном интервале 232.8-267.1 °С. Значения энтальпий дегидратации по двум стадиям соответственно равны 87.3 и 18.3 кДж/моль.

Сульфаты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Nd, Sm-Lu, Y}$) теряют кристаллогидратную воду в одну стадию, без проявления процессов пирогиридолиза:



Изменение определенных по площади теплового эффекта значений энтальпий дегидратации для указанных октагидратов не имеет явных закономерностей в зависимости от радиусов ионов Ln^{3+} .

Данные синхронного термического анализа (ДСК, ТГ), полученные при исследовании термической устойчивости октагидратов сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Nd, Sm-Lu, Y}$)

Октагидрат	Темп. интервал, °C	ΔH , кДж/моль
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	64.4-160.4	67.0
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	73.3-110.1	108.9
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	80.6-104.8	29.33
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	77.1-213.8	76.61
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	79.0-235.4	109.3
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	74.9-214.4	83.8
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	85.1-223.6	117.32
$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	83.0-216.3	134.0
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	81.6-195.9	117.3
$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	84.7-207.4	184.4
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	69.8-196.6	146.7
$\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	89.0-199.1	175.9
$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	72.4-185.1	155.1
$\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	74.0-186.4	146.65

1.7. Низшие сульфаты LnSO_4

Сульфаты двухвалентных РЗЭ LnSO_4 известны для Sm, Eu, Tm. Сульфаты самария (II) и иттербия (II) неустойчивы, при получении из растворов разлагают воду с выделением кислорода: $E^\circ(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}) = -1.40 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) = -1.04 \text{ В}$ [48-50]. Сульфат иттербия чистотой 99% получается путем электролиза раствора YbCl_3 , содержащего 1 мл концентрированной серной кислоты на 100 мл раствора, на ртутном катоде [51, 52]. Средняя продолжительность жизни сульфата иттербия в нейтральном растворе составляет 15 мин. при 20 °C и до 1 ч в растворе 1н H_2SO_4 [50]. Помимо эффекта стабилизации, увеличение концентрации серной кислоты повышает растворимость YbSO_4 [53]. Сульфаты LnSO_4

(Ln = Sc, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) образуются при восстановлении катионов Ln^{3+} , встроенных в структуру SrSO_4 , однако в свободном виде не выделены [54].

При восстановлении сульфата самария (III) водородом, с последующим исследованием продуктов методом рентгенофазового анализа, не зафиксировано образования сульфата самария (II) [6]. На ДТА-зависимости, полученной при нагревании $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ в атмосфере CO, имеется только один пик, соответствующий образованию оксосульфата самария $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. В случае сульфата европия (III), на ДТА-зависимости имеется два отчетливых дифференцированных пика, соответствующих образованию сульфата европия (II) и оксисульфида европия. У иттербия также присутствуют два слабодифференцированных экзотермических эффекта [55, 56]. Особенности восстановления сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ (Ln = Sm, Eu) водородом подробно обсуждаются в параграфах 3.6 и 3.7 настоящей монографии.

Сульфат европия (II) изоструктурен SrSO_4 (рис. 1.7.1), кристаллизуется в ромбической сингонии, *пр. гр. Pnma*, $a = 8.389 \text{ \AA}$, $b = 5.342 \text{ \AA}$, $c = 6.882 \text{ \AA}$ [57]. Изоструктурность сульфатов EuSO_4 и SrSO_4 подтверждается образованием непрерывного ряда твердых растворов $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ [58].

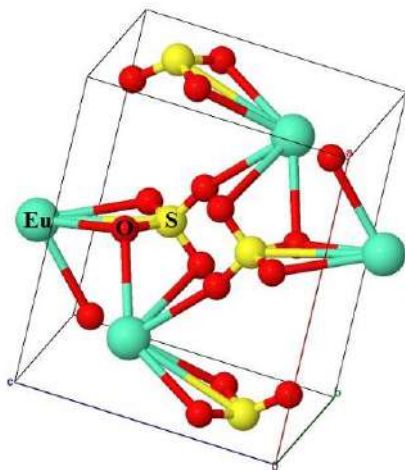


Рис. 1.7.1. Кристаллическая структура сульфата европия (II)

При переходе от трехвалентного к двухвалентному состоянию в сульфате европия уменьшается прочность связи Eu-O, что сказывается на сдвиге частот колебаний SO₄-групп в длинноволновую область в ИК-спектре EuSO₄, по сравнению с Eu₂(SO₄)₃.

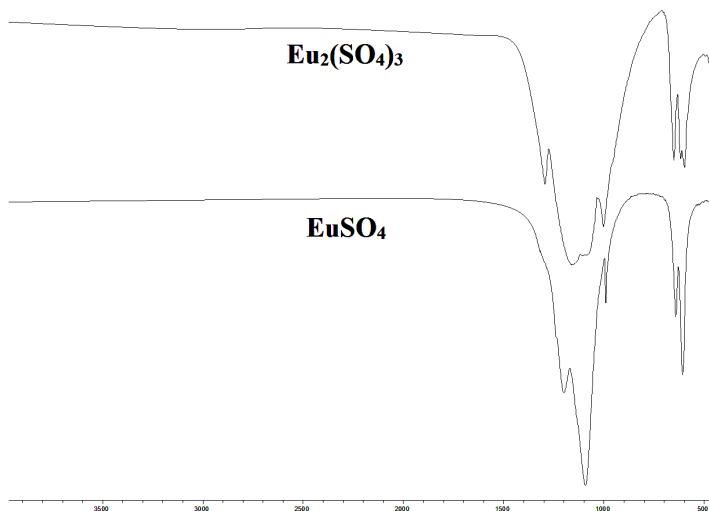
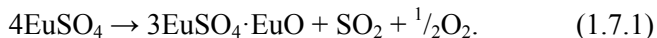


Рис. 1.7.2. ИК-спектры сульфатов трехвалентного и двухвалентного европия

Термическое разложение EuSO₄ в аргоне (рис. 1.7.3 а) протекает в две стадии. Первая стадия соответствует разложению до сложного соединения 3 EuSO₄·EuO. Образование подобных оксосульфатов характерно при разложении соединений типа купоросов (FeSO₄, CuSO₄, CoSO₄ и т. д.) [59-64]. Инертная атмосфера способствует аномальной устойчивости двухвалентного состояния:



Вторая стадия описывается уравнением реакции:



Энтальпии разложения по двум стадиям равны 16.9 и 45.4 кДж/моль соответственно.

Третий пик на ДСК-зависимости соответствует разложению оксосульфата европия.

В атмосфере воздуха (рис. 1.7.3 б) сульфат европия (II) более устойчив и разлагается в одну стадию по уравнению:



Процесс характеризуется бóльшим теплопоглощением, нежели в случае разложения в инертной атмосфере, $\Delta H = 123.8$ кДж/моль.

Второй пик на ДСК-зависимости соответствует разложению оксосульфата европия.

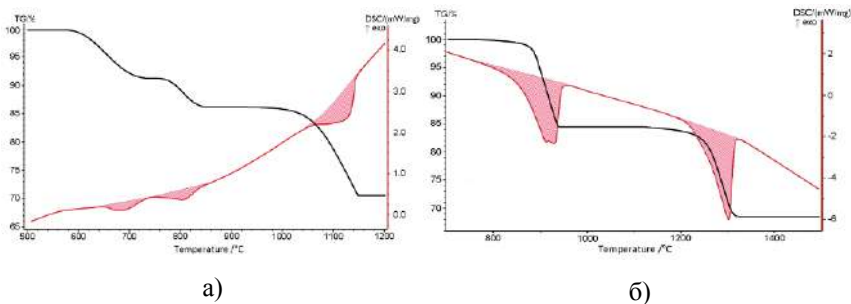
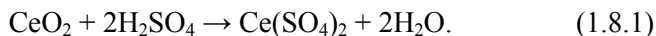


Рис. 1.7.3. ДСК-зависимости процессов разложения сульфата европия (II): а) в потоке аргона, б) в атмосфере кислорода

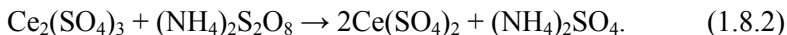
1.8. Сульфат церия (IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

Степень окисления +4 наиболее устойчива в соединениях церия. Предполагается существование сульфатов $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ для $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$, однако, на данный момент, существование подобного сульфата подтверждено только для церия.

Основным методом получения сульфата церия (IV) является нагревание суспензии оксида церия CeO_2 в концентрированной серной кислоте:



Также возможно получение $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ при действии на сульфат церия (III) различных окислителей [49]:



Из раствора выделяется тетрагидрат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, обладающий полиморфизмом. α - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в орторомбической сингонии, *пр. гр. Fddd*, с параметрами элементарной ячейки $a = 5.659 \text{ \AA}$, $b = 12.047 \text{ \AA}$, $c = 26.720 \text{ \AA}$ [65-68]. β - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в орторомбической сингонии, *пр. гр. Pnma*, с параметрами элементарной ячейки $a = 14.602 \text{ \AA}$, $b = 11.055 \text{ \AA}$, $c = 5.6340 \text{ \AA}$ [68, 69]. В обеих модификациях атомы церия находятся в окружении восьми атомов кислорода: четыре кислорода молекул воды и четыре — сульфатных групп (рис. 1.8.1). Обе структуры состоят из слоев $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$, в которых ионы церия связаны сульфатными мостиками. Эти слои расположены перпендикулярно оси c в структуре типа α и оси a в структуре типа β . Слои удерживаются вместе с помощью водородных связей между молекулами воды одного слоя и конечных атомов кислорода сульфатных групп соседнего слоя.

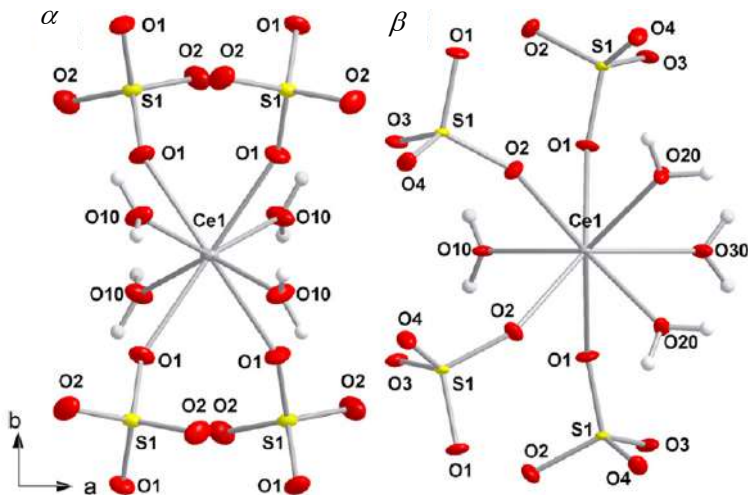


Рис. 1.8.1. Кристаллическая структура α - и β - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [68]

Координационные многогранники Ce в структурах α и β образуют искаженные квадратные Архимедовы антипризмы, являющиеся по отношению друг к другу геометрическими изомерами (рис. 1.8.2) [68].

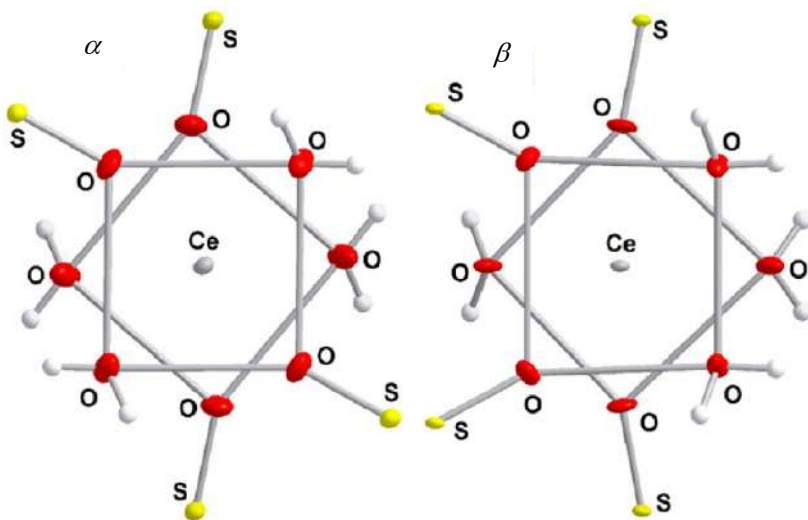
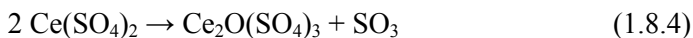
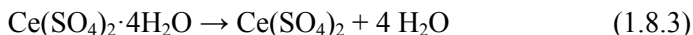


Рис. 1.8.2. Координация церия в структурах α - и β - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [68]

На основе результатов ДТА установлена следующая последовательность протекания химических реакций при разложении α - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [68, 70]:



Безводный сульфат церия (IV) кристаллизуется в орторомбической сингонии, *пр. гр. Pbc_a*, с параметрами элементарной ячейки $a = 9.325 \text{ \AA}$, $b = 8.891 \text{ \AA}$, $c = 13.390 \text{ \AA}$.

В структуре восьмикоординированные атомы Се образуют искаженную Архимедову антипризму с атомами кислорода сульфатных групп в вершинах. Два кристаллографически различных типа сульфатных групп координируются четырьмя атомами церия. Несмотря на то, что сульфатные группы занимают независимые кристаллографические позиции, их структурная роль одинакова (рис. 1.8.3) [71].

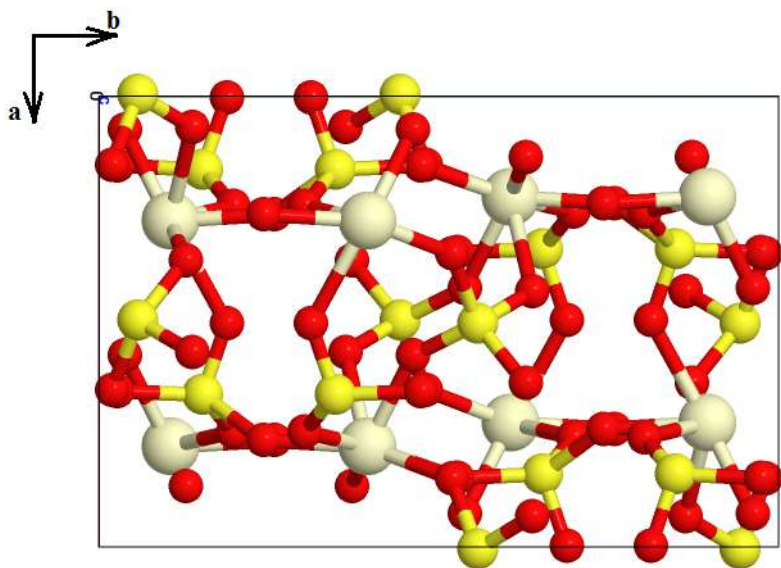
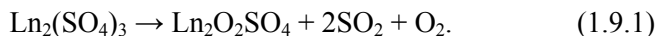


Рис. 1.8.3. Проекция кристаллической структуры $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

1.9. Оксосульфаты $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

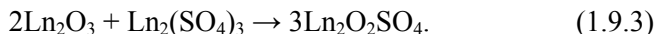
Оксосульфаты редкоземельных элементов являются продуктами первой стадии разложения соответствующих сульфатов (параграф 1.3):



Также образуются в процессе высокотемпературного окисления оксисульфидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ кислородом [72-75]:



Оксосульфаты могут быть синтезированы по реакции [76]:



Термическая стабильность и термохимические характеристики оксосульфатов всего ряда РЗЭ обсуждаются в параграфе 1.3 настоящей монографии.

Оксосульфаты $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ изоструктурны по всему ряду редкоземельных элементов, кристаллизуются в ромбической сингонии, *пр. гр. $Pmmm$* , СТ $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

Кристаллическая структура $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ описывается как чередование укладки анионов SO_4^{2-} и слоев $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ вдоль оси a (рис. 1.9.1). Слои $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ состоят из тетраэдров YO_4 , связанных между собой общими ребрами. Каждый сульфат-ион координируется двумя ионами Y^{3+} [77-81]. При движении по ряду редкоземельных элементов параметры элементарных ячеек соединений закономерно уменьшаются.

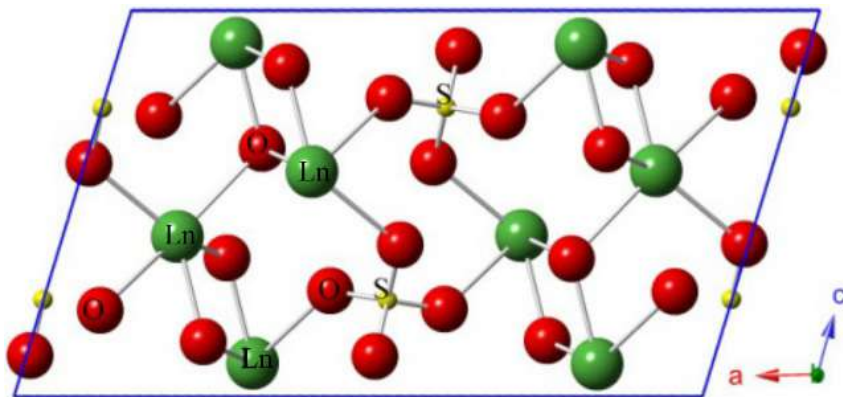


Рис. 1.9.1. Кристаллическая структура оксосульфатов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [78]

Кристаллохимические параметры оксосульфатов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Соединение	Параметры элементарной ячейки			Источник
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	
$\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.282	4.172	13.65	[76]
	4.286	4.191	13.72	[81]
	4.286	4.192	13.72	[82]
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.244	4.130	13.37	[76]
	4.247	4.141	13.43	[81]
	4.245	4.140	13.43	[82]
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.229	4.114	13.35	[76]
	4.226	4.116	13.33	[81]
	4.221	4.120	13.33	[82]
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.138	4.014	12.90	[76]
	4.200	4.082	13.15	[82]
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.156	4.032	13.00	[76]
	4.195	4.072	13.07	[82]
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.176	4.067	13.03	[76]
	4.179	4.052	12.98	[82]
$\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.087	3.967	12.64	[76]
	4.166	4.038	12.88	[82]
$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.153	4.024	12.76	[82]
$\text{Ho}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.143	4.008	12.72	[82]
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.132	3.998	12.74	[76]
	4.148	4.012	12.68	[82]
$\text{Er}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.133	3.996	12.64	[82]
$\text{Tm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.126	3.984	12.54	[82]
$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.117	3.972	12.49	[82]
$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	4.108	3.961	12.42	[81]

Слои $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ являются настолько прочным элементом структуры, что сохраняются даже в процессе трансформации структуры при восстановлении соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис 1.9.2) [72, 74, 75, 83-86].

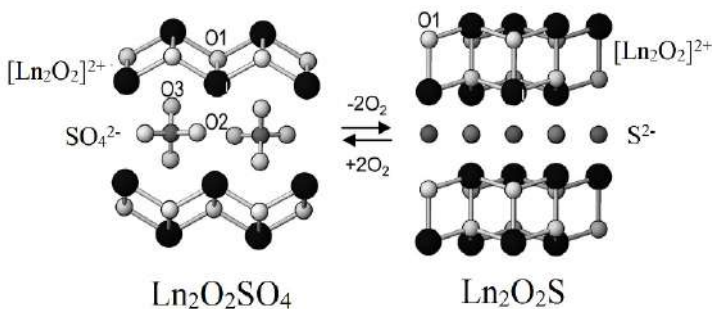


Рис. 1.9.2. Трансформация структур при реализации окислительно-восстановительных процессов в паре $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4/\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [83]

Список литературы

1. Wickleder, M. S. Wasserfreie Sulfate der Selten-Erd-Elemente: Synthese und Kristallstruktur von $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ / M. S. Wickleder // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 2000. — V. 626, № 6. — P. 1468-1472.
2. Wickleder, M. S. Sulfate und Hydrogensulfate des Erbiums: $\text{Er}(\text{HSO}_4)_3$ -I, $\text{Er}(\text{HSO}_4)_3$ -II, $\text{Er}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$ und $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ / M. S. Wickleder // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1998. — V. 624, № 8. — P. 1347-1354.
3. Andreev, P. O. Kinetics of the transformation of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ into $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Sm}$) in a hydrogen flow / P. O. Andreev, E. I. Sal'nikova, A. A. Kisilitsyn // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — V. 87, № 9. — P. 1482-1487.
4. Sal'nikova, E. I. Kinetic diagrams of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ phase transformations in a H_2 flow ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) / E. I. Sal'nikova, P. O. Andreev, S. M. Antonov // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — V. 87, № 8. — P. 1280-1283.
5. Andreev, P. O. Preparation of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) in flowing hydrogen and hydrogen sulfide / P. O. Andreev, E. I. Sal'nikova,

- I. M. Kovenskii // Inorganic Materials. — 2014. — V. 50, № 10. — P. 1018-1023.
6. Andreev, P. O. Kinetic schemes of chemical transformations and particle morphology upon interaction between $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) and hydrogen / P. O. Andreev [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2016. — V. 90, № 1. — P. 25-30.
 7. Супоницкий, Ю. Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI-группы / Ю. Л. Супоницкий. — М., 2002.
 8. Сироткин, С. П. Кристаллическая структура безводного сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ / С. П. Сироткин [и др.] // Кристаллография. — 1977. — Т. 22, № 6. — С. 1272-1273.
 9. Wickleder, M. S. Inorganic lanthanide compounds with complex anions / M. S. Wickleder // Chemical reviews. — 2002. — V. 102, № 6. — P. 2011-2088.
 10. Mills, S. J. The crystal structure of $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and its decomposition product, $\beta\text{-Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ / S. J. Mills [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2011. — V. 184, № 9. — P. 2322-2328.
 11. Moore, P. B. Bracelets and pinwheels-topological geometrical approach to calcium orthosilicate and alkali sulfate structures / P. B. Moore // American Mineralogist. — 1973. — V. 58, № 1-2. — P. 32-42.
 12. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. — 1976. — V. 32, № 5. — P. 751-767.
 13. Джуринский, Б. Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов / Б. Ф. Джуринский // Журн. неорг. химии. — 1980. — Т. 25, № 1. — С. 79-86.
 14. Junk, P. C. Structural systematics of rare earth complexes. Xx ('maximally') hydrated rare earth sulfates and the double sulfates $(\text{NH}_4)\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / P. C. Junk [et al.] / Australian journal of chemistry. — 1999. — V. 52, № 6. — P. 601-615.
 15. Sherry, E. G. The structure of $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / E. G. Sherry // Journal of Solid State Chemistry. — 1976. — V. 19, № 3. — P. 271-279.
 16. Hunt, E. B. The structure of lanthanum sulphate enneahydrate / E. B. Hunt, R. E. Rundle, A. J. Stosick // Acta Crystallographica. — 1954. — V. 7, № 1. — P. 106-109.
 17. Mioduski, T. Identification of saturating solid phases in the system $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ from the solubility data / T. Mioduski // Journal of thermal analysis and calorimetry. — 1999. — V. 55, № 3. — P. 751-763.

18. Алексеенко, Л. А. О потере кристаллизационной воды сульфатами редкоземельных элементов цериевой группы / Л. А. Алексеенко [и др.] // Журн. неорг. химии. — 1959. — Т. 4, № 6. — С. 1382-1385.
19. Асланов, Л. А. Кристаллическая структура октагидрата сульфата лантана / Л. А. Асланов [и др.] // Журн. физ. химии. — 1973. — Т. 47. — С. 2172.
20. Pies, W. Anhydrous sulfates / W. Pies, A. Weiss // Key Elements: S, Se, Te. — Springer Berlin Heidelberg, 1982. — P. 117-130.
21. Подберезская, Н. В. Уточнение кристаллической структуры $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / Н. В. Подберезская [и др.] // Журн. структур. химии. — 1976. — Т. 17. — С. 186-188.
22. Sarangarajan, T. R. Dieuropium (III) trisulfate octahydrate: a redetermination at 120 K / T. R. Sarangarajan [et al.] // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. — 2004. — V. 60, № 11. — P. i142-i144.
23. Lynch, J. F. Thermal decomposition of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ studied by low temperature high-resolution luminescence spectroscopy / J. F. Lynch, C. J. Sachs, H. G. Brittain // Thermochimica acta. — 1987. — V. 109, № 2. — P. 343-351.
24. Ivanov, V. I. X-ray and thermogravimetric studies of the octahydrates of the sulfates of the lanthanides and yttrium / V. I. Ivanov // Soviet Phys.-Cryst. — 1965. — V. 9. — P. 553-556.
25. Wei, D. Y. Crystal structure of terbium sulfate octahydrate, $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, and of dysprosium sulfate octahydrate, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / D. Y. Wei, Y. Q. Zheng // Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures. — 2003. — V. 218, № JG. — P. 23-24.
26. Li, Z. Y. Two novel 2D lanthanide sulfate frameworks: Syntheses, structures, and luminescence properties / Z. Y. Li [et al.] // Journal of Molecular Structure. — 2016. — V. 1108. — P. 516-520.
27. Kazmierczak, K. Syntheses, crystal structures and optical spectroscopy of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ho, Tm) and $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / K. Kazmierczak, H. A. Hoeppe // Journal of Solid State Chemistry. — 2011. — V. 184, № 5. — P. 1221-1226.
28. Wickleder, M. S. Synthese, Kristallstrukturen und thermisches Verhalten von $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / M. S. Wickleder // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1999. — V. 625, № 9. — P. 1548-1555.
29. Held, P. Yttrium (III) sulfate octahydrate / P. Held, M. Wickleder // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. — 2003. — V. 59, № 7. — P. i98-i100.

30. Larsson, L. O. Crystal-structure of neodymium sulfate pentahydrate $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / L. O. Larsson [et al.] // Suomen Kemistilehti. — 1973. — V. 46, № 11-1. — P. 314-322.
31. Choi, M. H. Hydrothermal Syntheses, Structures, and Characterizations of Two Lanthanide Sulfate Hydrates Materials, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / M. H. Choi [et al.] // Bull. Korean. Soc. — 2010. — V. 31, № 4. — P. 1077.
32. Ding, S. et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel 3-D porous lanthanum sulfate / S. Ding [et al.] // Journal of Cluster Science. — 2006. — V. 17, № 4. — P. 627-636.
33. Zhang, X. Synthesis, characterization and very strong luminescence of a new 3 D europium sulfate $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ / X. Zhang [et al.] // Journal of Structural Chemistry. — 2011. — V. 52, № 5. — P. 954-958.
34. Deng, Z. Reaction in situ found in the synthesis of a series of lanthanide sulfate complexes and investigation on their structure, spectra and catalytic activity / Z. Deng [et al.] // Open Journal of Inorganic Chemistry. — 2013. — V. 3, № 04. — P. 76.
35. Dereigne, A. Crystal structure of enneahydrated cerium sulphate $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / A. Dereigne, G. Pannetie // Bulletin de la societe chimique de France. — 1968. — № 1. — P. 174.
36. Vanderpool, R. A. Structure and Raman spectra of single crystal $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / R. A. Vanderpool, M. A. Khan, R. Frech // Journal of molecular structure. — 1991. — V. 245, № 3. — P. 255-273.
37. Casari, B. M. New Structure Type among Octahydrated Rare-Earth Sulfates, $\beta\text{-Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, and a new $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Polymorph / B. M. Casari, V. Langer // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 2007. — V. 633, № 7. — P. 1074-1081.
38. Ahmed Farag, I. S. Crystal structure of praseodymium sulphate octahydrate / I. S. Ahmed Farag, M. A. El-Kordy, N. A. Ahmed // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 1981. — V. 155, № 1-4. — P. 165-172.
39. Bartl, H. Untersuchung der Kristallstruktur von $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ / H. Bartl, E. Rodek // Z. Kristallogr. — 1983. — V. 162. — P. 13-14.
40. Geller, S. Unit cell and space group of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / S. Geller // Acta Crystallographica. — 1957. — V. 10, № 11. — P. 713.
41. Xu, Y. Hydrothermal synthesis, crystal structure and properties of 2-D and 3-D lanthanide sulfates / Y. Xu, S. Ding, X. Zheng // Journal of Solid State Chemistry. — 2007. — V. 180, № 7. — P. 2020-2025.

42. Wei, D. Y. Crystal structure of dieuropium trisulfate octahydrate, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / D. Y. Wei, Y. Q. Zheng // Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures. — 2003. — V. 218, № JG. — P. 299-300.
43. Hummel, H. U. Struktur und thermisches Verhalten von Gadolinium (III)-sulfat-Octahydrat $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / H. U. Hummel [et al.] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1993. — V. 619, № 4. — P. 805-810.
44. Stöhr, J. An optical investigation of $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / J. Stöhr, J. B. Gruber // Chemical Physics. — 1975. — V. 7, № 3. — P. 336-348.
45. Soboleva, L. V. Growth of $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ crystals and study of their structure and properties / L. V. Soboleva [et al.] // Crystallography Reports. — 2000. — V. 45, № 5. — P. 721-722.
46. Hiltunen, L. Ytterbium selenate octahydrate, $\text{Yb}_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ / L. Hiltunen, L. Niinisto // Cryst. Struct. Commun. — 1976. — V. 5. — P. 567-570.
47. Dereigne, A. Cristallochimie des sulfates hydratés de terres rares: structure cristalline du sulfate de cérium III tétrahydraté $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / A. Dereigne [et al.] // Bull. Soc. fr. Min. Cristallogr. — 1972. — V. 95. — P. 269-280.
48. Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. — Elsevier, 2012.
49. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для вузов: в 2 кн. Кн. 1 / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — М.: Химия, 2001.
50. Серебrenников, В. В. Курс химии редкоземельных элементов: (Скандий, иттрий, лантаниды) / В. В. Серебrenников, Л. А. Алексеенко. — Томск: Изд-во Томского ун-та, 1963.
51. Hopkins, B. S. Electrochemistry of the Rare Earth Group / B. S. Hopkins // Transactions of The Electrochemical Society. — 1946. — V. 89, № 1. — P. 295-300.
52. Ball, R. W. The separation of ytterbium by electrolytic reduction. Observations on the rare earths / R. W. Ball, L. F. Yntema // Journal of the American Chemical Society. — 1930. — V. 52, № 11. — P. 4264-4268.
53. Brukl, A. Die elektrolytische Trennung von 2-wertigem Ytterbium / A. Brukl // Angewandte Chemie. — 1937. — V. 50. — P. 25-29.
54. Holleck, L. Eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen zweiwertiger Erden / L. Holleck, W. Noddack // Angewandte Chemie. — 1937. — V. 50, № 43. — P. 819-824.
55. Сургутский, В. П. Изучение кинетики и механизма восстановления сульфатов редкоземельных элементов окисью углерода / В. П. Сургутский, В. В. Серебrenников // Журн. неорг. химии. — 1966. — Т. 11, № 1. — С. 1-9.

56. Сургутский, В. П. Восстановление безводных сульфатов иттрия и редкоземельных элементов окисью углерода / В. П. Сургутский, В. В. Серебrenников // Журн. неорг. химии. — 1964. — Т. 9, № 4-6. — С. 786.
57. Mayer, I. The crystal structure of EuSO_4 and EuCO_3 / I. Mayer, E. Levy, A. Glasner // Acta Crystallographica. — 1964. — V. 17, № 8. — P. 1071-1072.
58. Maleta, H. Onset of collective magnetic behavior in insulating, semiconducting and metallic europium compounds / H. Maleta, G. Crecelins // J. Magn. Mater — 1977. — V. 6. — P. 107-110.
59. Tomaszewicz, E. Application of neural networks in analysis of thermal decomposition of $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / E. Tomaszewicz, M. Kotfica // Journal of thermal analysis and calorimetry. — 2003. — V. 74, № 2. — P. 583-588.
60. Tomaszewicz, E. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel (II) sulfate (VI) hexahydrate / E. Tomaszewicz, M. Kotfica // Journal of thermal analysis and calorimetry. — 2004. — V. 77, № 1. — P. 25-31.
61. Maneva, M. On the thermal decomposition of $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 6, 4, 1$) and of their deuterated analogs / M. Maneva [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 1990. — V. 36, № 3. — P. 915-922.
62. L'vov, B. The self-cooling effect in the process of dehydration of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in vacuum / B. L'vov, V. Ugolkov // Journal of thermal analysis and calorimetry. — 2003. — V. 74, № 3. — P. 697-708.
63. Masset, P. TG/DTA/MS study of the thermal decomposition of $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / P. Masset, J. Y. Poinso, J. C. Poignet // Journal of thermal analysis and calorimetry. — 2006. — V. 83, № 2. — P. 457-462.
64. Gallagher, P. K. Thermal decomposition of iron (II) sulfates / P. K. Gallagher, D. W. Johnson, F. Schrey // Journal of the American Ceramic Society. — 1970. — V. 53, № 12. — P. 666-670.
65. Lindgren, O. The Crystal Structure of Cerium (IV) Sulfate Tetrahydrate / O. Lindgren // Acta Chem. Scand. A. — 1977. — V. 31, № 6. — P. 453-456.
66. Singer, J. The crystal structure analysis of zirconium sulphate tetrahydrate / J. Singer, D. T. Cromer // Acta Crystallographica. — 1959. — V. 12, № 10. — P. 719-723.
67. Filipenko, O. S. Polymorphism, the Structure of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and the Proton Conductivity of Its Monoclinic Modification / O. S. Filipenko [et al.] // Russian journal of coordination chemistry. — 1999. — V. 25. — P. 804-810.

68. Casari, B. M. Two $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ polymorphs: crystal structure and thermal behavior / B. M. Casari, V. Langer // Journal of Solid State Chemistry. — 2007. — V. 180, № 5. — P. 1616-1622.
69. Филиппенко, О. С. Кристаллическая структура и протонная проводимость новой моноклинной модификации $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2$ / О. С. Филиппенко, Л. С. Леонова, Л. О. Атовмян // Доклады Академии наук. — 1998. — Т. 360. — С. 73-76.
70. Jones, R. L. Sulfation of CeO_2 and ZrO_2 relating to hot corrosion / R. L. Jones, S. R. Jones, C. E. Williams // J. Electrochem. Soc.; (United States). — 1985. — V. 132, № 6. — P. 1498-1501.
71. Rogachev, D. L. Structure of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ / D. L. Rogachev [et al.] // Journal of structural chemistry. — 1974. — V. 15, № 3. — P. 397-401.
72. Zhang, D. Oxygen Gateway Effect of $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ Composite Oxygen Storage Materials / D. Zhang [et al.] // ACS Omega. — 2016. — V. 1, № 5. — P. 789-798.
73. Shoji, M. A versatile scheme for preparing single-phase yttrium oxysulfate phosphor / M. Shoji, K. Sakurai // Journal of alloys and compounds. — 2006. — V. 426, № 1. — P. 244-246.
74. Zhang, W. Nanoparticles of lanthanide oxysulfate/oxysulfide for improved oxygen storage/release / W. Zhang, I. W. Arends, K. Djanashvili // Dalton Transactions. — 2016. — V. 45, № 36. — P. 14019-14022.
75. Zhang, D. Synthesis and Oxygen Release/Storage Properties of Ce-Substituted La-Oxysulfates, $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_2\text{SO}_4$ / D. Zhang [et al.] // Chemistry of Materials. — 2008. — V. 20, № 21. — P. 6697-6703.
76. Suponitsky, Yu. L. Thermal properties of rare earth oxocompounds and elements of VI group / Yu. L. Suponitsky // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. — 2015. — V. 58, № 6.
77. Chen, G. et al. Hollow spherical rare-earth-doped yttrium oxysulfate: A novel structure for upconversion / G. Chen [et al.] // Nano Research. — 2014. — V. 7, № 8. — P. 1093-1102.
78. Huang, X. Z. Molten Salt Synthesis of $\text{La}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ Nanosheets and Their Luminescent Properties with Eu^{3+} Doping / X. Z. Huang [et al.] // Functional Materials Letters. — 2013. — V. 6, № 02. — P. 1350019.
79. Machida, M. Ln dependence of the large-capacity oxygen storage/release property of Ln oxysulfate/oxysulfide systems / M. Machida [et al.] // Chemistry of materials. — 2007. — V. 19, № 4. — P. 954-960.

80. Machida, M. Large-capacity oxygen storage by lanthanide oxysulfate/ oxysulfide systems / M. Machida [et al.] // Chemistry of materials. — 2005. — V. 17, № 6. — P. 1487-1492.
81. Haschke, J. M. Hydrothermal equilibria and crystal chemistry of phases in the oxide-hydroxide-sulfate systems of La, Pr, and Nd / J. M. Haschke // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — V. 73, № 1. — P. 71-79.
82. Ballestracci, R. Etude structurale des sulfates basiques de terres rares et d'yttrium / R. Ballestracci, J. Mareschal // Materials Research Bulletin. — 1967. — V. 2, № 11. — P. 993-997.
83. Ikeue, K. X-ray structural study on the different redox behavior of La and Pr oxysulfates/oxysulfides / K. Ikeue [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2008. — V. 451, № 1. — P. 338-340.
84. Machado, L. C. Formation of oxysulfide LnO_2S_2 and oxysulfate LnO_2SO_4 phases in the thermal decomposition process of lanthanide sulfonates ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) / L. C. Machado [et al.] // Journal of thermal analysis and calorimetry. — 2012. — V. 107, № 1. — P. 305-311.
85. Rodrigues, R. V. Oxysulfate/oxysulfide of Tb^{3+} obtained by thermal decomposition of terbium sulfate hydrates under different atmospheres / R. V. Rodrigues [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2015. — V. 122, № 2. — P. 765-773.
86. Machida, M. Layered Pr-dodecyl sulfate mesophases as precursors of $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ having a large oxygen-storage capacity / M. Machida [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2006. — V. 16, № 30. — P. 3084-3090.

2. СПОСОБЫ СИНТЕЗА ОКСИСУЛЬФИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ОКСИСУЛЬФИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Синтез соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) в реакциях неорганических прекурсоров

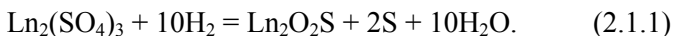
Имеются более десяти реакций неорганических реагентов, продуктами которых являются соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$). Некоторые из реакций позволяют получать однофазные образцы соединений и рассматриваются как методы наработки диоксисульфидов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [1-3].

Методы получения классифицированы по фазовому составу поликристаллических продуктов реакций на две основные группы: с образованием $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ как единственной поликристаллической фазы и методы, в которых получают несколько поликристаллических фаз, в т. ч. фаза $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

Первая группа методов наиболее перспективна для получения однофазных образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, а вторая может быть использована для получения образцов специальных фазовых составов.

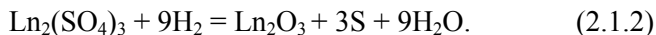
Порошки соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ получают методом воздействия газообразных реагентов на поликристаллические кислородосодержащие соединения РЗЭ. В реакциях возможно образование также других оксисульфидных соединений из разрезом $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$, в отдельных случаях фаз из систем Ln-S-O .

Диоксисульфиды РЗЭ поликристаллическими продуктами реакций безводных сульфатов РЗЭ с водородом [1, 4, 5].



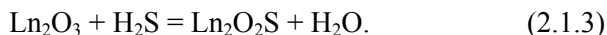
Образование диоксисульфидов РЗЭ в количествах, превышающих пределы обнаружения методом РФА, происходит при темпе-

ратурах 530-570 °С. В однофазном состоянии получены образцы соединений в следующих интервалах температур: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ — 600-950 °С; $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ — 610-920 °С; $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ — 630-900 °С; $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ — 630-800 °С; $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ — 700-900 °С. При более высоких температурах параллельно с реакцией (2.1.1) протекает реакция образования соединений Ln_2O_3 (2.1.2):



При взаимодействии сульфатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb-Lu}$) реакции 2.1.1, 2.1.2 протекают параллельно во всем изученном интервале температур 500-1100 °С. С повышением температуры выход фазы Ln_2O_3 прогрессивно увеличивается (глава 3). В ряду редкоземельных элементов для одних и тех же температур проведения реакций также возрастает выход соединений Ln_2O_3 .

Реакция полуторных оксидов РЗЭ либо других кислородосодержащих соединений РЗЭ с газообразным H_2S при повышенной температуре приводит к образованию соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ по реакции (2.1.3) [6-8, 12, 13].



Способ позволяет получить однофазные образцы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ для всего ряда РЗЭ. При использовании полуторных оксидов РЗЭ единственным газообразным продуктом реакции является H_2O . Образцы не загрязняются продуктами побочных реакций. Температуры проведения реакций составляют 700-800 °С для соединений лантана и повышаются до 900-1100 °С для соединений РЗЭ окончания ряда. Энергии активации реакций превышают величины порядка 60-80 кДж/моль. Лимитирующей является стадия химического взаимодействия реагентов.

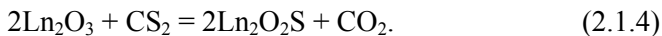
Практика проведения реакций свидетельствует о необходимости создания в реакторе избыточного потока H_2S . В течение часа через обрабатываемый образец желательно пропускать не менее 5-7 эквивалентных объемов H_2S по отношению к количеству эквива-

лентов исходного вещества. Повышение температуры не всегда целесообразно. В шихте начинают образовываться фазы Ln_2S_3 [8, 10].

К недостаткам способа следует отнести использование токсичного газообразного реагента сероводорода; продолжительность синтезов во времени до образования однофазных образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. При температурах синтеза от 800 до 1050 °C для достижения 100% выхода фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ требуется до 10 и более часов проведения синтеза.

Энергетически более выгодным сульфидирующим газом является дисульфид углерода, применение которого заметно уменьшает продолжительность обработки до получения однофазных образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Значение энтальпий образования, изобарно-изотермических потенциалов для сероводорода и дисульфида углерода при 298 К равны: H_2S ΔH (298 К, кДж/моль) = -21; ΔG (298 К, кДж/моль) = -33,8; CS_2 ΔH (298 К, кДж/моль) = 88,7; ΔG (298 К, кДж/моль) = 64,4 [10].

Соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ получают при воздействии потока CS_2 чаще всего на полуторные оксиды редкоземельных элементов [8, 10].



Соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ образуются как первый продукт сульфидирования полуторных оксидов РЗЭ. Дальнейшая обработка оксисульфидов РЗЭ сульфидирующим газом CS_2 приводит к синтезу соединений Ln_2S_3 [7, 8]. Для получения однофазных образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ необходим строгий подбор условий проведения реакции, в зависимости от расположения элемента в ряду РЗЭ, свойств исходного соединения и физико-химических характеристик шихты. При сульфидировании полуторных оксидов температуры проведения реакции 2.1.4 увеличиваются от 700-900 °C (для соединений цериевой подгруппы) до 900-1050 °C (для соединений лютеция).

В процессе гетерогенной реакции газообразного CS_2 с частицами шихты Ln_2O_3 происходит стадийное сульфидирование оксида. В центре частиц сохраняется оксидная фаза, незначительные остатки которой часто не определяются методом рентгенофазового анализа.

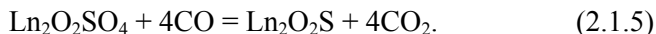
При завышенных температурах проведения синтезов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в участках шихты, контактирующих с входящими газами, как правило, образуются соединения $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ для РЗЭ La, Ce, Pr, Nd, а также соединения Ln_2S_3 [15].

Содержание в образце соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ примесных фаз на уровне менее 0,1-0,3 мол. % может быть установлено методом анализа микроструктуры спеченных образцов. На шлифах образцов фазы имеют различные цвета и хорошо идентифицируются. Кристаллы фаз Ln_2S_3 , $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ имеют светлый цвет, фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ — светло-коричневый цвет, фазы Ln_2O_3 — темно-коричневый либо темно-серый цвет. Конгруэнтно плавящиеся соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в системах Ln_2S_3 - Ln_2O_3 образуют эвтектики с сопряженными фазами. Примесные фазы Ln_2S_3 , Ln_2O_3 на шлифах образцов присутствуют в виде полосок между зернами фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

В лабораторных условиях сульфидирующие газы H_2S и CS_2 обычно получают разложением роданида аммония [7].

Способ получения соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в потоке CS_2 имеет ряд недостатков. Используемый CS_2 является токсичным веществом [20]. Сероуглерод не является устойчивым соединением. С повышением температуры сероуглерод термически диссоциирует до формы CS. При температурах более 900 °С в заметных количествах образуется углерод в виде частиц. Для оценки содержания частиц углерода навеску образца растворяют в водном растворе HCl, который после этого пропускают через фильтр. Количество частиц углерода, оставшихся на фильтре, определяют при визуальном анализе с использованием микроскопа.

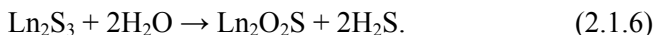
Известен способ синтеза соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ при воздействии на оксисульфаты РЗЭ оксида углерода (II) [11].



Детального изучения метода не проводилось. Не установлены нижний и верхний пределы температурного интервала образования однофазных образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Из подобия восстановительных свойств реагентов CO и H_2 следует заключить, что, скорее всего, в реакции (2.1.5) будут проявляться те же закономерности, что и при взаимодействии соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом (глава 3).

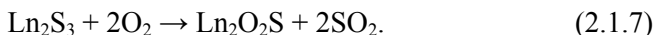
Для реализации способа необходим синтез высокотоксичного реагента оксида углерода.

Диоксисульфиды редкоземельных элементов получают как продукт реакции взаимодействия полуторного сульфида РЗЭ с парами воды при повышенной температуре [6, 19].



Экспериментально установлено, что действительно имеется интервал температур, в котором продуктом взаимодействия паров воды с соединениями Ln_2S_3 являются только диоксисульфиды РЗЭ. Температурный интервал в явном виде проявляется для реакций взаимодействия соединений Ln_2S_3 редкоземельных элементов цериевой подгруппы с водой. Для соединений Ln_2S_3 РЗЭ иттриевой подгруппы параллельно протекают реакции образования соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и Ln_2O_3 . Способ может быть использован для аналитических определений примесей в соединениях Ln_2S_3 .

Диоксисульфиды РЗЭ образуются как продукт окисления полуторных сульфидов редкоземельных элементов кислородом воздуха. Температуры, при которых соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ образуются в количествах выше предела обнаружения, существенно зависят от зерненных характеристик исходного образца. Порошки соединения La_2S_3 (фракция менее 100 мкм) заметно окисляются при температурах 300-350 °С. Тот же порошок, но термически обработанный в парах серы при температуре 1600-1700 °С, устойчив в воздушной атмосфере до 400 °С [6].



При окислении соединений Ln_2S_3 кислородом одновременно с реакцией образования соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ протекают реакции, продуктом которых являются соединения Ln_2O_3 . Образование фаз Ln_2O_3 характерно при окислении фаз Ln_2S_3 , образованных элементами иттриевой подгруппы.

Метод может использоваться для получения частиц Ln_2S_3 , покрытых слоем диоксисульфида.

Диоксисульфиды РЗЭ образуются при термической обработке полуторных оксидов РЗЭ в парах кипящей серы.



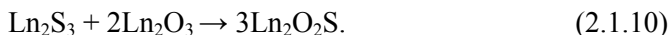
Продукты реакции определяются методом РФА при температурах обработки шихты выше 500 °С [6]. Поскольку образующийся газообразный SO_2 не отводится из реактора, реакция протекает только в поверхностных слоях образца. В однофазном состоянии могут быть получены небольшие партии диоксисульфидов РЗЭ (до нескольких грамм).

Известен способ спекания оксидов с серой в восстановительной атмосфере в присутствии карбоната щелочного металла и минерализатора, с образованием соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [14, 16].



Реакция 2.1.9 — основной метод получения люминофоров на основе диоксисульфида иттрия. Применялся в промышленных масштабах. Например, известен способ получения катодолюминофора на основе оксисульфида иттрия и европия, состава $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2\text{O}_2\text{S}$, где $0,001 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 10^{-4}$ из шихты, содержащей соединения, составляющие редкоземельные элементы, сульфидирующий агент — серу и минерализаторы, путем прокаливания шихты при 1180 °С в течение 2 ч с последующей промывкой продукта минеральной кислотой и поверхностным модифицированием [16].

Однофазные образцы диоксисульфидов РЗЭ получают спеканием стехиометрических количеств масс соединений Ln_2S_3 и Ln_2O_3 [17].

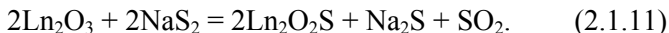


Метод позволяет получать образцы заданной стехиометрии, например, из области твердых растворов на основе соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

Соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ относятся к тугоплавким веществам. Их температуры плавления составляют 2080–2150 К. Спекание шихты для получения однофазных образцов необходимо проводить при температурах, превышающих 1500–1900 °С.

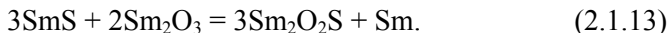
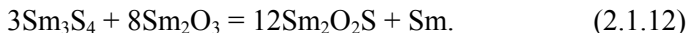
К недостаткам способа следует отнести использование достаточно дорогостоящих веществ — полуторных сульфидов РЗЭ.

Сульфидирующим реагентом может являться полисульфид натрия. Известен способ воздействия полисульфида натрия на полуторный оксид редкоземельного элемента, приводящий к синтезу фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [1].

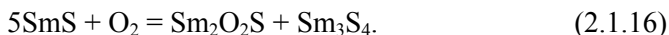
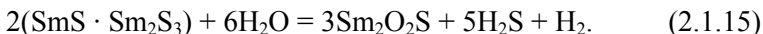
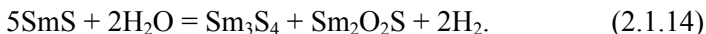


После проведения реакции в образцах даже при 100%-м выходе фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ имеются две поликристаллические фазы. В реальности полисульфид натрия термически неустойчив, что ограничивает температурный интервал проведения реакции. Сера, образующаяся при термическом разложении NaS_2 , оказывает слабое сульфидирующее действие на полуторные оксиды редкоземельных элементов. После синтеза образцы содержат несколько поликристаллических фаз.

Соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ являются термодинамическими устойчивыми фазами. Например, в системе Sm-S-O соединение $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ находится в равновесии с сульфидными и сульфатными соединениями самария. Диоксисульфиды самария образуются в результате протекания реакций между соединениями Sm_3S_4 , SmS с фазой Sm_2O_3 , что обусловлено характером фазовых равновесий в системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm-Sm}_2\text{O}_3$ [19].



Реакции пирогидролита сульфидов самария Sm_3S_4 , SmS , а также их окисления протекают стадийно (Sm_3S_4) до образования $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$.



2.2. Синтез соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$)

Соединения $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ образуются для элементов лантана, церия, празеодима, неодима и самария. Способы синтеза соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ подобны таковым при получении фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, но отличаются условиями проведения реакций. Разработаны специфические методы синтеза соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ [21, 23].

Данные по структуре и физико-химическим свойствам соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ впервые систематизированы П. Безансон и представлены в статье [15], опубликованной еще в 1973 г. Во всех последующих статьях по соединениям $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ авторы в основном ссылались на данные названной статьи, хотя давно назрела необходимость изучения соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ с использованием современных возможностей инструментальных методов [21].

Соединения $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получают тремя основными методами: взаимодействием соединений Ln_2O_3 или $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ с сероводородом, сероуглеродом, а также по твердофазным реакциям из соединений систем Ln_2S_3 - Ln_2O_3 .

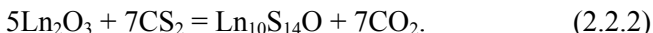
Реакции соединений Ln_2O_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ с H_2S , приводящие к образованию фаз $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, проводятся при более высоких температурах, чем в случаях синтеза соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.



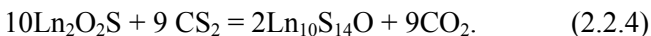
Температуры проведения реакций получения соединений $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ составляют 850-1000 °C, а в случаях синтеза соединений $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ должны быть повышены до 900-1200 °C. Как и при получении соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, лимитирующей стадией реакции является стадия химического взаимодействия реагентов. Необходимо обеспечивать избыточный поток поступления сероводорода в реактор с отводом продуктов реакции, а также условия массообмена между газообразной и твердой фазами.

Синтез в потоке сульфидирующих газов может быть прерван в любой момент. При спекании шихты желательно кратковременно прерывать синтез для перетираания шихты.

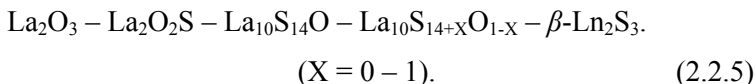
Реакции получения соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ при сульфидировании полуторных оксидов Ln_2O_3 смесью сульфидирующих газов $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ проводится практически при тех же температурах, что и синтез в потоке H_2S . Предпочтительными будут нижние значения температурного интервала. Как правило, температуры сульфидирования составляют 900-950 °C.



В реакциях 2.2.1 и 2.2.2 в качестве исходных веществ могут быть использованы соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, которые, например, были наработаны, как прекурсоры, при обработке сульфатов РЗЭ в потоке водорода.



При сульфидировании полуторного оксида лантана в шихте происходит следующая последовательность фазовых превращений:



Существование непрерывного твердого раствора между фазами $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ установлено в работе [15]. В реакции сульфидирования образование твердого раствора $\text{La}_{10}\text{S}_{14+X}\text{O}_{1-X}$ и полиморфной модификации $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ происходит при более высоких температурах, чем соединения $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Идентификация в шихте соединения $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ проводится по данным рентгенофазового анализа. Соединение $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ имеет присущую ему характерную дифрактограмму.

Сульфидирование диоксида церия приводит к следующей последовательности изменений в фазовом составе шихты:

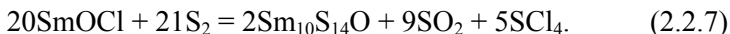


На основе соединения $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ образуется ограниченный твердый раствор, который не достигает состава Ce_2S_3 . Для Ce_2S_3 известны только две модификации: низкотемпературная $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$,

ромбической сингонии, структурный тип α - La_2S_3 и γ - Ce_2S_3 , кубической сингонии, типа Th_3P_4 .

Образование соединений $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ протекает по схеме фазовых превращений подобной для соединений церия (2.2.6).

Соединение $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ синтезировано по реакции SmCl_2 с серой в присутствии хлорида натрия в запаянной танталовой ампуле при температуре 850 °С.

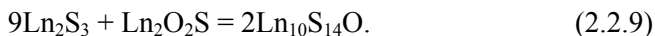


В окислительно-восстановительной реакции (2.2.7) происходит перераспределение 56 электронов между 42 атомами серы, из которых 14 окисляются, а 28 восстанавливаются.

Окисление восстановленных исходных хлоридов (KM_2Cl_5 ; $\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}$) или хлорид-гидридов ($\text{MClH}_{0,67}$; $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) лантаноидов с серой в присутствии NaCl (танталовая капсула, 850 °С, 7 дней) приводит к образованию бинарных сульфидов и третичных хлоридов с калием и натрием соответственно, с трехвалентными катионами (M^{3+}), в качестве основных продуктов. Оксидные примеси (например, MOCl) реагируют с образованием окисульфидов $\text{M}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ -типа ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) в небольших количествах, в виде похожих на бусины монокристаллов высокого качества ($\text{M}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, тетрагональной $I4_1/acd$ (№ 142), $Z = 8$; $\text{M} = \text{La}$: $a = 1536,51$ (4) пм, $c = 2037,85$ (9) пм, $R = R_w = 0,028$; $\text{M} = \text{Ce}$: $a = 1521,24$ (4) пм, $c = 2018,43$ (9) пм, $R = 0,014$, $R_w = 0,013$; $\text{M} = \text{Pr}$: $a = 1511,63$ (4) пм, $c = 2006,27$ (9) пм, $R = 0,028$, $R_w = 0,029$; $\text{M} = \text{Nd}$: $a = 1503,80$ (4) пм, $c = 1996,46$ (8) пм, $R = 0,015$, $R_w = 0,014$; $\text{M} = \text{Sm}$: $a = 1485,96$ (4) пм, $c = 1974,04$ (8) пм, $R = 0,016$, $R_w = 0,014$) [21].

В ряду соединений $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ сокращается протяженность твердого раствора $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$. На основе соединения $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ существование твердого раствора не обнаружено.

Соединения $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ могут быть получены из навесок соединений систем Ln_2S_3 - Ln_2O_3 , Ln_2S_3 - $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.



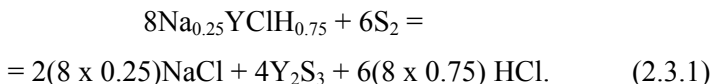
Тщательно перетертые навески исходных веществ спекаются либо сплавляются. Прессование образцов в таблетки сокращает время отжига шихты до достижения однофазного состояния.

Образец состава $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, закристаллизованный из расплава, являлся однофазным и имел характерную для соединения дифрактограмму. Образцы соединений $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получены в однофазном состоянии при спекании шихты при температурах 1350-1500 °С. Образец соединения $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получен в процессе отжига шихты при температуре 1000 °С.

2.3. Синтез соединений Ln_2OS_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) и физико-химические свойства соединения Y_2OS_2

Соединение Y_2OS_2 ($2\text{Y}_2\text{S}_3 + 1\text{Y}_2\text{O}_3$) имеет моноклинную сингонию $P2_1/c$, $a = 0,8255$ нм, $b = 0,6885$ нм, $c = 0,6853$ нм, $\beta = 99,63^\circ$, $z = 4$ [27]. В [27] сказано: «бледно-желтый монокристалл Y_2OS_2 кирпичной формы получен как побочный продукт в реакции окисления серой соединения $\text{YClH}_{0.67}$ (или $\text{Na}_{0.25}\text{YClH}_{0.75}$) в танталовой ампуле при 1123 К в течение 7 дней, когда начинали использоваться кислородно-загрязненные хлориды (например, YOCl)».

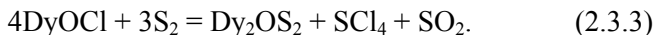
Реакции, протекающие между прекурсорами, отражают следующие уравнения:



По реакции 2.3.2 получены практически все известные соединения Ln_2OS_2 [23-28].

Соединение Dy_2OS_2 получено в тех же условиях. Окисление DyCl_2 с серой в присутствии NaCl (танталовая капсула, 800 °С, 7 дней) приводит к образованию монокристаллического Dy_2S_3

U₂S₃-типа в качестве основного продукта. Оксидные примеси DyOCl реагируют с серой с образованием Dy₂OS₂ (2.3.3).



Образцы соединения Y₂OS₂ (1Y₂S₃:1Y₂O₂S) получены из прекурсоров — химических соединений, образующих систему Y₂S₃-Y₂O₂S.

Навески прекурсоров, взятые в соотношении 1Y₂S₃:1Y₂O₂S, перетерты и нагреты в графитовом тигле в атмосфере аргона до расплава. До необходимой температуры тигель нагревали индукционным воздействием в генераторе токов высокой частоты. Образец дважды переведен в расплав. Каждый раз выдержан в расплаве 1 мин. и закристаллизован в режиме плавного понижения мощности, подаваемой на индуктор (скорость охлаждения — 20-30 °C/мин.).

Фазовый и зеренный составы литого образца позволяют сделать заключение об инконгруэнтном плавлении соединения Y₂OS₂. На микроструктуре образца присутствуют первичные зерна фазы Y₂O₂S и эвтектика, образованная фазами Y₂S₃ и Y₂OS₂. Состав эвтектики, 0,58Y₂S₃ + 0,42Y₂OS₂ (21 мол. % Y₂O₂S), установлен методами микроструктурного анализа и дифференциальной сканирующей микроскопии.

Содержание в образцах фазы Y₂OS₂ определяется температурными режимами охлаждения образца и составляет около 25-35 мол. % Y₂OS₂. В процессе отжига при 800 °C в течение 3000 ч выход фазы Y₂OS₂ увеличивается не более чем на 10-15%.

Содержание фазы Y₂OS₂ в образцах, соответствующее теоретическому выходу, наблюдается для составов 0-14.5 мол. Y₂O₃, в которых фаза Y₂OS₂ кристаллизуется непосредственно из расплава, а не образуется в результате химической реакции.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии зафиксирован пик плавления соединения Y₂OS₂ для образцов, содержащих от 14.5 до 33.3 мол. % Y₂O₃. Температура инконгруэнтного плавления фазы Y₂OS₂ равняется 1775 ± 7 К. Составлена схема инконгруэнтного плавления соединения.



Оксидисульфиды Ln_2OS_2 синтезированы при высоком давлении из определенных специфических прекурсоров в качестве метастабильных соединений. Длительное нагревание в эвакуированных и запаянных кварцевых ампулах (при $1000\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к их разложению на фазы Ln_2S_3 и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [28].

Монокристаллы Tm_2OS_2 были получены по следующей последовательности операций. В заполненном аргоном стерильном боксе смешивали равные части Tm_2S_3 и TmI_3 , прессовали порошок и сразу же вводили образец в камеру высокого давления. Через 30 мин. при 10 Кбар и $1600\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется смесь желтых игл ($\text{Tm}_2\text{S}_3\text{-II}$) и бесцветных моноклинных призм (Tm_2OS_2). Появление Tm_2OS_2 произошло из-за присутствия H_2O в самом образце. В последнем не обнаружено $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$ вообще или только незначительное количество. В полученном образце легко растворить нежелательную примесь Tm_2S_3 в разбавленной соляной кислоте и сохранить чистые монокристаллы Tm_2OS_2 . Кристаллы могут быть проверены оптически и отделены от $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$ (бесцветные шестиугольники), если таковые имеются [28].

Аналогичным образом выращены монокристаллы Er_2OS_2 и Yb_2OS_2 [28].

2.4. Синтез оксисульфидов редкоземельных элементов в реакциях органических прекурсоров

Термодинамическая устойчивость соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ определяет их образование в реакциях получения сульфидов редкоземельных элементов из органических прекурсоров редкоземельных элементов.

Методы получения оксисульфидов РЗЭ с использованием органических прекурсоров имеют следующие отличительные особенности: низкие температуры проведения реакций ($25\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$), возможность использования органических соединений различных классов, доступность технического оборудования. В состав соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ сера может войти либо из состава органических со-

единений, либо при воздействии на органические соединения элементарной серой или сероводородом.

Синтезы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ с использованием органических прекурсоров создают возможности получения соединения в рентгеноаморфном состоянии [29, 30].

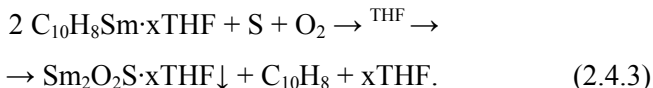
В [34] химический синтез оксисульфидов самария осуществлен термолизом дитиокарбаматных прекурсоров при резком осаждении синтезированного материала, и последующей термической обработкой образцов при различных температурах (250, 500 и 900 °C) и атмосферных условиях (азот и воздух). Температура 900 °C и атмосфера азота представляют оптимальные условия обработки в числе параметров процесса для получения однофазного образца состава $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$.

В [31-33] дитиокарбаматы самария получены в формах $\text{dte}_3\text{Sm}(\text{bipy})$, $\text{dte}_3\text{Sm}(\text{phen})$, dte_3Sm . Вещества растворяли в пиридине и термически разлагали на ситаловой подложке при 450-570 K. Получены поликристаллические пленки, содержащие фазы SmS , $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$.

Моносульфид самария SmS получен взаимодействием нафталена с серой [29]. Синтез проводили в фазе тетрагидрофурана (THF) по следующей схеме (2.4.1, 2.4.2):



Если при проведении реакции (2.4.2) в реактор вместе с серой подается кислород, происходит образование диоксисульфида самария.



После отгонки THF в вакууме получен порошок соединения $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$.

2.5. Структурная химия оксисульфидов редкоземельных элементов

Диоксисульфиды редкоземельных элементов

$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ изоструктурны по всему ряду и кристаллизуются в тригональной сингонии, обычно представляемой в гексагональном аспекте (*пр. гр. $P3m1$*) [35]. В структуре катионы занимают позиции $(1/3 \ 2/3 \ x)$, в $4d$ -узлах с симметрией C_{3v} . Анионы S^{2-} и O^{2-} находятся в позициях $(0 \ 0 \ 0)$ и $(1/3 \ 2/3 \ y)$ соответственно, что отвечает расположению узлов $2b$ и $4d$. Координационную сферу иона лантанида составляют три иона серы и четыре иона кислорода. Таким образом, координационное число иона лантаноида равно семи [36].

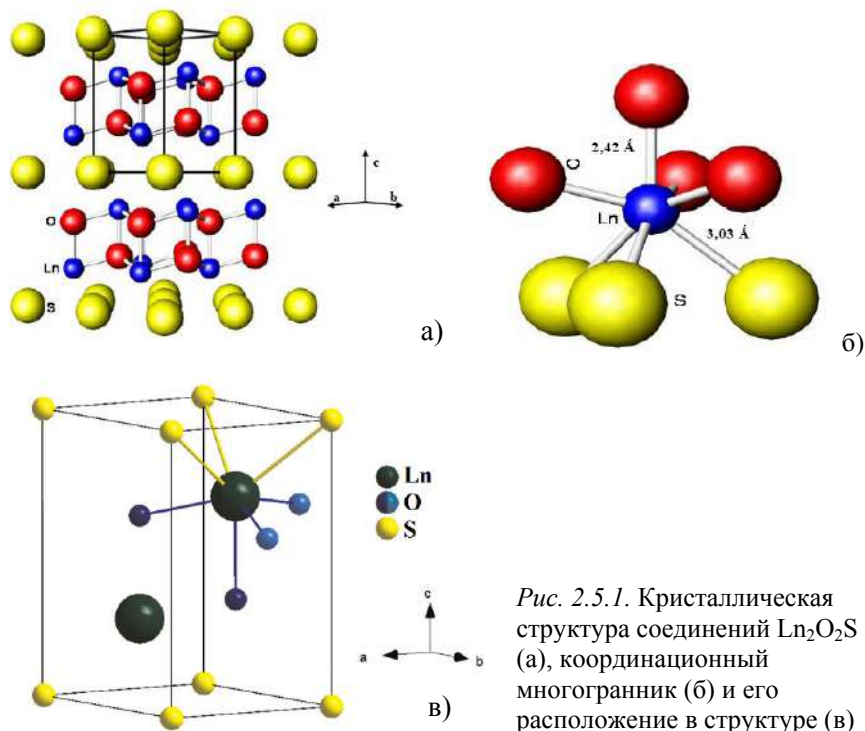


Рис. 2.5.1. Кристаллическая структура соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (а), координационный многогранник (б) и его расположение в структуре (в)

В кристаллической структуре $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ также имеется полость (междоузлие), центр которой находится в центре симметрии D_{3d} с координатами $00\frac{1}{2}$. Для оксисульфида лантана радиус этой полости равен $1,26 \text{ \AA}$. Эти междоузлия имеют в ближайшем окружении шесть атомов кислорода, образующих искаженный октаэдр (рис. 2.5.2) [37].

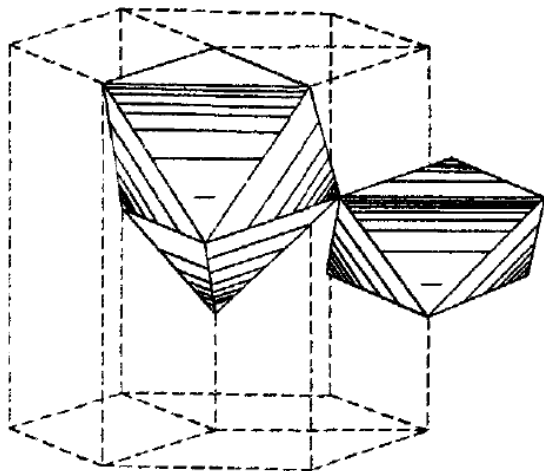


Рис. 2.5.2. Координационные полиэдры ионов лантана в регулярном узле и междоузлии решетки $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

Отличительной особенностью оксисульфидов лантанидов, как соединений, состав которых отражает общая формула $(\text{LnO})_2\text{X}$, является наличие в структуре комплексного иона $(\text{LnO})_2^{2+}$ (впервые введенного в рассмотрение Г. Каро). Тетраэдрическое строение этого иона обусловлено sp^3 -гибридизацией атома кислорода, находящегося в центре, тогда как атомы лантанидов располагаются в вершинах тетраэдра. Тетраэдры $(\text{Ln}_4\text{O})_n$, соединяясь между собой, образуют тригональный слой (рис. 2.5.3) [1, 37].

Тригональные слои образуют сети чередующихся направленно уложенных катионов с чередованием межплоскостных расстояний d_1 - d_2 - d_1 - d_2 ..., где $d_1 + d_2 = c$ (рис. 2.5.4) [36].

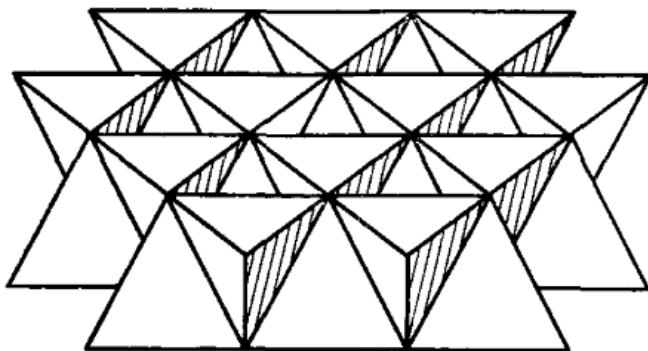


Рис. 2.5.3. Тригональное построение слоя $(\text{LnO})_n^{n+}$

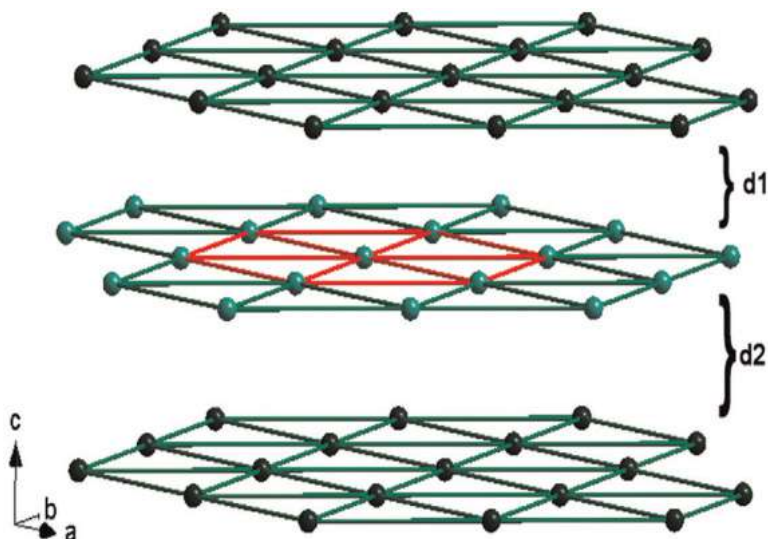


Рис. 2.5.4. Плоские треугольные слои в структуре $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$

Параметры элементарных ячеек закономерно уменьшаются при движении по ряду РЗЭ (табл. 2.5.1).

Кристаллохимические параметры оксисульфидов Ln₂O₂S [38]

Оксисульфид	Параметры элементарной ячейки			
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å ³
La ₂ O ₂ S	4,0529 (2)	6,9430 (5)	1,713	98,76
Pr ₂ O ₂ S	3,9715 (8)	6,824 (2)	1,718	93,21
Nd ₂ O ₂ S	3,9481 (2)	6,7934 (3)	1,721	91,70
	3,9465 (2)	6,7873 (5)	1,7198	91,55
Sm ₂ O ₂ S	3,8932 (7)	6,713 (2)	1,7243	88,12
Eu ₂ O ₂ S	3,8750 (3)	6,6901 (2)	1,726	86,99
	3,8720 (7)	6,687 (2)	1,727	86,33
Gd ₂ O ₂ S	3,8582 (3)	6,6704 (6)	1,729	85,99
	3,8522 (8)	6,6643 (1)	1,730	85,65
Tb ₂ O ₂ S	3,822 (2)	6,625 (3)	1,733	83,81
Dy ₂ O ₂ S	3,8019 (9)	6,591 (2)	1,7336	82,50
Ho ₂ O ₂ S	3,782 (1)	6,572 (2)	1,738	81,41
Er ₂ O ₂ S	3,8750 (3)	6,6901 (2)	1,726	86,99
	3,8720 (7)	6,687 (2)	1,727	86,33
Tm ₂ O ₂ S	3,7424 (8)	6,521 (1)	1,7425	79,10
Yb ₂ O ₂ S	3,7275 (5)	6,5047 (4)	1,745	78,37
	3,7248 (3)	6,503 (2)	1,746	78,14
Lu ₂ O ₂ S	3,7071 (3)	6,4918 (5)	1,751	77,26
	3,7082 (7)	6,486	1,749	77,24
Y ₂ O ₂ S	3,784	6,566	1,735	81,42
	3,7895	6,5795	1,736	81,82
	3,7848 (2)	6,5881 (4)	1,7408	81,72

Окисульфиды $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии, *пр. гр. 14/acd*. Их кристаллическая структура построена из изолированных O^{2-} -центрированных тетраэдрах $[\text{OLn}_4]^{10+}$, которые окружены лантанид-сульфидными многогранниками согласно формуле $[\text{OLn}_4]\text{S}_7\text{Ln}_6\text{S}_7$ (рис. 2.5.5, табл. 2.5.2) [21, 22].

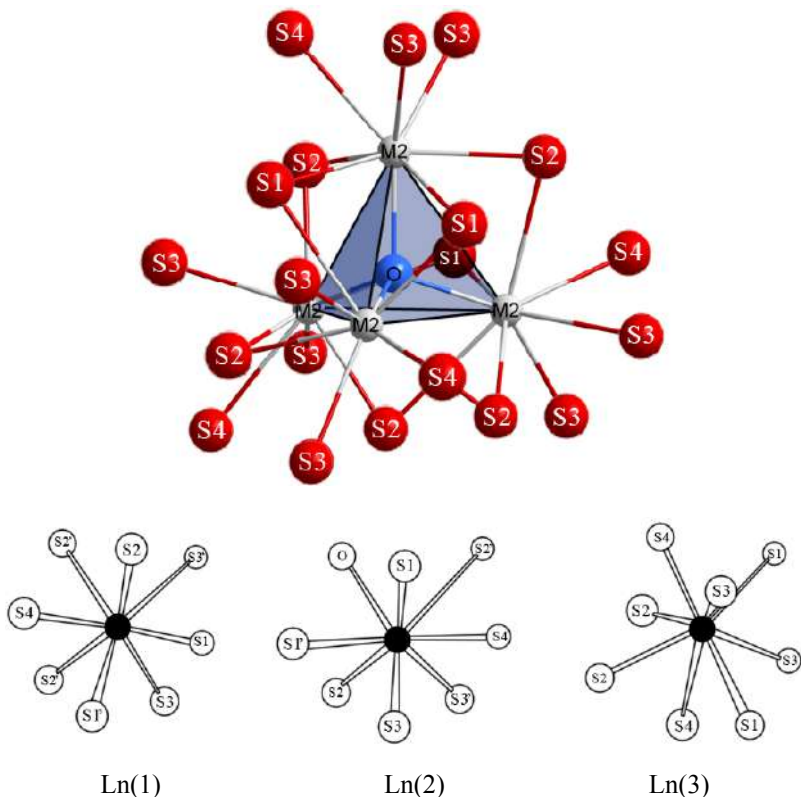


Рис. 2.5.5. Кристаллическая структура соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ [21]

В структуре содержатся три кристаллографически независимых катиона Ln^{3+} с координационным числом восемь, имеющих различное окружение. Катион Ln(1) окружен семью плюс одним анионом S^{2-} , катион Ln(2) — шестью плюс одним S^{2-} и одним O^{2-} ,

координационная сфера обоих катионов представляет собой двушапочную тригональную призму. В отличие от них, катион $\text{Ln}(3)$ окружен восемью приблизительно равноудаленными анионами S^{2-} , и его координационный полиэдр представляет собой тригональный додекаэдр. Четыре различных аниона S^{2-} (координационные числа от четырех плюс один до шести) обеспечивают необходимую связь изолированных тетраэдров $[\text{O}(\text{Ln}(2))_4]$ с их сульфидом металла в окружении [21].

Таблица 2.5.2

Кристаллохимические параметры оксисульфидов $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ [21]

Соединение	Параметры элементарной ячейки			
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.372	20.390	1.326	362.70
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.207	20.177	1.327	351.25
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.116	20.064	1.327	345.11
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15.042	19.971	1.328	340.14
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	14.863	19.746	1.3285	328.37

Оксидисульфиды Ln_2OS_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) кристаллизуются в моноклинной сингонии, *пр. гр.* $P2_1/c$, СТ Tb_2OS_2 . В структуре имеются два кристаллографически различных семиокоординированных катиона Ln^{3+} . Окружение катиона $\text{Ln}(1)$ представляет собой искаженную одношапочную тригональную призму $[(\text{Ln}(1))\text{O}_3(\text{S}(1))_{2+1}(\text{S}(2))]$. Окружение второго катиона, $\text{Ln}(2)$, состоит из одного аниона O^{2-} и шести анионов S^{2-} . Шапка образована атомом кислорода, лежащим над плоскостью атомов ($\text{S}1$, $\text{S}1$, $\text{S}2$, $\text{S}2$). Координационная сфера атома кислорода состоит из четырех атомов Ln , образующих тетраэдр $[\text{OLn}_4]^{10+}$. Два тетраэдра $[\text{O}(\text{Ln}1)_3(\text{Ln}2)]^{10+}$, соединяясь вершинными атомами $\text{Ln}(1)$, образуют катионные димеры $[\text{O}_2\text{Ln}_6]^{14+}$, окруженные шестнадцатью анионами S^{2-} и шестью анионами O^{2-} . Также в структуре имеются два кристаллографически различных аниона S^{2-} , представляющих собой искаженные тригональные пирамиды, в вершинах которых расположены атомы Ln (рис. 2.5.6) [21-27].

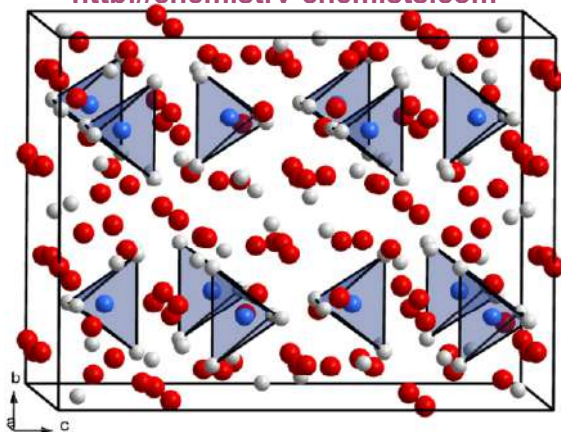


Рис. 2.5.6. Распределение изолированных тетраэдров $[\text{O}(\text{Ln}_2)_4]$ (4^- симметрия) в пределах элементарной ячейки $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (белые круги: Ln; синие круги: O; красные круги: S) [21]

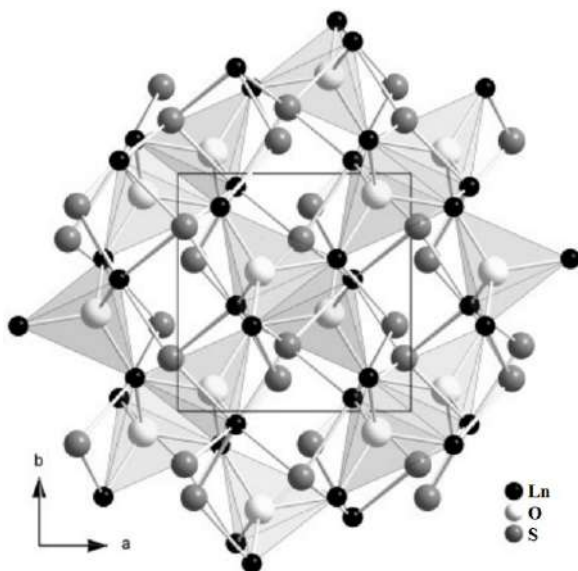


Рис. 2.5.7. Кристаллическая структура соединений Ln_2OS_2 [24]

Кристаллохимические параметры оксисульфидов Ln_2OS_2

Соединение	Параметры элементарной ячейки				источник
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	
Sm_2OS_2	8.405	7.062	6.977	99.29	[23]
Gd_2OS_2	8.337	6.987	6.923	99.46	[24]
Tb_2OS_2	8.294	6.949	6.891	99.54	[25]
Dy_2OS_2	8.249	6.909	6.862	99.68	[26]
Y_2OS_2	8.255	6.885	6.853	99.62	[27]
Er_2OS_2	8.192	6.832	6.805	99.63	[28]
Tm_2OS_2	8.156	6.796	6.774	99.84	[28]
Yb_2OS_2	8.118	6.762	6.740	99.92	[28]

Соединение Dy_2OS_2 может образовывать монокристаллы двух различных типов. Первый тип (I) представляет собой почти бесцветные игольчатые кристаллы, имеющие ромбическую сингонию, *пр. гр. Pnma*, $a = 1542,71$ (9); $b = 380,07$ (2); $c = 674,49$ (3) пм; $V_m = 59,540$ (6) $\text{см}^3/\text{моль}$, $Z = 4$, $R = 0,023$; $R_w = 0,021$. Второй тип — это бледно-желтые ограненные призмы моноклинной сингонии, *пр. гр. P21/c*, $a = 825,09$ (6); $b = 691,06$ (5); $c = 686,25$ (5) пм; $\beta = 99,612$ (7) $^\circ$; $V_m = 58,082$ (7) $\text{см}^3/\text{моль}$, $Z = 4$, $R = 0,026$; $R_w = 0,025$). Поскольку рентгеновская плотность кристаллов типа I на 2,5% ниже таковой для кристаллов типа II ($D_x = 6,80$ г/см³ для I, в сравнении с $D_x = 6,97$ г/см³ для II), ромбические кристаллы Dy_2OS_2 типа I следует рассматривать как тип «окружающего давления». Обе кристаллические структуры построены из O^{2-} -центрических тетраэдров $[\text{O}(\text{Dy})_4]^{10+}$. В структуре типа I, тетраэдры соединены через два общих ребра, с образованием зигзагообразной цепи $^1_\infty[\text{O}(\text{Dy}1)_{3/3}(\text{Dy}2)_{1/1}]^{4+}$, а в случае структуры типа II — реберно связаны в димеры, которые соединены через два угла, формируя гофрированные слои $^2_\infty[\text{O}(\text{Dy}1)_{3/3}(\text{Dy}2)_{1/1}]^{4+}$ в Dy_2OS_2 -II. Для нейтральности заряда в трехмерной структуре соединения присутствуют через два кристаллографически различных аниона S^{2-} ,

которые окружены пятью катионами Dy^{3+} , образующими тетрагональную пирамиду с $K.C. = 5$ в обоих случаях. Соединение Dy_2OS_2 типа I содержит два кристаллографически различных иона лантаноида: $Dy(1)$ в восьмикратной (три аниона O^{2-} и пять анионов S^{2-} , двушапочная тригональная призма) и $Dy(2)$ в шестикратной анионной координации (один анион O^{2-} и пять анионов S^{2-} , октаэдр). В форме II оба атома Dy^{3+} окружены семью анионами ($Dy(1)$ — тремя O^{2-} и четырьмя S^{2-} ; $Dy(2)$ — одним O^{2-} и шестью S^{2-}) и представляют собой одношапочные тригональные призмы [26].

Список литературы

1. Супоницкий, Ю. Л. Оксосульфиды редкоземельных элементов / Ю. Л. Супоницкий, Г. М. Кузьмичева, А. А. Елисеев // Успехи химии. — 1988. — Т. LVII, вып. 3. — С. 367-383.
2. Супоницкий, Ю. Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI группы: дис. ... д-ра хим. наук / Ю. Л. Супоницкий. — М., 2002. — 248 с.
3. Супоницкий, Ю. Л. Химия редкоземельных элементов: учеб. пособие / Ю. Л. Супоницкий. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 108 с.
4. Сальникова, Е. И. Кинетика образований фаз при обработке $La_2(SO_4)_3$, $La_2O_2SO_4$ в потоке водорода / Е. И. Сальникова, Д. И. Калиев, П. О. Андреев // Журн. физ. химии. — 2011. — Т. 85, № 12. — С. 2121-2125.
5. Хритохин, Н. А. Восстановление сульфатов переходных металлов водородом / Н. А. Хритохин, О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков // Журн. неорг. химии. — 1995. — Т. 40, № 12. — С. 1958-1960.
6. Андреев, О. В. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов $3d$, $4f$ -элементов: учеб. пособие / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на, В. О. Андреев, А. В. Елышев, О. Ю. Митрошин. — Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2014. — 512 с.
7. Андреев, О. В. Фазовые равновесия в системах сульфидов $3d$, $4f$ -элементов: коллективная монография / О. В. Андреев, В. Г. Бамбу́ров, Л. Н. Мони́на, И. А. Разумкова, А. В. Русейкина, О. Ю. Митрошин, В. О. Андреев. — Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. — 312 с.

8. Бамбуров, В. Г. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов / В. Г. Бамбуров, О. В. Андреев // Журн. неорг. химии. — 2002. — Т. 47, № 4. — С. 676-683.
9. Андреев, О. В. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений $ALnBS_3$ ($A = Sr, Eu$; $Ln = La-Lu$; $B = Cu, Ag$): монография / О. В. Андреев, А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, В. Г. Бамбуров. — Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. — 192 с.
10. Sokolov, V. V. Optical materials containing rare earth Ln_2S_3 sulfides / V. V. Sokolov, A. A. Karamzin, L. N. Trushnikova, M. V. Savelyeva // Journal of alloys and compounds. — 1995. — V. 225. — P. 567-570.
11. Сургутский, В. П. Изучение кинетики и механизма восстановления сульфатов редкоземельных элементов окисью углерода / В. П. Сургутский, В. В. Серебренников // Журн. неорг. химии. — 1966. — Т. XI, вып. 1. — С. 1-9.
12. Лаптев, В. И. Синтез и термохимическое исследование оксисульфидов некоторых редкоземельных элементов: автореф. дис ... канд. хим. наук / В. И. Лаптев. — М., 1980. — 20 с.
13. Комиссарова, Л. Н. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы / Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий [и др.]. — М.: Наука, 1986. — 366 с.
14. Михитарьян, Б. В. Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов $Gd_2O_2S-Tb_2O_2S$ и $Y_2O_2S-Tb_2O_2S$: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Б. В. Михитарьян. — Ставрополь, 2007. — 171 с.
15. Besancon, P. Teneur en Oxygene et formule exacte d'une famille de composés habituellement Appeles "variete β " on "phase complexe" des sulfures des terres rares / P. Besancon // J. of Solid State Chem. — 1973. — V. 7. — P. 232-240.
16. Социн, Н. П., Амирян, А. М. Способ получения катодолюминофора на основе оксисульфида иттрия. Описание изобретения к авторскому свидетельству № 283463. 06.X.1970. Бюл. № 31.
17. Андреев, П. О. Фазовые диаграммы систем $Ln_2S_3-Ln_2O_3$ ($Ln = Gd, Dy$) / П. О. Андреев, П. П. Федоров // Журн. неорг. химии. — 2013. — Т. 58, № 6. — С. 1188-1193.
18. Андреев, О. В. Материаловедение: учеб. пособие / О. В. Андреев, А. А. Вакулин, К. В. Киселева. — Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2013. — 632 с.
19. Andreev, O. V. Chemistry and Technology of Samarium Monosulfide / O. V. Andreev, V. V. Ivanov, A. V. Gorshkov, P. V. Miodushevskiy, P. O. Andreev // Eurasian Chemico-Technological Journal. — 2016. — V. 1 — P. 55-65.

20. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. — Л.: Химия, 1976. — Т. 3. — С. 51-53.
21. Schleid, T. $M_{10}S_{14}O$ -type oxysulphides ($M = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) as an "oxygen trap" in oxidation reactions of reduced lanthanide chlorides with sulphur / T. Schleid, F. Lissner // *Journal of the Less Common Metals*. — 1991. — V. 175, № 2. — P. 309-319.
22. Ikeue, K. Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide-based oxysulfides / K. Ikeue [et al.] // *Topics in Catalysis*. — 2008. — V. 47, № 3-4. — P. 175-180.
23. Lissner, F. Über Sulfide und Oxidsulfide des Samariums / F. Lissner, T. Schleid // *Z. Naturforsch.* — 1992. — V. 47. — P. 1614-1620.
24. Wontcheu, J. Crystal structure of digadolinium (III) oxide disulfide, Gd_2OS_2 / J. Wontcheu, T. Schleid // *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*. — 2003. — V. 218, № 3. — P. 285-286.
25. Schleid, T. A new oxysulfide of terbium: Tb_2OS_2 / T. Schleid // *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. — 1991. — V. 28. — P. 557-562.
26. Schleid, T. Zwei Formen von Dy_2OS_2 / T. Schleid // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1991. — V. 602, № 1. — P. 39-47.
27. Schleid, T. Crystal structures of $D-Y_2S_3$ and Y_2OS_2 / T. Schleid // *European journal of solid state and inorganic chemistry*. — 1992. — V. 29, № 6. — P. 1015-1028.
28. Range, K. J. Rare earth sulphide oxides Ln_2S_2O ($Ln \equiv Er, Tm, Yb$): High pressure synthesis and crystal structure / K. J. Range, K. G. Lange, A. Gietl // *Journal of the Less Common Metals*. — 1990. — V. 158, № 1. — P. 137-145.
29. Андреев, О. В. Получение моносulfида самария через нафталиенид самария / О. В. Андреев, М. Н. Бочкарев, Н. М. Володин, Т. В. Некрасова, А. В. Протченко // *Известия Академии наук*. — 1993. — № 8. — С. 1361-1362.
30. Андреев, О. В. Получение сульфидов самария (II) взаимодействием бис[бис(триметилсилил)амид]самария(II) с сероводородом / О. В. Андреев, М. Н. Бочкарев, Т. В. Некрасова, А. В. Протченко // *Известия Академии наук*. — 1995. — Т. 44, № 2. — С. 241-243.
31. Regulacio M. D., Tomson N., Stoll S. L. Dithiocarbamate precursors for rare earth sulfides // *Chemistry of materials*. — 2005. — V. 17, № 12. — С. 3114-3121.
32. Signore, M. A., Taurino, A., Catalano, M., Bellini, E., Di Girolamo G., Laera, A. M., Quaranta, F., Vasanelli, L., Siciliano P. Morphological and

- structural characteration of Sm-O-S compounds prepared by thermolysis of dithiocarbamate precursors // *Thin Solid Films.* — 2014. — V. 556. — P. 241-246.
33. Volodin, M. Semiconductor Physics / M. Volodin, L. V. Zavyalova, A. I. Kirillov, S. V. Svechnikov, I. V. Prokopenko, A. V. Khanova // *Quantum Electronics & Optoelectronics* — 1999. — V. 2, № 2. — P. 78-83.
34. Домрачев, Г. А. Дитиокарбаматы самария как исходные соединения для получения пленок SmS / Г. А. Домрачев, Л. В. Завьялова, Г. С. Свечников, О. Н. Суворова, А. В. Ханова, Е. А. Щупак, Л. А. Ярош // *Журн. общей химии.* — 2003. — Т. 73, № 4. — С. 593-599.
35. Pauwels, D. Structural features of new rare earth-based mixed anions (O, S, F) compounds: relationships between optical absorption and rare earth environment / D. Pauwels [et al.] // *Solid state sciences.* — 2002. — V. 4, № 11. — P. 1471-1479.
36. Biondo, V. Geometric magnetic frustration in RE₂O₂S oxysulfides (RE = Sm, Eu and Gd) / V. Biondo [et al.] // *Materials Research Bulletin.* — 2014. — V. 54. — P. 41-47.
37. Кузьмичева, Г. М. Теоретический расчет областей гомогенности твердых растворов оксисульфидов редкоземельных элементов / Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, А. А. Елисеев // *Журн. неорг. химии.* — 1987. — Т. 32, № 3. — С. 741-745.
38. Елисеев, А. А. О реализации закона простых, постоянных и кратных отношений в кристаллохимии халькогенидов редкоземельных элементов / А. А. Елисеев, Г. М. Кузьмичева // *Журн. неорг. химии.* — 1979. — Т. 24. — С. 3.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФАТОВ, ОКСОСУЛЬФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОДОРОДОМ, СЕРОВОДОРОДОМ

Изучено взаимодействие соединений $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом для всего ряда РЗЭ. Зафиксировано протекание химических реакций (3.1.1-3.10.5), изучена кинетика фазовых превращений, построены кинетические диаграммы в координатах T – τ , указана взаимосвязь кинетических диаграмм с размерами частиц шихты, предложен механизм образования фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в реакциях сульфатов РЗЭ с водородом. Определены общие закономерности изменения фазовых составов продуктов взаимодействия в ряду РЗЭ. Изучены спектры апконверсионной люминесценции твердых растворов оксисульфидов $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$.

3.1. Уравнения химических реакций, протекающих при взаимодействии оксосульфатов, сульфатов редкоземельных элементов с водородом при 500-900 °С

Фазовый состав продуктов взаимодействия сульфатов РЗЭ с водородом определяется следующими основными факторами:

- температурой проведения реакции (параграфы 3.2; 3.4);
- временем проведения реакции (параграфы 3.2; 3.4; 3.5);
- степенью окисления редкоземельного элемента в исходных соединениях и продуктах реакции.

Редкоземельные элементы, в виду их электронного строения, проявляют степени окисления от +2 до +4. Элементы La ($4f^0 5d^1 6s^2$),

Pr ($4f^3 6s^2$), Nd ($4f^4 6s^2$), Gd ($4f^7 5d^1 6s^2$), Dy ($4f^{10} 5s^2$), Y ($4d^1 5s^2$), Ho ($4f^{11} 6s^2$), Er ($4f^{12} 6s^2$), Lu ($4f^{14} 5d^1 6s^2$) проявляют в соединениях постоянную степень окисления, равную +3. Сульфаты, оксосульфаты перечисленных РЗЭ в реакциях с водородом образуют соединения составов для степени окисления лантанидов +3 (рис. 3.1.1).

Составлена общая схема взаимодействия сульфатов РЗЭ с водородом (рис. 3.1.1). В реакциях 3.1.1, 3.1.3-3.1.5 продуктом восстановления сульфат-иона SO_4^{2-} является элементарная сера, которая интенсивно выделяется при температурах протекания реакций 550-700 °С.

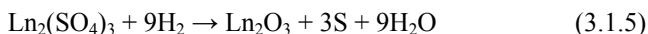
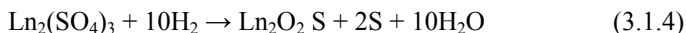
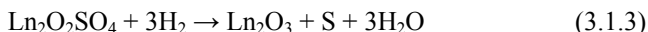
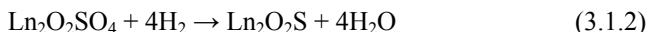
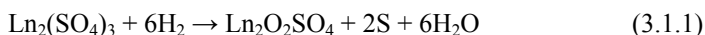
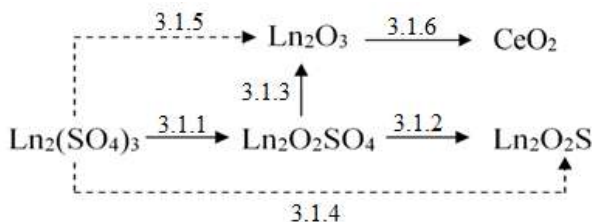


Рис. 3.1.1. Схема взаимодействия сульфатов РЗЭ, оксосульфатов РЗЭ с водородом и уравнения протекающих реакций

Сульфат церия $Ce_2(SO_4)_3$ реагирует с водородом подобно другим сульфатам трехвалентных РЗЭ.

В результате реакции 3.1.3 с наибольшей вероятностью образуется соединение Ce_2O_3 , зафиксировать которое не удалось. При контакте образца оксида церия с воздухом продукт резко, в течение

10-20 с, разогревается вплоть до красного свечения и превращается в соединение CeO_2 (3.1.6) [1].

Выход фаз в реакциях 3.1.1-3.1.5 определяется температурой проведения реакции, а также термодинамической устойчивостью исходных соединений РЗЭ и соединений, образующихся в реакциях (глава 2).

Проявление европием ($4f^7 5d^0 6s^2$) степеней окисления +2 и +3 определяет особенности протекания реакции взаимодействия сульфата европия (III) с водородом. Наряду с ионообменными протекают окислительно-восстановительные реакции с изменением степени окисления европия. В определенном интервале температур водород восстанавливает ион Eu^{3+} и образуется соединение EuSO_4 . В дальнейшем соединение окисляется серой, входящей в состав сульфат-иона до соединения $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ [1].

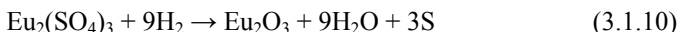
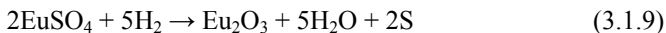
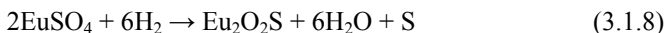
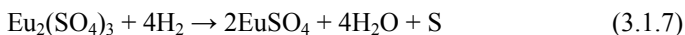
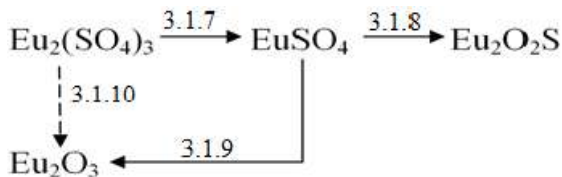


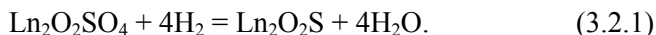
Рис. 3.1.2. Схема взаимодействия сульфата европия с водородом, уравнения протекающих реакций [1]

Элементы Sm ($4f^6 6s^2$), Tb ($4f^9 6s^2$), Tm ($4f^{13} 6s^2$), Yb ($4f^{14} 6s^2$), проявляющие в своих соединениях степени окисления (+2) и (+3), а также элемент Tb ($4f^9 6s^2$), (+3), (+4) в реакциях сульфатов, оксо-сульфатов РЗЭ с водородом проявляют постоянную степень окисления (+3) (рис. 3.1.1).

3.2. Кинетика протекания реакций

$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом

Гетерогенная реакция взаимодействия соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом с образованием фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ по принятой классификации относится к окислительно-восстановительным реакциям и отображается уравнением:



Методом РФА на всех этапах проведения реакции выявлено присутствие в образцах только фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, что определяет возможность применения уравнений формальной кинетики для реакции 3.2.1.

Прекурсоры $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) получены прокаливанием сульфатов РЗЭ на воздухе при 1000°C , в течение 5-6 ч, по методике [3]. По данным рентгенофазового анализа, образцы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ являются однофазными. Обработку $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в потоке водорода проводили при температурах 680, 750, 850 и 900°C , что, как показано в [4], приводит к получению однофазных образцов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. За один час через навеску $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ массой (0,2 экв.) проходило 0,6 эквивалентных объемов водорода. Содержание фаз в шихте на различных этапах ее обработки определяли методом РФА. Для каждой пары веществ в фазовом превращении $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) предварительно строился градуировочный график с использованием реперных прекурсоров. Полученные экспериментальные значения по выходу фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ при протекании реакций обозначены на рис. 3.2.1 маркером (+).

При полном протекании реакции 3.2.1 получены однофазные образцы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Эти соединения имеют значения параметров э. я., которые совпадают с литературными данными: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 4,0514 \text{ \AA}$, $c = 6,9440 \text{ \AA}$; $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 3,9778 \text{ \AA}$, $c = 6,8339 \text{ \AA}$; $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 3,9463 \text{ \AA}$, $c = 6,7904 \text{ \AA}$; $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 3,8938 \text{ \AA}$, $c = 6,7177 \text{ \AA}$ [5].

Построены зависимости степени превращения $\alpha(\tau)$ исходных веществ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в поликристаллический продукт $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, которые аппроксимированы эмпирическими уравнениями (рис. 3.2.1).

Использовались следующие модели [6]:

- кинетические:

– Аврами-Ерофеева: $\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n]$; (3.2.2)

- геометрические:

– сжимающейся поверхности: $\alpha = 1 - (1 - kt)^2$, (3.2.3)

– сжимающегося объема: $\alpha = 1 - (1 - kt)^3$, (3.2.4)

- трехмерной диффузии (модель Яндера):

$$\alpha = 1 - \left(1 - \sqrt{kt}\right)^3, \quad (3.2.5)$$

где α — степень превращения, k — константа скорости реакции, n — показатель степени реакции.

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 [7]:

$$S = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\alpha_{iexp} - \alpha_{imod})^2,$$

где α_{iexp} , α_{imod} — экспериментальные и модельные значения соответственно, m — количество экспериментальных точек.

Качество описания оценивалось критерием Фишера [7]: $F = \frac{S_0}{S}$,

где S_0 — общая дисперсия: $S_0 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\alpha_{iexp} - \langle \alpha_{iexp} \rangle)^2$, где

$\langle \alpha_{iexp} \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \alpha_{iexp}$ — среднее арифметическое значение экспери-

ментальных точек. Критерий Фишера (безразмерная величина) показывает, во сколько раз теоретическая модель описывает экспериментальные данные лучше, чем простое усреднение.

После нахождения констант скорости реакции k по уравнению Аррениуса [6]: $k = A_{exp} \left(-\frac{RE_a}{T} \right)$ по такой же методике определялась энергия активации E_a .

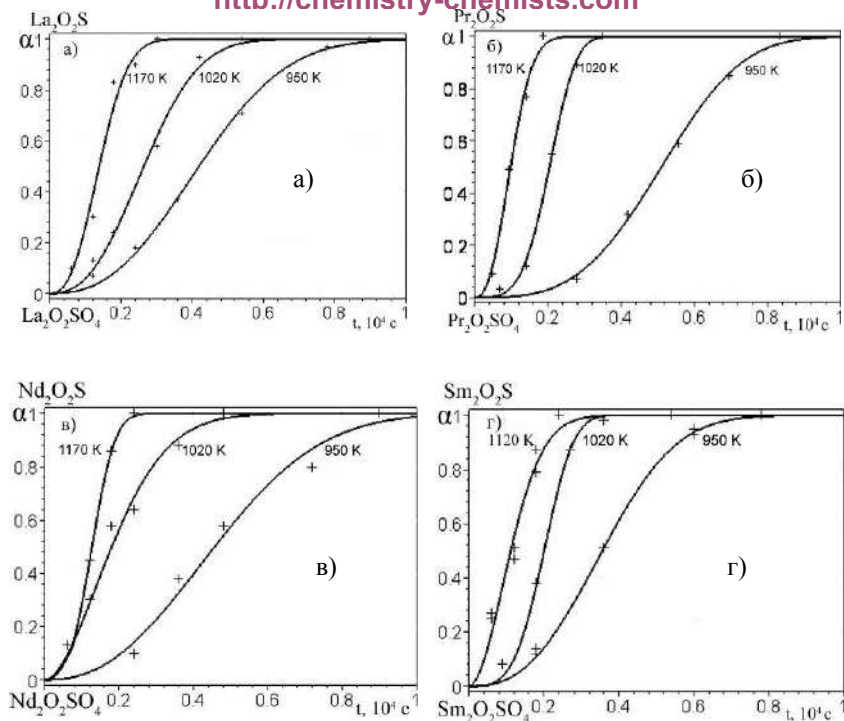


Рис. 3.2.1. Кинетические зависимости степени превращения α исходного соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ от времени τ при обработке в потоке водорода для Ln: а) La; б) Pr; в) Nd; г) Sm при 950, 1020, 1120 и 1170 K

Экспериментальные точки зависимости α от τ аппроксимированы выбранными кинетическими уравнениями (3.2.2-3.2.5). Для всех уравнений получены значения критерия Фишера (F), превышающие табличные пороговые значения [7], что позволяет сделать заключение об адекватности выбранных уравнений. При этом значения F для выбранных уравнений (3.2.2-3.2.5) имеют существенно отличающиеся величины (табл. 3.2.1). Численные значения критерия Фишера выбраны в качестве критерия корректности подбора кинетического уравнения.

Значения констант скорости реакции, вычисленных по уравнениям Авраами-Ерофеева (3.2.3), сжимающегося объема (3.2.4), сжимающейся поверхности (3.2.5), значения критерия Фишера

Фазовое превращение	T, K	Уравнение Авраами-Ерофеева (3.2.3)			Модель сжимающегося объема (3.2.4)			Модель сжимающейся поверхности (3.2.5)		
		n	k, сек ⁻¹ ·10 ⁻⁴	F	n	k, сек ⁻¹ ·10 ⁻⁴	F	n	k, сек ⁻¹ ·10 ⁻⁴	F
La ₂ O ₂ SO ₄ → La ₂ O ₂ S	950	4	2.09 ± 0.06	29	3	0.567 ± 0.018	9	2	0.789 ± 0.024	11
	1020	4	3.29 ± 0.16	30	3	0.885 ± 0.032	7	2	1.240 ± 0.040	8
	1170	4	6.39 ± 0.47	62	3	1.780 ± 0.090	8	2	2.440 ± 0.011	9
Pr ₂ O ₂ SO ₄ → Pr ₂ O ₂ S	950	4	1.36 ± 0.03	122	3	0.368 ± 0.010	5	2	0.518 ± 0.013	5
	1020	4	3.45 ± 0.13	659	3	0.926 ± 0.034	5	2	1.300 ± 0.040	5
	1170	4	7.09 ± 0.86	21	3	1.900 ± 0.090	10	2	2.640 ± 0.120	12
Nd ₂ O ₂ SO ₄ → Nd ₂ O ₂ S	950	4	2.08 ± 0.07	14	3	0.476 ± 0.014	5	2	0.671 ± 0.019	6
	1020	4	5.00 ± 0.49	6	3	1.210 ± 0.050	12	2	1.670 ± 0.070	14
	1170	4	7.16 ± 0.76	48	3	1.990 ± 0.100	9	2	2.760 ± 0.120	12
Sm ₂ O ₂ SO ₄ → Sm ₂ O ₂ S	950	4	2.56 ± 0.12	148	3	0.657 ± 0.021	15	2	0.914 ± 0.028	19
	1020	4	4.57 ± 0.28	495	3	1.240 ± 0.050	15	2	1.720 ± 0.070	17
	1120	4	7.45 ± 0.62	20	3	2.140 ± 0.100	38	2	2.930 ± 0.140	55

Наименьшие значения критерия Фишера $2 \leq F \leq 10$ получены при аппроксимации кинетических зависимостей уравнением Яндера (3.2.6). Предположено, что в фазовом превращении $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ отсутствует стадия диффузии через затрудняющий слой. Наибольшая сходимость имеется при обсчете эксперимента по уравнению Авраами-Ерофеева (3.2.3), которое рассмотрено в двух основных вариантах: для значений $n = 2, 3, 4$ и подбора значений n , которым соответствует максимальное значение критерия Фишера. Для $n = 2, 3, 4$ численные значения критерия Фишера (F) находятся в широком диапазоне значений, но во всех случаях числа F больше минимально допустимых. Наибольшая сходимость эксперимента и аппроксимирующей функции получена для дробных значений n .

При изменении n от 1,8 до 4,0, $37 \leq F \leq 1000$. Сделано предварительное заключение о том, что при протекании реакции (3.1.4) 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 (3.1.4) происходит как мгновенное образование зародышей ($\beta = 0$), так и продолжительное во времени ($\beta = 1$). Предположение согласуется с использованием моделей сжимающегося объема (3.2.4), сжимающейся поверхности (3.2.3), для которых значения F больше табличных значений и больше, чем значения F при аппроксимации по уравнению Яндера (3.2.5).

При использовании констант, вычисленных по уравнениям (3.2.2-3.2.5), определены значения энергий активации (табл. 3.2.2), которые для превращения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в пределах ошибки определений имеют сходящиеся значения. Разброс в значениях E_a для $\text{Ln} = \text{Sm}$ свидетельствует, вероятно, о недостаточной статистике исходного эксперимента. Вычисленные значения энергий активации меньше для реакции 3.2.2, чем для фазового превращения $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 78 кДж/моль; $84,6 \pm 2,7$ кДж/моль [8], что согласуется со стадийностью протекания фазовых превращений $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [3, 4, 8, 9].

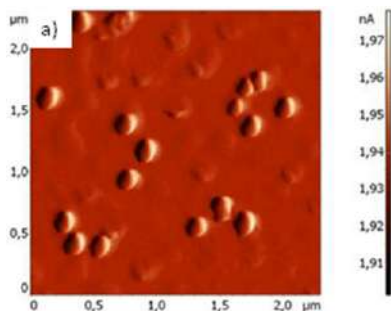
Таблица 3.2.2

**Значения энергий активации для реакций
 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)**

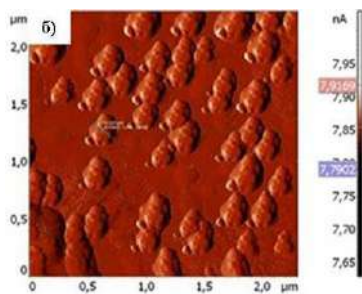
Фазовое превращение	Энергия активации E_a , Дж/моль, вычисленная по значениям константы скорости реакции с использованием		
	уравнения Аврамы-Ерофеева (3.2.3)	геометрических моделей	
		сжимающейся поверхности (3.2.4)	сжимающегося объема (3.2.5)
$\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	45100 ± 1500	46550 ± 1550	47500 ± 1560
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	54700 ± 2500	56710 ± 2430	57290 ± 2550
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	42950 ± 2950	46830 ± 1900	46840 ± 2200
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	40700 ± 1700	56620 ± 1750	57590 ± 1750

3.3. Возможный механизм образования кристаллов фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в реакции соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) с водородом

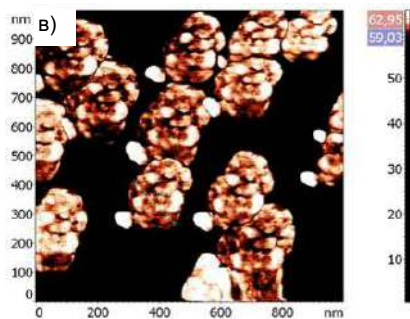
Предположения о характере появления зародышей фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и их рост до кристаллов фазы, высказанные при анализе кинетических уравнений, экспериментально проверены при изучении морфологии частиц фазового превращения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 3.3.1).



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. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$

Рис. 3.3.1. Топография поверхности частиц с этапов обработки исходного $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в потоке водорода при 1170 К; а) 10 мин.; 87 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ + 13 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$; б) 40 мин.; 10 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ + 90 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$; в) изображение контраста фаз $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$: светлые фазы — $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$; темные — $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Изображения получены на атомно-силовом зондовом микроскопе Ntegra Aura

Съемку частиц шихты проводили на атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura 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.

Исходное вещество $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и продукт реакции, соединение $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, не являются летучими веществами, следовательно, не изменяется количество атомов РЗЭ в образце. В процессе фазового превращения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, число атомов серы и кислорода на один атом РЗЭ уменьшается от 3,5 до 1,5. Исходя из параметров э. я. соединений $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и количества формульных единиц в элементарной ячейке, вычислен объем структуры, приходящейся на 100 (условно выбранное число) атомов РЗЭ. Фазовое превращение $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ приводит к уменьшению объема кристаллической структуры вещества на 21% (табл. 3.3.1).

Таблица 3.3.1

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. $a, b, c, \text{\AA}$	Сингония, число формул. ед. z в э. я.	V э. я.	Число атомов в э. я.	Число атомов лантаноидов в э. я.	Объем структуры на 100 атомов неодима, \AA^3	Уменьш. 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	$V = 232,26 \text{\AA}^3$	18 атом.	4	5806 (100%)	-
27-321 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$a = 3.946$ $c = 6.79$	гексагон. 1	$V = 91,56 \text{\AA}^3$	5 атом.	2	4578 (79%)	- 21%

Анализ изображений частиц (рис. 3.3.1), отобранных из шихты во время различных этапов превращения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, показывает, что в процессе превращения размеры частиц не умень-

шаются, а, наоборот, возрастают. Исходные частицы фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ имеют размеры: ширина — 100-180 нм, длина — 120-200 нм, высота — 50-60 нм. В процессе фазового превращения существенно изменяется характер поверхности частиц, они становятся рельефными, в частицах явно видны новые овальные образования. Размеры частиц шихты, в которых по данным РФА содержится 87 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, составляют в среднем: ширина — 150-250 нм, длина — 200-300 нм, высота — 80-120 нм.

При съемке на Ntegra Auga в частицах фиксируются два состояния фаз, которые отличаются частотами колебания иглы. Новые образования на частицах имеют явно выраженные направления роста кристаллов и преимущественно светлую окраску, в то время как исходные частицы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ отличаются более темной (рис. 3.3.1 в). Имеется полная корреляция между увеличением на снимке площади светлой фазы и увеличением содержания в шихте фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, по данным РФА.

Форма, характер расположения частиц светлой окраски, корреляция между данными по их площади с содержанием в шихте фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ позволяют заключить, что участки светлой окраски соответствуют фазе $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, а участки темной окраски — преимущественно фазе $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

Рассмотрим возможный путь образования кристаллов фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ являются нелетучими термостойкими веществами, поэтому маловероятен путь образования кристаллов $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ из газовой фазы. На поверхности исходных частиц (рис. 3.3.1 в) имеются в среднем от 7 до 20 явно выраженных овальных образований светлой окраски — фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Размеры образований составляют в среднем (30-80) x (40-75) нм и их следует рассматривать как наноразмерные. Наиболее вероятным является путь роста кристаллов соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ от места их зародышеобразования, с границы раздела фаз: $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (матричная структура) \rightarrow $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (растущие кристаллы). Образование поверхностных кристаллов приводит к увеличению размеров исходных частиц, а также рельефности их поверхности. Возникающие в процессе фазового превращения частицы фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ представляют собой уже микроагломераты и должны ха-

рактизоваться высокой внутренней пористостью ввиду расходования матричной фазы вещества $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ для формирования поверхностных кристаллов.

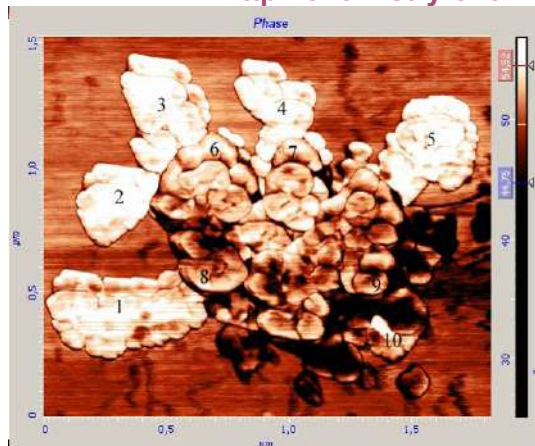
Рост кристаллов с границы раздела фаз не вызывает образования в частицах затрудняющего слоя, что коррелирует с невысокими значениями энергий активации реакции превращения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и низкими значениями критерия Фишера, при аппроксимации кинетических зависимостей уравнением Яндера.

Преимущественно овальная форма образующихся частиц фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ характеризуется $\lambda = 3$, при этом $\beta = 0$; 1, а значения показателя степени: $n = 3$ или 4. Именно для данных значений коэффициентов получены наиболее высокие показатели критерия Фишера при аппроксимации кинетических результатов по уравнению (3.2.1).

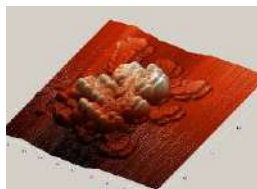
При использовании уравнения Аврами-Ерофеева наиболее корректно аппроксимируются кинетические результаты фазового превращения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Заложенные в уравнение возможные пути формирования частиц новой фазы коррелируют с данными по изменению морфологии частиц в рассматриваемом фазовом превращении [2].

Механизм роста частиц фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ с поверхности исходных частиц, о котром было высказано предположение, подтвержден на одном характерном примере.

Из партии образца фазового состава 90 мол.% $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ + 10 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ выделена единичная обособленная частица. По данным атомно-силовой зондовой микроскопии построена ее модель, на которой оксисульфидная и оксосульфатная фазы, входящие в ее состав, отличаются частотами колебания чувствительного элемента и на рисунке отображены цветом: светлая — зерна $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, более темные оттенки — $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Форма и размер зерен, обозначенных цифрами 1, 2, 3, 4, 5, позволяют интерпретировать их как зерна фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, выросшие от основания на поверхности исходной частицы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (рис. 3.3.2) [4].



а)



б)

Рис. 3.3.2. Частица фазового состава 90 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ + 10 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$: а) светлые кристаллы — зерна фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, темные — зерна фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$; б) объемно-смоделированная модель. Изображения получены на атомно-силовом зондовом микроскопе Ntegra Aura [4]

3.4. Кинетика взаимодействия $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом

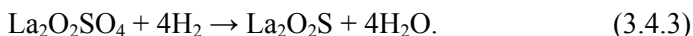
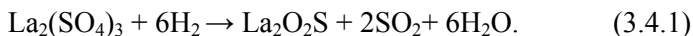
Использован сульфат лантана в виде кристаллогидрата $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании в температурном интервале 390-470 К теряет 6 молекул воды. Образующийся $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 6,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [10]. Последующая потеря молекул воды происходит при более высоких температурах.

Синтезированные кристаллогидраты $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дегидратировали отжигом при 1020 К в течение 2 ч. Масса навески $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет 10 г. Через навеску вещества проходил постоянный поток водорода, равный 7,2 л/ч, что соответствует прохождению 3 эквивалента водорода в час для реакции 3.4.1.

Реакции взаимодействия $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом проводили на установке, состоящей из печи и генератора водорода [8].

Кинетические зависимости функции превращения от времени обработаны с использованием уравнений Авраами-Ерофеева и сжимающего объема, расчет энергии активации произведен с помощью уравнения Аррениуса.

Фазовый состав проб образцов, взятых с различных этапов обработки сульфата лантана в потоке водорода, позволяет составить балансные уравнения реакций.



Доказательством протекания реакций 3.4.1 и 3.4.2 является образование при обработке $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ соединения $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, а затем его трансформация в оксисульфид лантана (рис. 3.4.1). Прямые доказательства протекания реакции (3.4.1) не установлены. Во всех обрабатываемых образцах методом РФА фиксируется сначала появление фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, а затем $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Не зафиксировано состояние системы, при котором в ней находились бы только соединения $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

В последовательности реакций (3.4.2) и (3.4.3) изменение содержания соединения $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ характерно для промежуточных продуктов и проходит через максимум. Во время обработки исходного $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 870 К содержание $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ возрастает до 83 мол. % при 1 ч обработки, а затем уменьшается до нуля при 6,6 ч обработки.

На дифрактограмме образца, обработанного при 870 К в потоке водорода, рефлексы фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ размыты, что свидетельствует о невысокой кристалличности структуры. Совокупность факторов определяет химическую активность фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, полученной в потоке водорода по реакции (3.4.2). При 770 К реакция образования $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ протекает заметно быстрее, чем реакция получения $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

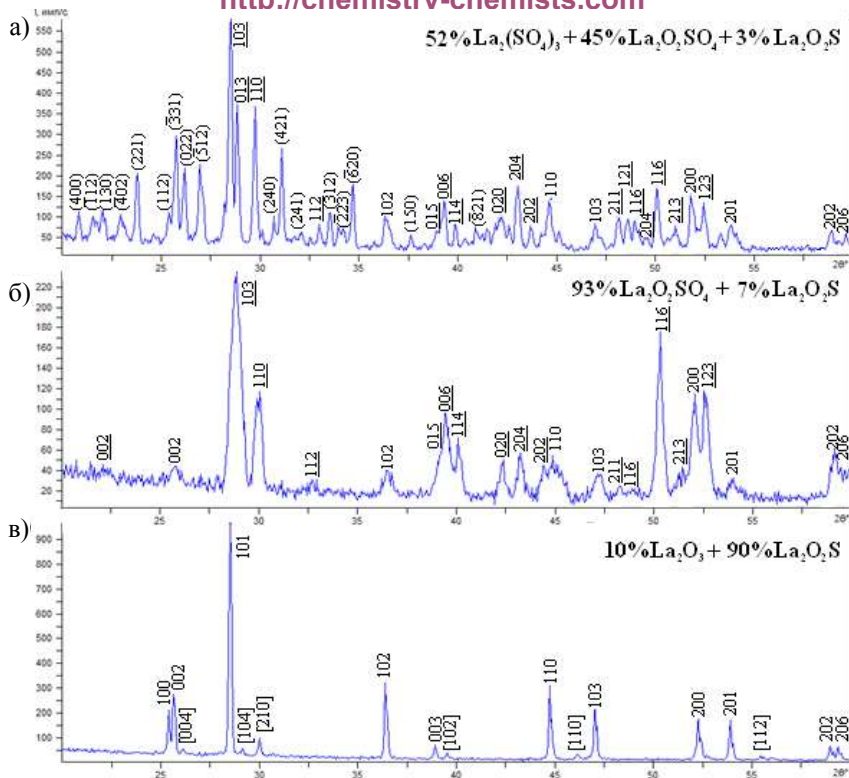


Рис. 3.4.1. Дифрактограммы проб образцов с этапов обработки в потоке водорода: а) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 870 К, 15 мин.;

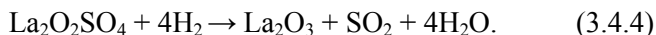
б) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при температуре 950 К, 20 мин.; в) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 1370 К, 60 мин. Обозначения индексов Миллера для фаз: 100 — $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$; 002 — $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$; (400) — $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$; [004] — La_2O_3

После 12 ч обработки в шихте находится 90 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ и 10 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Фазовый состав шихты после ее дальнейшей обработки до 30 ч в пределах ошибок РФА не изменяется. В процессе термообработки веществ наиболее вероятно увеличивается размер зерен фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, повышается их кристалличность, что и вызывает появление химической инертности соединения

$\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в реакции (3.4.3). Температура 870 К близка к наименьшим значениям температур, при которых обработка исходного $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в потоке водорода приводит к получению однофазного порошка $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

После 0,25 ч обработки $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в потоке водорода при 1020 и 1170 К в веществе присутствуют только рефлексы $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, отсутствуют рефлексы сульфата лантана. Более высокий выход $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ на первом этапе обработки, 56 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ за 0,25 ч (1170 К), чем на последующих этапах за те же промежутки времени, косвенно свидетельствует о протекании реакций (3.4.1) и (3.4.3), как параллельных. При температурах обработки исходного $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 1020, 1170 и 1220 К получены однофазные порошки соединения $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

При повышении температуры до 1270 К в системе зафиксировано протекание реакции образования La_2O_3 :



После обработки $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в потоке водорода при 1320 К в течение 2 ч в пробе присутствует 10 мол. % La_2O_3 и 90 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 3.4.1 в). Температурный интервал образования однофазных образцов соединения $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ составляет 870-1220 К.

Построены кинетические зависимости выхода фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ α (%) от времени τ (мин.) (рис. 3.4.2), которые обработаны:

- кинетическими уравнениями Аврамы-Ерофеева

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = k\tau; \quad (3.4.5)$$

- сжимающего объема

$$1-(1-\alpha)^{1/n} = k\tau. \quad (3.4.6)$$

В обоих уравнениях k — константа скорости реакции. В (3.4.6) $n = \beta + \lambda$, β — число стадий в образовании зародыша, λ — число направлений эффективного роста зародышей. Для исследуемых реакций $\beta = 0$ и $\lambda = 3$. В (3.4.6) n — число направлений продвижения границы раздела. В уравнении сжимающего объема $n = 3$ [6].

Критерием выбора кинетического уравнения является линейность зависимостей $f(\alpha) - \tau$, где $f(\alpha)$ — левые части уравнений

(3.4.5) и (3.4.6). Зависимости описываются уравнением прямой линии, проходящей через начало координат, $y = kx$. Из производных уравнений линий тренда определены константы скоростей реакции (табл. 3.4.1).

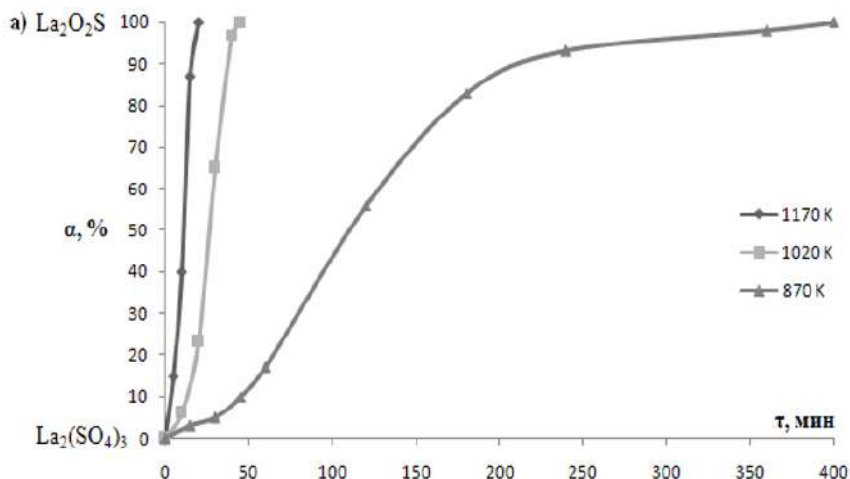


Рис. 3.4.2. Кинетические зависимости реакций получения $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ в потоке водорода из $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$

Таблица 3.4.1

Значения констант скоростей реакций

Реакция	По уравнению Аврами-Ерофеева			По уравнению сжимающего объема		
	1170 K	1020 K	950 K	1170 K	1020 K	950 K
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S} + 2\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,081	0,036	0,004	0,048	0,021	0,002

Построены зависимости $\ln(k) - T^{-1}$ для всех значений констант скоростей, из которых по производной от уравнения линии тренда рассчитаны значения E_a (табл. 3.4.2).

**Значения энергии активации
для моделей аппроксимации кинетических результатов**

<i>Реакция</i>	<i>По уравнению Аврами-Ерофеева</i>	<i>По уравнению сжимающегося объема</i>
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S} + 2\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$(84,6 \pm 2,7) \text{ кДж}$	$(86,8 \pm 2,4) \text{ кДж}$

Значения энергии активации химической реакции взаимодействия безводного $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом до образования конечного продукта $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют сопоставимые значения для выбранных моделей аппроксимации кинетических зависимостей уравнения Аврами-Ерофеева и уравнения сжимающегося объема. Интервал, в котором находятся значения энергии активации, составляет 82-89 кДж/моль.

Данные значения E_a приблизительно в два раза превышают энергию активации реакции взаимодействия $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом до образования такого же конечного продукта $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Соотношение значений энергии активации согласуется с двухстадийностью реакции взаимодействия $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом с образованием сначала промежуточного продукта $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и последующим превращением его в соединение $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ [9].

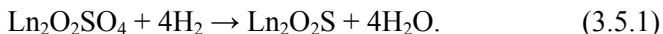
3.5. Кинетические схемы фазовых превращений в реакции взаимодействия $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) с водородом

Кинетические схемы позволяют наглядно проследить закономерности фазовых превращений в ряду редкоземельных элементов.

Практическая значимость кинетических схем состоит в том, что они позволяют определить условия получения шихты заданного состава.

Кинетика фазовых превращений, отраженная в кинетических схемах, зависит от нескольких основных факторов, среди которых следует выделить такие, как дисперсность вещества, соотношение эквивалентов навески поликристаллической фазы и эквивалентов водорода, поступающих в реактор с обрабатываемым веществом в единицу времени.

Исходные соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ растирали до размеров 100 мкм. Масса навески составляла 0,2 экв. Скорость водорода была постоянной и составляла 7,2 л/ч. Зафиксировано протекание реакции:



Методом РФА в образцах, обработанных при 870 К продолжительностью до 360 мин., не обнаружено появление новых поликристаллических фаз. Обработка образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при 920 К приводит к фазовым изменениям в твердых поликристаллах. Зафиксировано протекание реакции образования фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 3.5.1), вследствие чего образцы становятся сначала двухфазными ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$), а затем — однофазными ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$) (рис. 3.5.1). При температурах обработки 950, 1020 и 1170 К для $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) происходят такие же фазовые изменения. С повышением температуры сокращается время образования однофазных образцов соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Фазовые составы, нанесенные на кинетические диаграммы, разграничены линиями, которые проведены, исходя из положения на диаграмме экспериментальных точек (рис. 3.5.2).

Поле однофазного состояния образцов соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ расположено в нижней части диаграммы и экстраполировано вдоль оси ординат. Теоретически должен быть индукционный период контакта фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом, при котором реакция еще не протекает. Продолжительность периода уменьшается с возрастанием температуры. Только в образцах, обработанных при 920 К в течение 5 мин., не найдена фаза $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Обработка образцов при более высоких температурах уже приводит к появлению на их дифрактограммах рефлексов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Линия, разграничивающая фазовые состояния $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, имеет наклон к оси времени τ . В обрабатываемом веществе всегда име-

ется небольшое количество активных частиц, с которыми должны произойти фазовые превращения по реакции 3.5.1. Существенное увеличение продолжительности обработки теоретически должно привести к наработке $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ выше предела обнаружения методом РФА. На рис. 3.5.1 приведены дифрактограммы проб образцов, которые получены в условиях T , τ , соответствующих на диаграмме однофазным полям $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, а также двухфазному состоянию образцов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, где $\text{Ln} = \text{Nd}$.

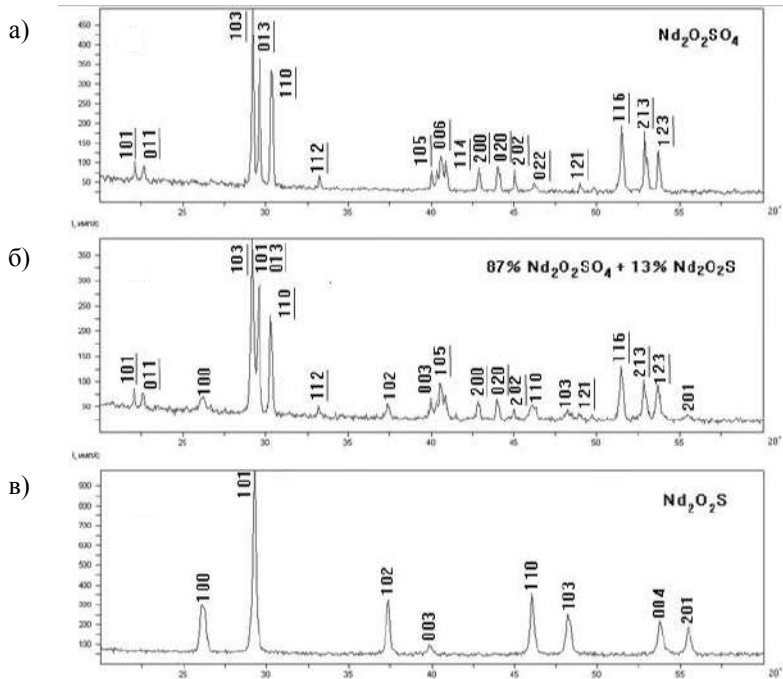


Рис. 3.5.1. Дифрактограммы проб образцов: а) сульфата оксонеодима $a = 0,422$ нм, $b = 0,411$ нм, $c = 1,332$ нм; б) шихты, обработанной в потоке водорода в течение 10 мин. при 1170 К; фазовый состав 87 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ + 13 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$; в) шихты, обработанной в потоке водорода в течение 40 мин. при 1170 К; фазовый состав 100 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$.

Условные обозначения: 100 — оксисульфид неодима $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$;
110 — сульфат оксонеодима $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

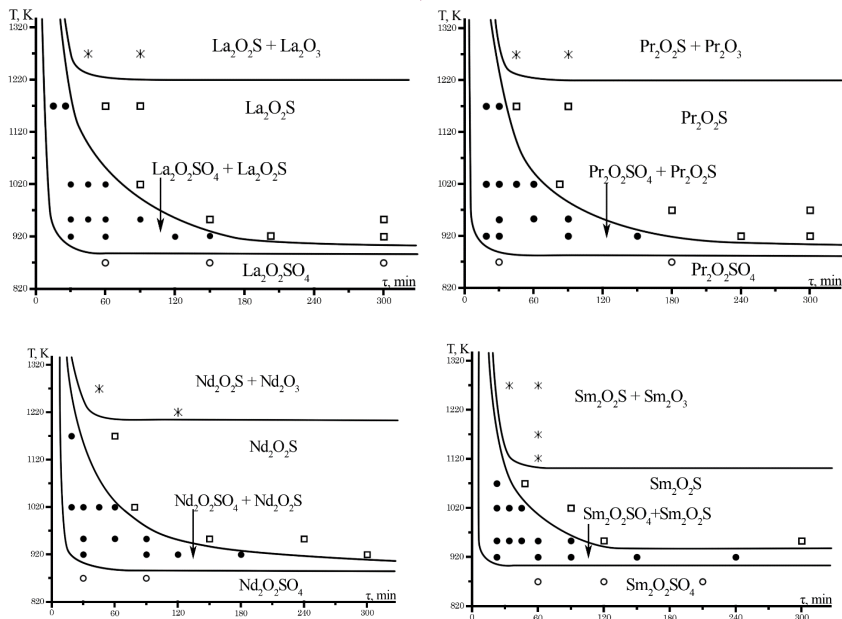


Рис. 3.5.2. Диаграммы фазовых превращений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) в координатах «температура — время»

Поле гомогенного состояния фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в ряду La-Sm закономерно уменьшается. С повышением температуры сокращается время протекания реакции 3.5.1 и достижения гомогенного состояния фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Линия, ограничивающая область гомогенности фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ при понижении температуры, также имеет наклон к оси температуры. Нахождение уже синтезированной фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в восстановительной атмосфере водорода продолжительностью 300 мин. не привело к фазовым изменениям.

Присутствие в потоке водорода следов воды может вызвать образование Ln_2O_3 по реакции:



Установлено протекание реакции взаимодействия $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом, приводящей к образованию фазы Ln_2O_3 (реакция 3.5.2, табл. 3.5.1).

Таблица 3.5.1

Изменения температур образования продуктов по реакциям 3.5.1 и 3.5.3 в количествах более 1-3 мол. % при продолжительности обработки шихты до 360 мин.

Реакции	Температуры образования продуктов по реакциям 3.5.1; 3.5.3 в количествах более 2 мол. % при продолжительности обработки до 360 мин., К			
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 =$ $= \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3.5.1)	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$
	880	890	900	900
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 =$ $= \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3.5.3)	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3
	1220	1200	1180	1090

В образцах, обработанных при температурах выше 1100-1220 К, присутствуют фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$. С повышением температуры обработки с 1220 до 1270 К пропорционально увеличивается содержание в шихте оксидных фаз Ln_2O_3 . Увеличение продолжительности обработки при данной температуре не изменяет установившееся содержание фаз в образце $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ (в пределах ошибки определения). Зависимость выхода фаз Ln_2O_3 от температуры позволяет определить значения температур, при которых по реакции 3.5.3 образуются соединения Ln_2O_3 в концентрациях выше предела обнаружения методом РФА.

Выше температур, при которых фиксируется образование Ln_2O_3 , реакции 3.5.2 и 3.5.3 могут протекать параллельно.

В условиях проведения эксперимента при использовании однородной мелкодисперсной шихты зафиксированные сочетания фаз «приближены» к равновесным состояниям.

В шихте с существенно различными размерами частиц либо в крупнодисперсной шихте параллельное протекание реакций 3.5.2 и 3.5.3 вызовет одновременное проявление фаз из различных полей кинетической схемы. Например, одновременное присутствие в шихте фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}_2\text{O}_3$.

3.6. Виды кинетических схем химических превращений при взаимодействии $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом

Взаимодействие безводных сульфатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом протекает с образованием фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, Ln_2O_3 .

Впервые построены кинетические схемы изменений фазового состава шихты при воздействии на безводные сульфаты РЗЭ водорода в интервале температур от 600 до 1400 °С (рис. 3.6.1).

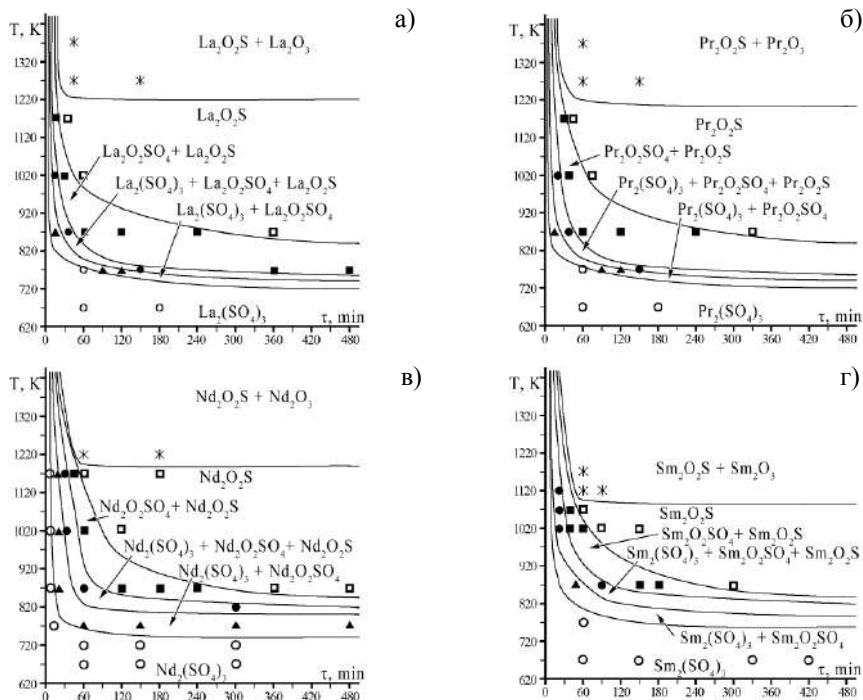
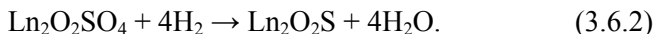
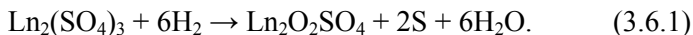


Рис. 3.6.1. Кинетические схемы изменения фазового состава шихты при воздействии избытка потока H_2 на фазы $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Ln} = \text{La}$ (а, б), Nd (в), Sm (г). Координаты «температура — время»

При взаимодействии сульфатов РЗЭ с водородом протекают химические реакции, приводящие к образованию продуктов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, Ln_2O_3 .



Определены температуры, при которых в шихте методом РФА фиксируется присутствие фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (реакция 3.6.1), а в отводящих газах — H_2S : в случае $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ эти температуры составляют 530-535 °С; $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — 460-470 °С, $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — 480-490 °С, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — 490-500 °С. Более высокое значение температуры наработки $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в шихте коррелирует с тем, что лантан является 5d-элементом ($4f^0 5d^1 6s^2$). В ряду соединений 4f-элементов Рг ($4f^3 5d^0 6s^2$), Nd ($4f^4 5d^0 6s^2$), Sm ($4f^6 5d^0 6s^2$) проявляется тенденция повышения температур образования (наработки) продуктов реакции 3.6.1.

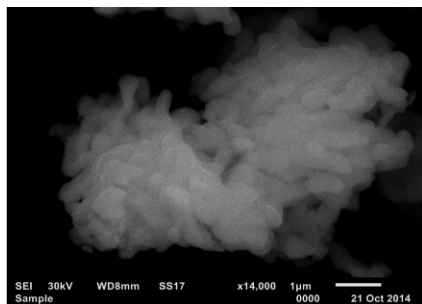
При использовании шихты сульфатов РЗЭ, подвергнутой только высушиванию, температуры обработки, приводящие к образованию фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, понижаются в среднем на 20-30 °С, но такая шихта может частично спекаться.

Однофазные образцы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ получены при следующих температурах: $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — 540-560 °С, $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — 460-520 °С; $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — 470-520 °С; $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ — 480-520 °С. Необходимая продолжительность воздействия потока водорода составляет более 120 мин.

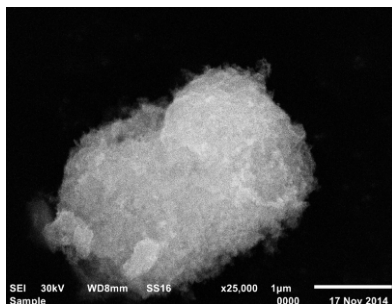
Протекание реакции 3.6.1 приводит к изменению морфологии частиц. По данным растровой микроскопии шихта безводных сульфатов РЗЭ преимущественно образована овально-продолговатыми субзернами типа изогнутых цилиндров диаметром 0,2-0,5 мкм, длиной в среднем 1-5 мкм, а также частично плоскими частицами (рис. 3.6.2 а). Слипшиеся субзерна образуют овальные или плоские агломераты размерами 5-50 мкм. Частицы фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в преде-

лах одной частицы имеют однородную зерненую структуру без проявления субзерен. Исходные субзерна сульфатов РЗЭ объединились в единые частицы фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, которые состоят из хлопьевидных фракталов с размерами 0,1-0,3 мкм (рис. 3.6.2).

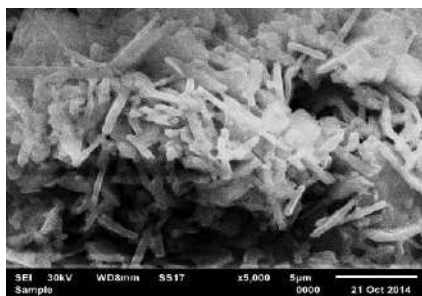
Образовавшиеся частицы фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (рис. 3.6.2) отличаются кристаллическими несовершенствами, что проявляется в размытости пиков на дифрактограммах (рис. 3.6.3). Возможно, размытость пиков вызвана наличием в зеренной структуре образцов наноразмерных хлопьевидных фрагментов (рис. 3.6.2 б).



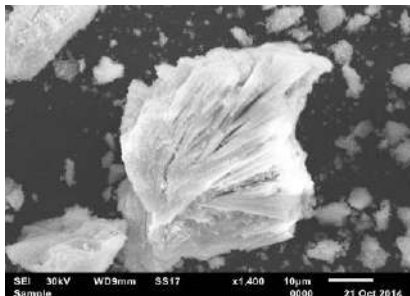
а)



б)



в)



г)

Рис. 3.6.2. Изображение шихты безводного сульфата лантана (а); сульфата оксолантана $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (б); $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (в); $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ (г)

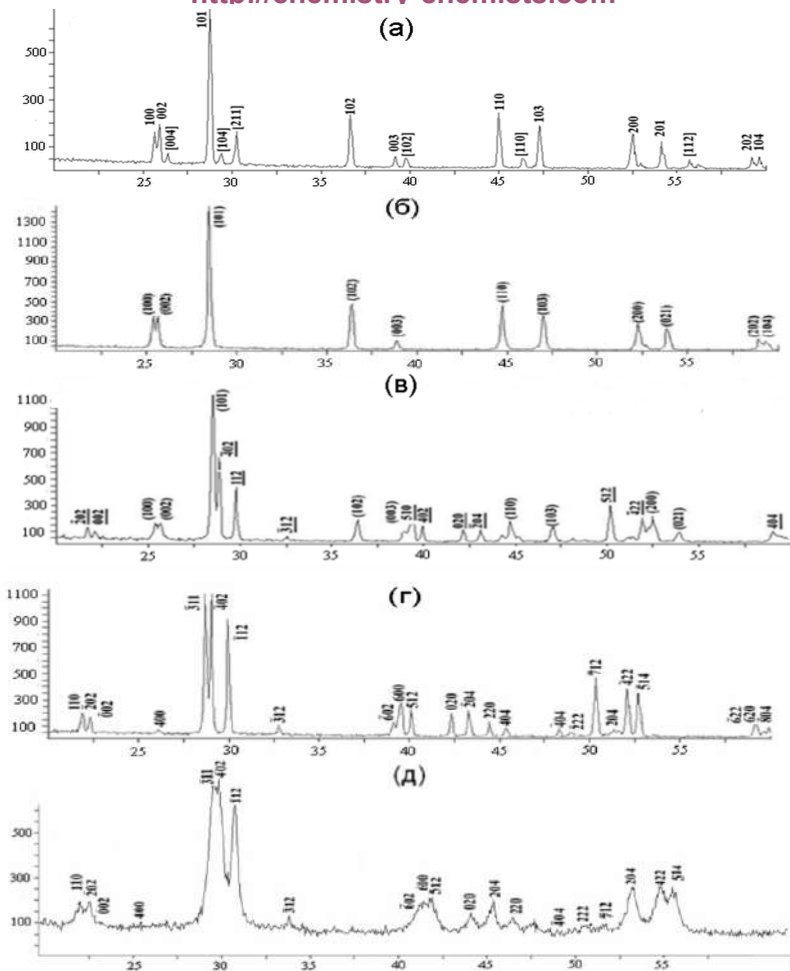


Рис. 3.6.3. Дифрактограммы проб образцов: а) 80 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ + 20 мол. % La_2O_3 ; б) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 0,694$ нм, $c = 0,405$ нм; в) 80 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ + 20 мол. % $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$; г) сульфат неодима 10 ч в потоке водорода при 500 °С + 2 ч при 800 °С на воздухе (100 мол. $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$); д) 1 сульфат неодима 10 ч в потоке водорода при 500 °С (100 мол. $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$).

Условные обозначения: $\underline{112}$ — сульфат оксолантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$;
 (101) — оксисульфид лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

У тех же образцов, отожженных в воздушно-аргоновой атмосфере при 800 °С в течение 0,5 ч, на дифрактограммах присутствуют узкие рефлексы, позволяющие определить параметры э. я. фаз (табл. 3.6.1, рис. 3.6.1). Поле однофазности соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ представлено на кинетических схемах в узком температурном интервале (рис. 3.6.1 а, в, г).

Взаимодействие потока водорода с шихтой при 550-570 °С вызывает образование диоксосульфидов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (реакция 3.6.2). На дифрактограммах образцов появляются рефлексы фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, интенсивность которых при дальнейшем проведении процесса постоянно возрастает. После 420 мин. обработки шихты в потоке водорода при температуре 550-570 °С образцы остаются двухфазными, состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

При 600 °С после 300-350 мин. воздействия на шихту избыточного потока водорода получены однофазные образцы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 3.6.1, рис. 3.6.3). Повышение температуры реакционной зоны до 750-900 °С в 8-10 раз сокращает время достижения однофазного состояния, увеличивает степень кристалличности зерен образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

Температурные интервалы образования однофазных образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в ряду РЗЭ закономерно сужаются: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ — 580-920 °С, $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ — 600-900 °С, $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ — 600-900 °С, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ — 600-800 °С (рис. 3.6.1).

Значения температур обработки образцов, при которых методом РФА в шихте определяются фазы Ln_2O_3 (продукты реакции 3.6.3), в ряду La — Pr — Nd — Sm, монотонно понижаются с 950 °С (La) до 850 °С (Sm). Результат косвенно свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости фаз Ln_2O_3 и снижении таковой для фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

Частицы однофазных образцов фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют кристаллически сформировавшуюся зерненную структуру. В шихте преобладают плоские частицы толщиной 0,3-1 мкм, с размерами плоскости 3-10 мкм (рис. 3.6.3 в, торцы частиц), либо агломераты с размерами 10-70 мкм (рис. 3.6.3 г). Параметры э. я. соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ соответствуют новым литературным данным [3, 13] (табл. 3.6.1).

**Фазовый состав шихты при ее обработке в потоке водорода,
параметры э. я. фаз, Å**

Исходный сульфат $Ln_2(SO_4)_3$	Температура и продолжительность обработки в потоке H_2						
	45 мин. при 600 °C в потоке $H_2Ln_2(SO_4)_3 + Ln_2O_2SO_4$			50 мин. при 900 °C в потоке водорода Ln_2O_2S		120 мин. при 1050 °C в потоке водорода $Ln_2O_2S + Ln_2O_3$	
$La_2(SO_4)_3$	$La_2(SO_4)_3$ (<i>np. гр. C2/c</i>)			La_2O_2S (<i>np. гр. P3ml</i>)		La_2O_2S (<i>np. гр. P3ml</i>)	
	a	b	c			a	c
	18, 39	12, 5	8,77			4,049	6,944
	$La_2O_2SO_4$ (<i>np. гр. Pmmm</i>)			a	c	La_2O_3 (<i>np. гр. P6₃/mmc</i>)	
	6,91	6,91	2,15	4, 051	6, 944	3,962	6,166
$Pr_2(SO_4)_3$	$Pr_2(SO_4)_3$ (<i>np. гр. P2/a</i>)			Pr_2O_2S		Pr_2O_2S (<i>np. гр. P3ml</i>)	
	21, 55	6,90	6,72			3,974	7,100
	$Pr_2O_2SO_4$ (<i>np. гр. Pmmm</i>)			3, 975	6, 830	Pr_6O_{11} (<i>np. гр. Fm3m</i>) $a = 5,449$	
	4,29	4,20	13,25				
$Nd_2(SO_4)_3$	$Nd_2(SO_4)_3$ (<i>np. гр. B2b</i>)			Nd_2O_2S		Nd_2O_2S (<i>np. гр. P3ml</i>)	
	21,55	6,88	6,67			3,945	6,788
	$Nd_2O_2SO_4$ (<i>np. гр. Pmmm</i>)			3,949	6,792	Nd_2O_3 (<i>np. гр. P6₃/mmc</i>)	
	4,24	4,10	13,30			3,968	6,302
$Sm_2(SO_4)_3$	$Sm_2(SO_4)_3$ (<i>np. гр. C2/c</i>)			Sm_2O_2S		Sm_2O_2S (<i>np. гр. P3ml</i>)	
	20,58	6,27	6,38			3,891	7,711
	$Sm_2O_2SO_4$ (<i>np. гр. Pmmm</i>)			3,897	6,718	Sm_2O_3 (<i>np. гр. P6₃/mmc</i>)	
	4,30	4,08	12,69			3,876	6,191

На кинетических схемах количество полей сочетания фаз для процессов взаимодействия сульфатов РЗЭ с водородом определяется такими факторами, как температура и время, отраженными на координатах схем, а также размеры, форма и химическая активность частиц шихты.

Возможны два варианта кинетических схем, отличающихся количеством полей сочетаний фаз и последовательностью их следования, что определяется последовательным или параллельным протеканием реакций 3.6.1 и 3.6.2 во всем объеме шихты.

В процессе взаимодействия водорода с однородной шихтой сульфатов РЗЭ, состоящей, по данным растровой электронной микроскопии, преимущественно из частиц фракцией 30-5 мкм и менее, с повышением температуры во всем объеме шихты происходит последовательное протекание реакций: 3.6.1, а затем 3.6.2. В соответствующих условиях образуются однофазные образцы соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, которые представлены на кинетических схемах и разделены полями двухфазности (рис. 3.6.1 а).

В случае неоднородности шихты, наличия в ней кристаллически сформированных крупных агломератов (до 100 мкм и более), реакции 3.6.1 и 3.6.2 будут протекать параллельно, что определит следование полей на кинетической схеме: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 3.6.1 б). Схема 3.6.1 б наиболее часто проявляется в экспериментах [2, 9, 11, 13, 14].

Линии, разграничивающие поля сочетаний фаз при продолжительности обработки 30-420 мин., экстраполированы в область более кратковременных воздействий. Состояния шихты в данных условиях следует рассматривать как гипотетически возможные. Реально при температуре выше 1000 °С возможно получение шихты, состоящей из всех фаз, входящих в уравнения реакций 3.6.1-3.6.3.

Кинетические схемы могут служить основой для определения условий получения однофазных образцов соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, либо образцов необходимых фазовых составов. Например, образцов фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, содержащих равномерно распределенные частицы фаз Ln_2O_3 [12].

3.7. Особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом

Редкоземельные элементы Ce ($4f^25d^06s^2$), Sm ($4f^65d^06s^2$), Eu ($4f^75d^06s^2$), ввиду особенностей их электронного строения, проявляют валентности III и IV для церия, II и III для самария и европия, образуя сульфаты: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ (Ln = Ce, Sm, Eu), LnSO_4 (Ln = Sm, Eu), а также $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ [15, 16]. 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 $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3$ [14, 17, 18]. Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов, изменений валентных состояний ионов в водных средах $E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^0 = -1,15 \text{ В}$ и $E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^0 = -0,43 \text{ В}$ свидетельствует о том, что следует ожидать восстановления иона Eu^{3+} в потоке водорода до иона Eu^{2+} и образования его соединений.

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 400-1100 °С приводит к образованию соединений Ce^{III} ($4f^15d^06s^0$): $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (табл. 3.7.1: реакция 3.7.1), $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ (3.7.2, 3.7.4), Ce_2O_3 (3.7.3, 3.7.5); Eu^{III} ($4f^65d^06s^0$): $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ (3.7.8, 3.7.11), Eu_2O_3 (3.7.9, 3.7.10, 3.7.12); Eu^{II} ($4f^75d^05s^0$): EuSO_4 (3.7.7).

Для реакций 3.7.1-3.7.3, 3.7.7-3.7.9, 3.7.11, 3.7.12 методом РФА зафиксировано непосредственное превращение исходных поликристаллических веществ в продукты реакций. Соответствующая последовательность фазовых превращений отражена на схемах сплошными линиями. Реакции 3.7.4, 3.7.5, 3.7.10 в исследованном интервале температур протекают стадийно. Уравнения отражают гипотетическую возможность протекания таких реакций.

Фаза Ce_2O_3 , образующаяся по реакции 3.7.3, обладает высокой пирофорностью и при вскрытии реактора сгорает в атмосфере воздуха по реакции 3.7.6. Фаза CeO_2 фиксируется методом РФА.

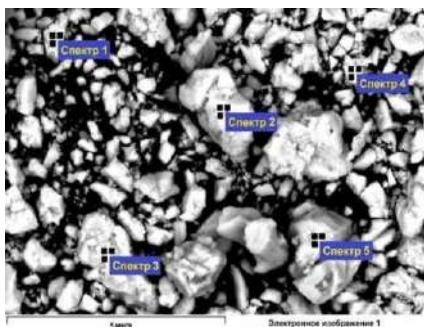
Схемы, уравнения химических реакций взаимодействия сульфатов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ с водородом

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ (3.7.1) $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3.7.2) $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ (3.7.3) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ (3.7.4) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ (3.7.5) $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2$ (3.7.6)	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{EuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ (3.7.7) $2\text{EuSO}_4 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ (3.7.8) $2\text{EuSO}_4 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ (3.7.9) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ (3.7.10) $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3.7.11) $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ (3.7.12)

Особенность взаимодействия $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом состоит в том, что образование продуктов реакций 3.7.1-3.7.3 происходит в близких температурных интервалах. Начиная с температуры 450 °С, в шихте в заметных количествах фиксируются продукты реакции 3.7.1, 3.7.2. Обработка фазы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ при 600 °С 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 °С

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 3.7.7 водород восстанавливает катион европия $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ и сульфат-анион. В реакции 3.7.8 сульфат-ион восстанавливается как водородом, так и катионом Eu^{2+} . При взаимодействии $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) с водородом первично образуется соединение $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ по реакции типа 3.7.1 [4]. Первым продуктом взаимодействия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом является сульфат европия (II), EuSO_4 , образование которого зафиксировано при температуре 475 °С. При температуре протекания процесса 500 °С беспримесный образец EuSO_4 получен за 4 ч. Стехиометричность образца доказана методами рентгеноспектрального (рис. 3.7.1) и рентгенофазового (рис. 3.7.2 а) анализов. В температурном интервале 475-600 °С образование фазы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ не зафиксировано. При $t = 600$ °С в продуктах реакции имеется соединение $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. В интервале температур 600-1000 °С получены образцы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ в однофазном состоянии (рис. 3.7.2 в). При 1050 °С фиксируется образование соединения Eu_2O_3 (уравнение 3.7.9; рис. 3.7.2 г). Образования фазы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ при взаимодействии сульфата европия с водородом не зафиксировано.



Спектр	Eu	O	S	Итого
Спектр 1	61,29	25,78	12,93	100
Спектр 2	61,25	25,79	12,96	100
Спектр 3	61,27	25,83	12,90	100
Спектр 4	61,29	25,79	12,92	100
Спектр 5	61,30	25,78	12,92	100
Средн.	61,28	25,79	25,79	100
Теорет.	61,27	25,80	25,80	100

Рис. 3.7.1. Электронно-микроскопический снимок порошка сульфата европия (II) EuSO_4 , с указанием «+» точки определения элементного состава, приведенного в таблице справа

Соединение $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ получено прокаливанием $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ на воздухе, при $t = 1000^\circ\text{C}$ 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 (табл. 3.7.1) согласуется с общей схемой фазовых превращений, установленной для соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [4, 17].

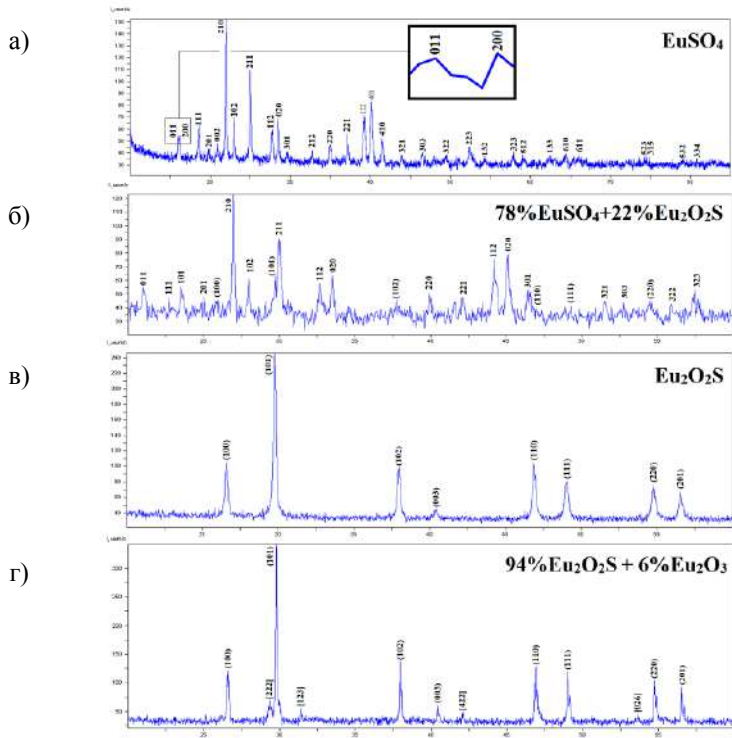


Рис. 3.7.2. Дифрактограммы проб образцов с этапов обработки сульфата европия в потоке водорода: а) 240 мин. при температуре 500 °С; б) 60 мин. при температуре 600 °С; в) 60 мин. при температуре 700 °С; г) 60 мин. при температуре 1050 °С. Обозначения индексов Миллера для фаз: 011 — EuSO_4 , (100) — Eu_2O_3 , [222] — Eu_2O_3

По данным атомно-силовой микроскопии, частицы сульфата европия (III) представлены агломератами, имеющими размеры 10-20 мкм (рис. 3.7.3 а), сформированными из исходных субзерен размером 1-2 мкм. Подобную структуру имеют также зерна сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}$) [4, 13]. В процессе взаимодействия сульфата европия с потоком водорода зафиксирован распад агломератов на отдельные частицы овально-продолговатой формы, имеющие однородное распределение по формам и размерам ($40\text{-}60 \times 130\text{-}190$ нм) (рис. 3.7.3 б). Такой характер изменения агломератов не наблюдался при обработке $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) в потоке водорода. В ходе синтеза происходит укрупнение частиц и уплотнение их зеренной структуры [4]. 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 3.7.7 в газовую фазу переходит треть групп SO_4^{2-} , что, вероятно, и вызывает распад агломератов на зерна.

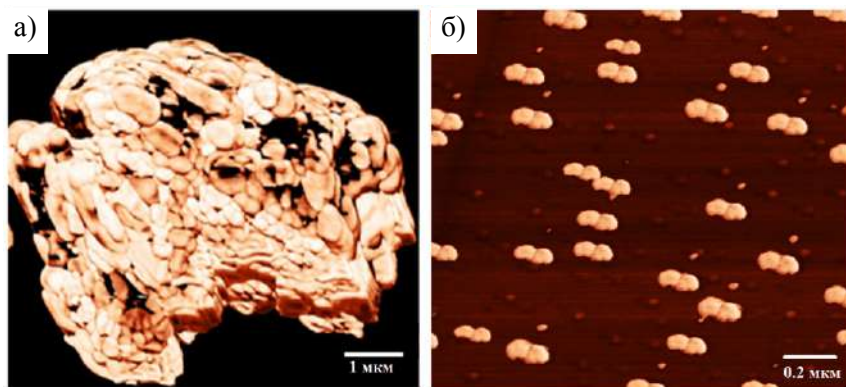


Рис. 3.7.3. Изображение частиц: а) безводный сульфат европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ — 100 мол. %; б) сульфат европия (III) обработан в потоке водорода при 1000 °С в течение 60 мин.: $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ — 100 мол. %

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 фазовых составов образцов от температуры и продолжительности обработки представлены в виде кинетических схем фазовых превращений (рис. 3.7.4).

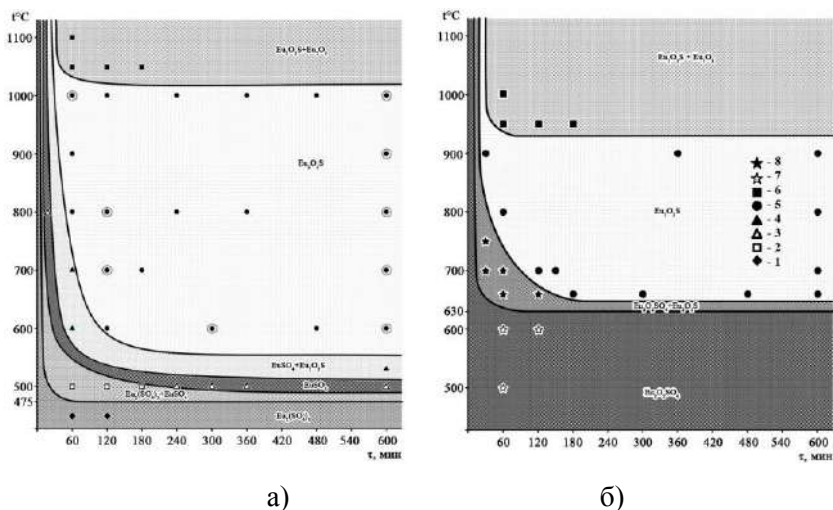


Рис. 3.7.4. Кинетические схемы фазовых превращений

при взаимодействии $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (а) и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (б) с водородом.

Условные обозначения: 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 — $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$

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: $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ — 550 и 630 °C; Eu_2O_3 — 950 и 1050 °C соответственно. Одновременное протекание внутри- и межмолекулярных реакций при взаимодействии $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с водородом способствует 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 взаи-

модействия, 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 [19]), что косвенно свидетельствует о приближении фазовых состояний систем к равновесным. Положение полей фазовых составов на схемах фазовых превращений позволяет определить условия целенаправленного получения однофазных образцов соединений, а также образцов заданных фазовых составов.

3.8. Метод получения твердых растворов диоксосульфидов при взаимодействии соосажденных сульфатов лантанидов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) с водородом

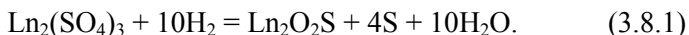
Разработан способ получения твердых растворов оксисульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $(\text{La}_{(1-x)}\text{Pr}_{(1-y)}\text{Nd}_{(1-z)}\text{Sm}_{(1-k)})_2\text{O}_2\text{S}$, где значения $x = 0 - 1$, $y = 0 - 1$, $z = 0 - 1$, $k = 0 - 1$, но так чтобы $x + y + z + k = 3$ в порошкообразном состоянии. Порошки твердых растворов могут найти применение для изготовления керамических изделий, люминофоров и лазерных материалов.

Предложена последовательность операций подготовки шихты путем соосаждения, сокристаллизации сульфатов лантаноидов, термической обработки шихты на воздухе при температурах $70-90^\circ\text{C}$ до достижения сухого состояния образца, при 600°C в течение до 1,5 ч для удаления сохранившихся примесей форм кислот. В результате образуется слабоспеченный образец, в котором достигается статистически равномерное распределение частиц сульфатов каждого из лантаноидов в пределах образовавшихся агломератов частиц. По данным РФА, шихта образована сульфатами редко-

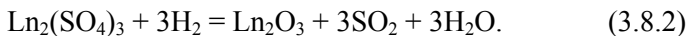
земельных элементов. В шихте редкоземельные элементы находятся в том соотношении, которое задано соотношением масс исходных навесок.

Обработка в потоке водорода каждого из перечисленных сульфатов лантаноидов, а именно: $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$, приводит к получению однофазных образцов диоксисульфидов состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

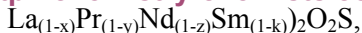
Термическая обработка в потоке водорода может проводиться только в определенных температурных интервалах: 630–800 °С. Установлены временные промежутки, которые приводят к получению однофазных твердых растворов. При обработке шихты сульфатов в потоке водорода в интервале температур 500–550 °С скорость образования твердого раствора оксисульфидов невелика, в связи с чем требуются термические обработки в несколько десятков часов. Образующиеся продукты имеют несовершенную кристаллическую структуру, рефлексы на рентгенограммах размыты. Идентификация рентгенограмм затруднительна, что не позволяет однозначно определить фазовую однородность продукта. Продолжительность обработки в потоке водорода 12 ч при 650 °С обеспечивает получение фазовооднородного твердого раствора оксисульфидов редкоземельных элементов. Необходимая продолжительность обработки приготавливаемой шихты сульфатов в потоке водорода при 700 °С составляет 7 ч, при 800 °С — 2 ч. Химическое взаимодействие отражает следующее балансное уравнение:



Обработка шихты соосажденных сокристаллизованных сульфатов лантаноидов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 950 °С, а для соединений РЗЭ $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ — при 900 °С, неизбежно приведет к образованию в шихте примесей полоторных оксидов редкоземельных элементов Ln_2O_3 , по реакции, которую отражает следующее балансное уравнение:



Способ получения порошков твердых растворов оксисульфидов лантана, неодима, празеодима и самария составов:



где $x = 0 - 1$, $y = 0 - 1$, $z = 0 - 1$, $k = 0 - 1$ (но так чтобы $x + y + z + k = 3$), заключающийся в приготовлении шихты и ее последующей обработке в потоке водорода, отличающейся тем, что с целью сокращения продолжительности термических обработок для получения порошка твердого раствора $(\text{La}_{(1-x)}\text{Pr}_{(1-y)}\text{Nd}_{(1-z)}\text{Sm}_{(1-k)})_2\text{O}_2\text{S}$ в фазовом однородном состоянии исходную шихту получают из заданных масс весовых форм оксидов редкоземельных элементов, которые растворяют в азотной кислоте (57%, избыток до 1-2%), из раствора сульфаты редкоземельных элементов осаждают концентрированной серной кислотой (избыток до 1-2%), образовавшуюся суспензию выпаривают на воздухе при 70-90 °С до сухого состояния, продукт растирают, а затем обрабатывают в инертном тигле (Al_2O_3 , SiO_2) на воздухе при 600 °С в течение до 1,5 ч, образующийся спек растирают до фракции менее 100 мк, которую обрабатывают в потоке водорода при прохождении водорода через порошок сульфатов со скоростью подачи газа более 8 экв./ч по отношению к массе навески сульфатов редкоземельных элементов при следующих температурах и продолжительностях термических обработок: 600 °С — 12 ч, 700 °С — 7 ч, 800 °С — 2 ч.

3.9. Получение соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) в потоке водорода, сероводорода

Способы получения соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ путем обработки сульфатов и оксосульфатов редкоземельных элементов в потоке H_2 отличает технологичность, производительность (партии продукта от десятков до сотен грамм), возможность вести процесс как непрерывно, так и прерывать в любой момент, без каких-либо существенных отрицательных последствий [2, 4, 8, 9, 11, 14, 21].

Образование фазы Ln_2O_3 в процессе взаимодействия $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}, \text{Y}$) с водородом ограничивает возможности метода для получения образцов однофазных соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [4, 14].

Актуально определить условия обработки исходных безводных сульфатов РЗЭ последовательно сначала в потоке H_2 , а затем в потоке H_2S , для того чтобы минимизировать расход токсичного сероводорода и продолжительность обработок образцов при повышенных температурах.

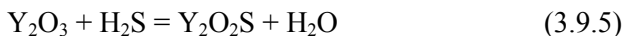
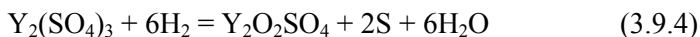
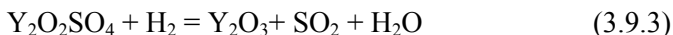
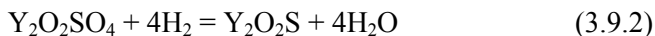
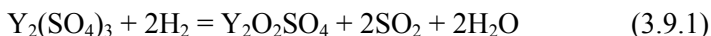
Подбор условий обработки сульфатов редкоземельных элементов сначала в потоке водорода, а затем сероводорода проведен для сульфата иттрия.

Установлен фазовый состав образцов при обработке безводного сульфата иттрия в потоке водорода в интервале температур 500-1050 °С (табл. 3.9.1).

В процессе нагрева $Y_2(SO_4)_3$ в потоке водорода от комнатной температуры до 500 °С со скоростью 50 °С/ч, образование H_2S в отходящих газах зафиксировано при температуре реакционной зоны 460 °С (табл. 3.9.2). Данная температура рассматривается как температура, при которой нарабатываются продукты реакций в количествах, превышающих пределы их обнаружения.

В результате протекания реакций, по данным РФА, образуются следующие фазы: $Y_2O_2SO_4$, Y_2O_2S , Y_2O_3 . Уравнения химических реакций образования фаз (3.9.1-3.9.3) составлены из условия вступления в реакцию небольших количеств водорода, приводящих к образованию SO_2 .

Экспериментально установлено, что протекание фазового превращения в шихте $Y_2(SO_4)_3 \rightarrow Y_2O_2SO_4$ сопровождается образованием в реакторе паров серы, на основании чего составлено уравнение (3.9.4). Воздействие на шихту сероводорода приводит к протеканию реакции (3.9.5).



**Фазовый состав образцов при обработке сульфата иттрия
в потоке водорода**

Время обработки, мин.	Температура обработки в потоке водорода, °C Содержание фаз, мол. %				
	500	600	750	900	1050
Обработка в потоке водорода					
30	-	Y ₂ (SO ₄) ₃ – 15 Y ₂ O ₂ SO ₄ – 75 Y ₂ O ₂ S – 10	Y ₂ O ₂ SO ₄ – 25 Y ₂ O ₂ S – 60 Y ₂ O ₃ – 15	Y ₂ O ₂ SO ₄ – 10 Y ₂ O ₂ S – 55 Y ₂ O ₃ – 35	Y ₂ O ₂ S – 40 Y ₂ O ₃ – 60
60	Y ₂ (SO ₄) ₃ – 30 Y ₂ O ₂ SO ₄ – 65 Y ₂ O ₂ S – 5	Y ₂ (SO ₄) ₃ – 5 Y ₂ O ₂ SO ₄ – 50 Y ₂ O ₂ S – 45	Y ₂ O ₂ SO ₄ – 10 Y ₂ O ₂ S – 70 Y ₂ O ₃ – 20	Y ₂ O ₂ S – 60 Y ₂ O ₃ – 40	Y ₂ O ₂ S – 40 Y ₂ O ₃ – 60
90		Y ₂ O ₂ SO ₄ – 30 Y ₂ O ₂ S – 65 Y ₂ O ₃ – 5	Y ₂ O ₂ S – 75 Y ₂ O ₃ – 25	-	-
120	Y ₂ (SO ₄) ₃ – 15 Y ₂ O ₂ SO ₄ – 75 Y ₂ O ₂ S – 10	Y ₂ O ₂ SO ₄ – 15 Y ₂ O ₂ S – 80 Y ₂ O ₃ – 5	-	-	-
300	Y ₂ O ₂ SO ₄ – 79 Y ₂ O ₂ S – 20 Y ₂ O ₃ – следы	Y ₂ O ₂ S – 95 Y ₂ O ₃ – 5	-	-	-

При 500 °C преимущественно протекает реакция образования фазы Y₂O₂SO₄, которая при данной температуре устойчива в потоке водорода. Так, даже после 600 мин. обработки шихты в потоке водорода, в ней содержалось около 50 мол. % фазы Y₂O₂SO₄ (табл. 3.9.1).

При температурах обработки 600 и 750 °C фаза Y₂O₂SO₄ также фиксируется как промежуточный продукт реакции. Конечными продуктами взаимодействия Y₂(SO₄)₃ с H₂ являются фазы Y₂O₂S и Y₂O₃, что позволяет сделать вывод о параллельности протекания реакций 3.9.2, 3.9.4 и реакции 3.9.3 (табл. 3.9.1).

При температурах 900 и 1050 °С наличие в шихте фазы $Y_2O_2SO_4$ фиксируется только на начальной стадии обработки шихты. Уже после 30, 60 мин. воздействия водорода шихта состоит из конечных продуктов реакции — соединений Y_2O_2S и Y_2O_3 .

С повышением температуры реакционной зоны от 600 до 1050 °С закономерно возрастает выход полуторного оксида иттрия Y_2O_3 и уменьшается выход соединения Y_2O_2S (табл. 3.9.1).

Протекание химических реакций изменяет зеренный состав образцов. Прокаленный осадок фазы $Y_2(SO_4)_3$ по данным растровой электронной микроскопии (рис. 3.9.1 а) состоит из продолговатых овальных зерен со средними размерами (5-10 мкм) \times (10-30 мкм), которые, спекаясь, образуют агломераты с линейными размерами от 50 до 300 мкм. Образование фазы Y_2O_2S в процессе воздействия водородом при 600 °С (рис. 3.9.1 б, в) способствует формированию кристаллов, в огранке которых проявляются плоские грани и характерные для гексагональной структуры углы в 60° и 120°. Размеры зерен составляют от 5×10 до 100×300 мкм. Обработка сульфата иттрия в потоке водорода в течение 2 ч при 900 °С приводит к образованию шихты состава $0,6 Y_2O_2S + 0,4 Y_2O_3$, в которой обнаруживаются зерна, более характерные для фазы Y_2O_3 , с размерами в плоскости от 5×7 до 70×100 мкм, толщиной в 3-8 мкм. Зерно 1 преимущественно образовано из фазы Y_2O_3 . Содержание сульфидной серы в зерне 2 на уровне 5 масс. % свидетельствует о преимущественном содержании в зерне фазы Y_2O_2S .

Для получения однофазного порошка диоксосульфида иттрия Y_2O_2S шихта обработана в потоке H_2S , непосредственно сразу же после воздействия потока H_2 . Кинетика образования однофазных образцов Y_2O_2S по реакции 3.9.5 существенно зависит от температуры, при которой получена шихта, и температуры обработки шихты в потоке H_2S .

В образцах, обработанных в потоке H_2 при 900 и 1050 °С, зерна фазы Y_2O_3 имеют сформировавшуюся кристаллическую структуру: рефлексy на дифрактограммах явно выражены, при электронной

микроскопии фиксируется огранка зерен (рис. 3.9.1). Такие частицы полупрозрачных оксидов РЗЭ проявляют химическую инертность в реакции 3.9.5 сульфидирования сероводородом. Последующая обработка шихты в потоке сероводорода в течение 10-15 ч не приводит к необходимой степени сульфидирования фазы Y_2O_3 , которая содержится в образцах в количествах до 10-30 мол. % Y_2O_3 .

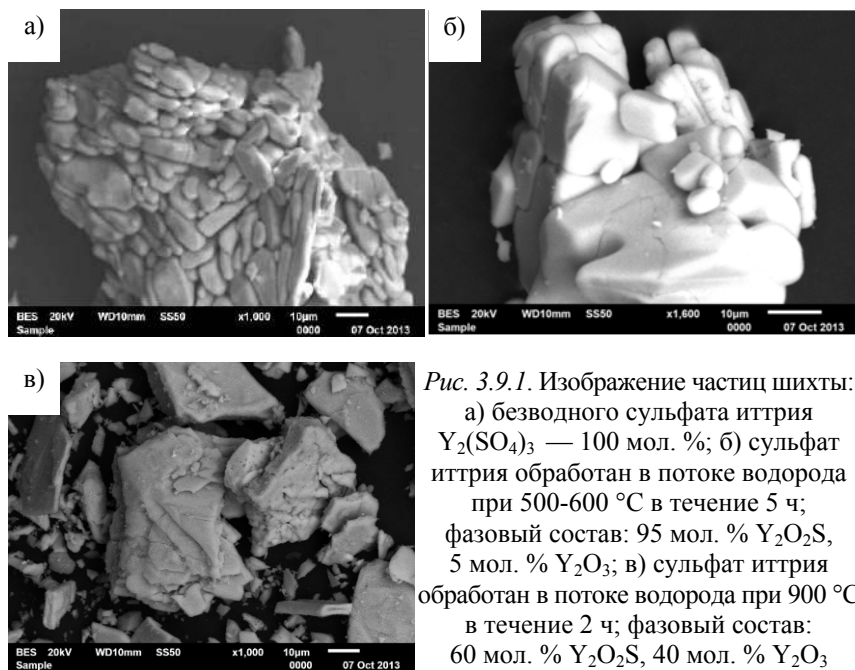


Рис. 3.9.1. Изображение частиц шихты: а) безводного сульфата иттрия $Y_2(SO_4)_3$ — 100 мол. %; б) сульфат иттрия обработан в потоке водорода при 500-600 °C в течение 5 ч; фазовый состав: 95 мол. % Y_2O_2S , 5 мол. % Y_2O_3 ; в) сульфат иттрия обработан в потоке водорода при 900 °C в течение 2 ч; фазовый состав: 60 мол. % Y_2O_2S , 40 мол. % Y_2O_3

Обработка шихты при 600 °C сначала в потоке H_2 , а затем H_2S приводит к получению образцов, на дифрактограммах которых идентифицируются только рефлексы фазы Y_2O_2S . Однако рефлексы фазы Y_2O_2S малоинтенсивны (до 100-150 импульсов) и размыты. В образце могут содержаться также фазы $Y_2O_2SO_4$ и Y_2O_3 . Рефлексы фаз из-за недостаточно сформированной кристаллической структуры оказываются соизмеримыми с фоном дифрактограмм.

Определены условия получения однофазных образцов соединения Y_2O_2S при минимизации высокотемпературных обработок шихты в потоке токсичного H_2S .

Однофазные образцы Y_2O_2S получены при обработке безводного сульфата иттрия в потоке H_2 при температурах 500-600 °С в течение 3 ч, а затем при воздействии на шихту потока H_2S при температуре 950 °С в течение 4 ч. Сульфидирование шихты при более высокой температуре 1050 °С в течение 10 ч приводит к появлению на дифрактограмме рефлексов фазы Y_2S_3 (до 5 мол. % Y_2S_3).

Результаты экспериментов позволяют определить условия получения однофазных образцов соединений Ln_2O_2S . Шихту безводных сульфатов РЗЭ фракцией менее 100 мкм последовательно обрабатывают в потоке H_2 при 500-600 °С в течение до 5-7 ч в потоке H_2S при 850-950 °С в течение до 5-9 ч при скорости подачи газов 7-8 л/ч на 0,02-0,03 моль безводного сульфата РЗЭ.

В данных условиях в однофазном состоянии получены образцы соединений Ln_2O_2S ($Ln = Gd, Tb, Dy, Y, Er, Lu$) (табл. 3.9.2).

Наблюдается ряд закономерностей в изменении фазового состава шихты при ее последовательной обработке в потоке водорода, сероводорода.

Имеются различия в параметрах э. я. соединений Ln_2O_2S , полученных сначала в потоке водорода, а затем обработанных в потоке сероводорода (табл. 3.9.2, колонки 3, 4), на уровне $\pm 0,01 \text{ \AA}$. Косвенно данные свидетельствуют о существовании ограниченных твердых растворов на основе соединений Ln_2O_2S .

При воздействии потока водорода на сульфаты РЗЭ $Ln_2(SO_4)_3$ повышаются значения температур (табл. 3.9.2, колонка 2), при которых используемыми методами анализов фиксируются продукты реакций (3.9.1-3.9.4). Для одних и тех же условий проведения реакций в ряду соединений РЗЭ ($Gd — Tb — Dy — Y — Er — Lu$) содержание в продуктах реакций (3.9.1-3.9.4) соединений Ln_2O_2S уменьшается, а оксидов Ln_2O_3 — увеличивается (табл. 3.9.2, колонка 3), так, максимальный выход Lu_2O_2S составляет до 80 мол. % Lu_2O_2S (рис. 3.9.2).

**Фазовый состав шихты и параметры э. я. фаз
при получении соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$**

<i>Исходное соединение</i>	<i>Температура, при которой зафиксированы продукты реакций (3.9.1-3.9.3)</i>	<i>Обработка шихты в потоке H_2 при нагреве в интервале 500-600 °C в течение 4 ч</i>	<i>Последующая обра- ботка шихты в пото- ке H_2S при 900-930 °C, 4 ч, содержание $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ — 100 мол. %</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$	470	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ — 95 мол. % $a = 3,854 \text{ \AA}$; $c = 6,671 \text{ \AA}$ Gd_2O_3 — 5 мол. %	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 3,855 \text{ \AA}$; $c = 6,674 \text{ \AA}$
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$	480	$\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ — 95 мол. % $a = 3,824 \text{ \AA}$; $c = 6,621 \text{ \AA}$ Tb_4O_7 — 5 мол. %	$\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 3,822 \text{ \AA}$; $c = 6,625 \text{ \AA}$
$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$	485	$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ — 90 мол. % $a = 3,801 \text{ \AA}$; $c = 6,589 \text{ \AA}$ Dy_2O_3 — 10 мол. %	$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 3,807 \text{ \AA}$; $c = 6,602 \text{ \AA}$
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	460	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ — 95 мол. % $a = 3,787 \text{ \AA}$; $c = 6,575 \text{ \AA}$ Y_2O_3 — 5 мол. %	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 3,779 \text{ \AA}$; $c = 6,585 \text{ \AA}$

Существенно уменьшается выход фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ при обработке шихты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ в потоке водорода сразу при температурах 850-950 °C. При 900 °C получена шихта фазовых составов: 70 мол. % $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 30 мол. % Gd_2O_3 ; 60 мол. % $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ + 40 мол. % Er_2O_3 ; 10 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 90 мол. % Lu_2O_3 .

Образец сульфата тербия $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$, обработанный при 550 °C в течение 3 ч, имеет фазовый состав 60 мол. % $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, 35 мол. % $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, 5 мол. % Tb_4O_7 .

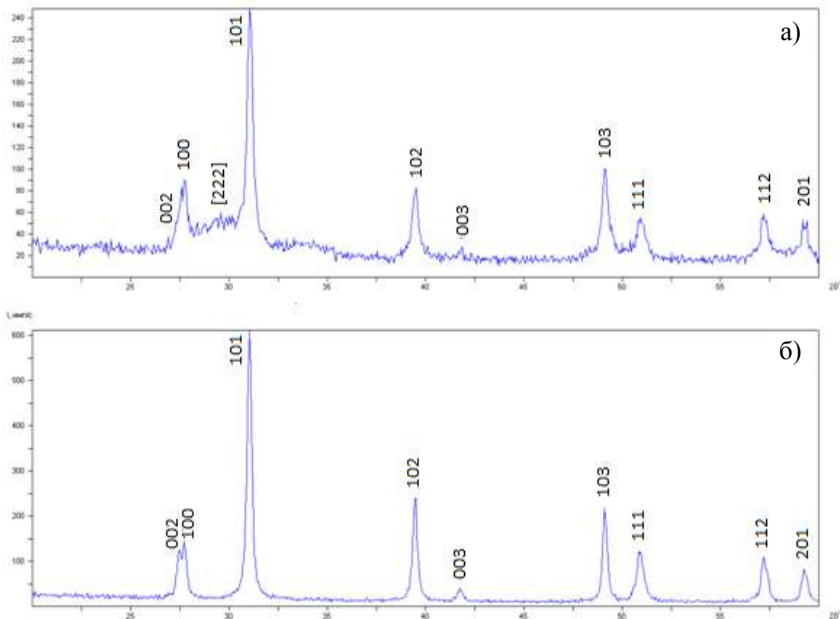


Рис. 3.9.2. Дифрактограммы проб образцов с этапов обработки сульфата лутеция: а) в потоке водорода при 520-600 °С, 5 ч; $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ — 80 мол. %; Lu_2O_3 — 20 мол. %; б) в потоке сероводорода при 950 °С, 5 ч; $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ — 100 мол. %; гексагональная сингония, $a = 3.715 \text{ \AA}$, $c = 6.492 \text{ \AA}$. Условные обозначения: 101 — рефлексы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$; [222] — рефлекс Lu_2O_3

В процессе обработки сульфата тербия в потоке водорода при 550 °С фаза $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ находится в равновесии с соединениями $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ и Tb_4O_7 , что свидетельствует о положении конод в данной части системы Tb-S-O.

С повышением температуры выход $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ уменьшается, а Tb_4O_7 возрастает: 600 °С 95 мол. % $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, 5 мол. % Tb_4O_7 ; 750 °С 65 мол. % $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, 35 мол. % Tb_4O_7 ; 950 °С 40 мол. % $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, 60 мол. % Tb_4O_7 .

Частицы фазы $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, полученные в результате обработки сульфата тербия в потоке H_2S при температуре 1000 °С, имеют плотную

зеренную структуру. Увеличивается число частиц с размерами более 10-15 мкм, начинает протекать агломерация частиц. У частиц появляются правильные геометрические формы (рис. 3.9.3 г).

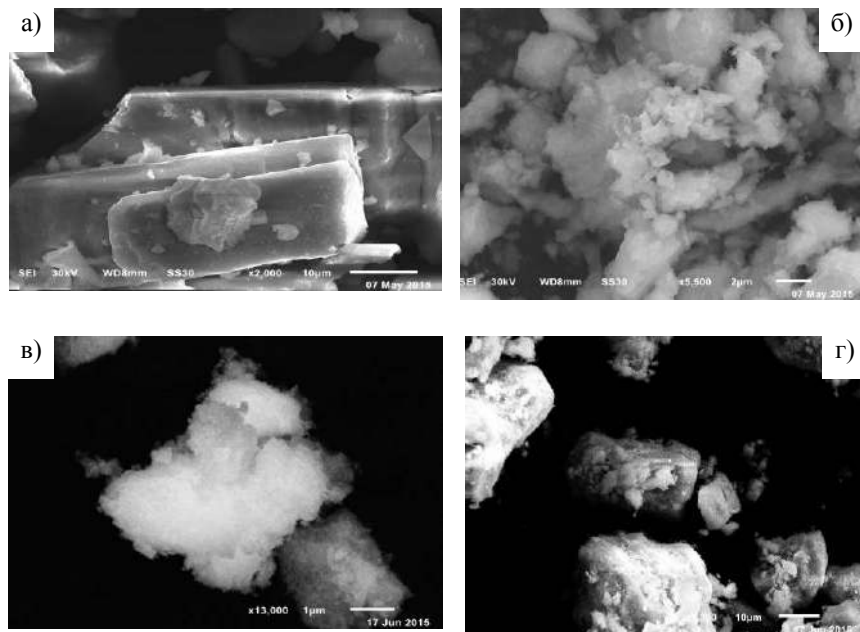


Рис. 3.9.3. Изображения частиц шихты, полученных в условиях. Фазовый состав: а) $Tb_2(SO_4)_3$; б) обработанных при температуре 550 °С, 3 ч в H_2 ; 60 мол. % $Tb_2O_2SO_4$; 30 мол. % Tb_2O_2S ; 10 мол. % Tb_4O_7 ; в) 550 °С, 8 ч H_2 ; 90 мол. % Tb_2O_2S ; 10 мол. % Tb_4O_7 ; г) 550 °С 8 ч в H_2 + 1000 °С, 8 ч в H_2S ; Tb_2O_2S

При 750-1000 °С активно растут кристаллические зерна, образующиеся с поверхности фазы, затрудняется взаимодействие газообразных реагентов с внутренними слоями частиц [22].

Зафиксированы закономерности при обработке безводных сульфатов РЗЭ в потоке водорода при 500-600 °С, а именно: увели-

чение выхода фаз Ln_2O_3 в ряду соединений Gd-Lu, а также возрастание выхода соединений Ln_2O_3 с повышением температуры, что коррелирует с тенденциями уменьшения в ряду РЗЭ термодинамической устойчивости соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и увеличения устойчивости соединений Ln_2O_3 (табл. 3.9.3). Температура плавления $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$, установленная методом ВПТА, составляет 2050 °C.

Таблица 3.9.3

Теплоты образования и температуры плавления соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и Ln_2O_3 [24, 25]

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$ кДж/моль [3]	$T_{\text{пл.}}$ °C	Соединение	$T_{\text{пл.}}$ °C	$-\Delta H^0_{298}$ кДж/моль
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	$1673,0 \pm 14,8$	2080 [3]	La_2O_3	2313	1793
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	$1642,6 \pm 9,5$	2100 [23]	Sm_2O_3	2270	1825,5
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	$1644,9 \pm 4,0$	2160 [24]	Gd_2O_3	2350	1823
$\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$	-	2050 [25]	Er_2O_3	2380	1904

Предложен способ получения оксисульфидов редкоземельных элементов, в котором порошки соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ твердых растворов в системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Gd-Lu}, \text{Y}$) получают путем приготовления шихты и ее последующей обработки в потоке восстановительных и сульфидирующих газов; сущность этого способа состоит в том, что исходную шихту готовят при добавлении к растворам нитратов редкоземельных элементов серной кислоты, путем осаждения, соосаждения, а также кристаллизации, сокристаллизации сульфатов редкоземельных элементов, шихту термически обрабатывают на воздухе при 600 °C в течение 2-3 ч, растирают до фракции менее 100 мкм и обрабатывают в потоке водорода при 500-600 °C в течение до 5-7 ч при скорости подачи водорода 7-8 л/ч (стандартные условия), а затем — в потоке H_2S при 850-950 °C в течение до 7-10 ч для Gd-Lu, или до 5-7 ч для Y при той же скорости подачи H_2S [26].

3.10. Синтез твердых растворов $(Y_{1-x-y}Yb_xEr_y)_2O_2S$ в потоке водорода, сероводорода и их спектральные характеристики

Люминофоры $Y_2O_2S:Yb, Er$, обладающие одновременно длительным послесвечением и антистоксовой люминесценцией, используются для защиты ценных бумаг [28].

В [16, 29] люминофоры $Y_2O_2S:Yb, Er$ синтезированы из шихты оксидов РЗЭ, серы, карбоната щелочного металла, минерализатора спеканием при 1200 °С, в течение 2,5 ч, с последующим промыванием шихты, сушкой и просеиванием продукта.

Синтез твердых растворов $(Y_{1-x-y}Yb_xEr_y)_2O_2S$ в потоке водорода, сероводорода ранее не проводился.

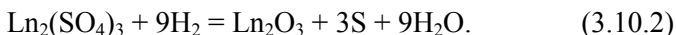
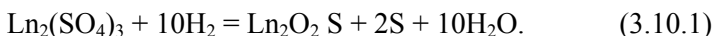
Соосажденные сульфаты пяти составов последовательно обработаны в потоке водорода, сероводорода. Установлен фазовый состав шихты с различных этапов синтеза (табл. 3.10.1, рис. 3.10.1).

Образцы готовили в следующей последовательности: воздействием серной кислотой на растворы нитратов РЗЭ получены сульфаты РЗЭ. Суспензия выпарена до сухого остатка при 70–80 °С. Прокаливание шихты при 600 °С приводит к получению по данным РФА твердого раствора безводных сульфатов РЗЭ (табл. 3.10.1, рис. 3.10.1 а). Для образца состава $(Y_{0,94}Yb_{0,05}Er_{0,01})_2(SO_4)_3$ определена моноклинная сингония, параметры ячейки: $a = 18,191 \text{ \AA}$, $b = 6,723 \text{ \AA}$, $c = 13,448 \text{ \AA}$, $\beta = 102,25^\circ$, $V = 1607,2 \text{ \AA}^3$, СТ β - $Tb_2(SO_4)_3$. При полном растворении порошков твердых растворов сульфатов РЗЭ в H_2O и последующем выпаривании суспензии до сухого остатка при 105 °С получены кристаллогидраты, например, $(Y_{0,94}Yb_{0,05}Er_{0,01})_2(SO_4)_3 \cdot 7,73H_2O$, моноклинная сингония, параметры ячейки: $a = 18,274 \text{ \AA}$, $b = 6,708 \text{ \AA}$, $c = 13,224 \text{ \AA}$, $\beta = 101,34^\circ$, $V = 1589,4 \text{ \AA}^3$, СТ $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (табл. 3.10.1, рис. 3.10.1 б). В полученных образцах гидратов твердых растворов проявляется тенденция уменьшения содержания кристаллизационной воды с увеличением содержания в твердом растворе ионов Yb^{3+} (КЧ = 6) (табл. 3.10.1).

**Фазовый состав шихты с этапов получения порошков
твердых растворов диоксосульфидов РЗЭ**

№ п/п	Соосажденные сульфаты, при 80 °С до сухого остатка, а затем при 600 °С — 1 ч	Состав кристал- логидратов сульфатов РЗЭ, полученных при растворении в воде твердых раство- ров сульфатов РЗЭ и последующем выпаривании при 105 °С	Обработка сульфатов РЗЭ в потоке водорода при 500-600 °С, 5-7 ч	Обработка сульфатов РЗЭ в потоке сероводо- рода при 1000 °С, 5-7 ч		
				Твердый раствор (Y_{1-x-z} $Er_yYb_{-z}O_2S$)	параметры э. я.	
					a, Å	c, Å
1	Твердые растворы безводных сульфатов ($Y_{1-x-y}Yb_xEr_y$) ₂ (SO ₄) ₃	($Y_{0,97}Yb_{0,02}Er_{0,01}$) ₂ (SO ₄) ₃ · 7,85 H ₂ O	Формирующиеся твердые растворы ($Y_{1-x-y}Yb_xEr_y$) ₂ O ₂ S — 95-85 мол. %; ($Y_{1-x-y}Yb_xEr_y$) ₂ O ₃ — 5-15 мол. %	($Y_{0,97}Yb_{0,02}$ $Er_{0,01}$) ₂ O ₂ S	3,779	6,579
2		($Y_{0,94}Yb_{0,05}Er_{0,01}$) ₂ (SO ₄) ₃ · 7,73 H ₂ O		($Y_{0,94}Yb_{0,05}$ $Er_{0,01}$) ₂ O ₂ S	3,779	6,572
3		($Y_{0,91}Yb_{0,07}Er_{0,02}$) ₂ (SO ₄) ₃ · 7,18 H ₂ O		($Y_{0,91}Yb_{0,07}$ $Er_{0,02}$) ₂ O ₂ S	3,775	6,568
4		($Y_{0,87}Yb_{0,10}Er_{0,03}$) ₂ (SO ₄) ₃ · 6,65 H ₂ O		($Y_{0,87}Yb_{0,10}$ $Er_{0,03}$) ₂ O ₂ S	3,772	6,559
5		($Y_{0,82}Yb_{0,15}Er_{0,03}$) ₂ (SO ₄) ₃ · 6,52 H ₂ O		($Y_{0,82}Yb_{0,15}$ $Er_{0,03}$) ₂ O ₂ S	3,770	6,545
6		-		($Y_{0,96}Yb_{0,03}$ $Er_{0,01}$) ₂ O ₂ S	3,780	6,580

При воздействии на шихту потока H₂ при 500-600 °С на первых стадиях обработки (до 2-3 ч) образуются соединения Y₂O₂S, Er₂O₂S, Yb₂O₂S, выход каждого из которых составляет от теоретического 85-95 мол. % Ln₂O₂S (реакция 3.10.1). По параллельно протекающей реакции 2 образуются соединения Ln₂O₃, содержание которых составляет 5-15 мол. % (реакция 3.10.2) (рис. 3.10.1 в).



С увеличением продолжительности обработки шихты в потоке H₂ при 600 °С до 5-7 ч на дифрактограммах проб шихты присутствуют единые размытые рефлексы структур соединений Ln₂O₂S

и Ln_2O_3 (222), что свидетельствует о протекании процессов образования твердых растворов.

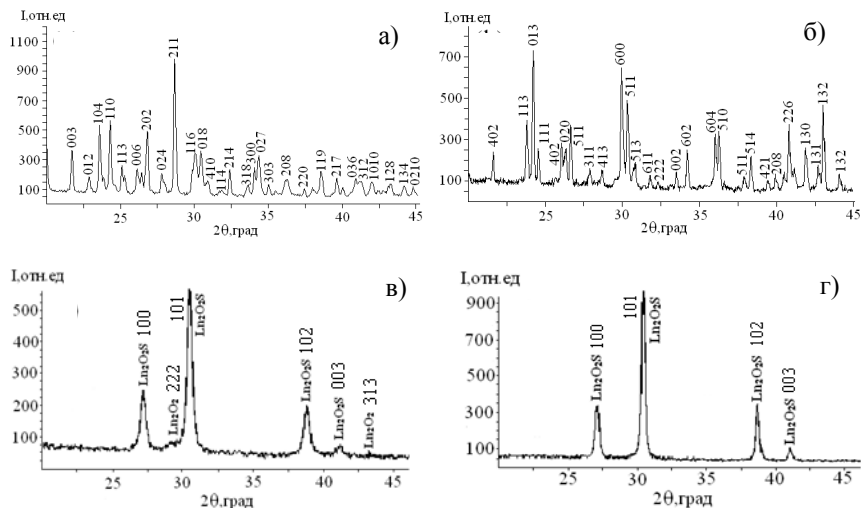


Рис. 3.10.1. Дифрактограммы проб образцов: а) твердый раствор безводного сульфата $(\text{Y}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01})_2(\text{SO}_4)_3$; б) твердый раствор кристаллогидрата сульфата РЗЭ $(\text{Y}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7,73 \text{H}_2\text{O}$; в) формирующийся твердый раствор $(\text{Y}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01})_2\text{O}_2\text{S}$ + фазы Ln_2O_3 , рефлекс (222); г) однофазный образец твердого раствора $(\text{Y}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01})_2\text{O}_2\text{S}$

Воздействие потока H_2S при 1000°C переводит фазы Ln_2O_3 в диоксосульфиды РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ во всем объеме образцов и делает возможным достижение в образцах однофазного состояния (рис. 3.10.1 г).

После 3-4 ч обработки шихты в потоке H_2S на ее дифрактограмме присутствуют только рефлексы твердого раствора $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{O}_2\text{S}$, которые после 4-6 ч обработки становятся узкими, явно выраженными (рис. 3.10.1 г). С увеличением содержания в твердом растворе ионов эрбия и иттербия, $r \text{Er}^{3+}$ (КЧ = 6) = $0,0890 \text{ \AA}$; $r \text{Yb}^{3+}$ (КЧ = 6) = $0,0868 \text{ \AA}$, чьи радиусы меньше, чем $r \text{Y}^{3+}$ (КЧ = 6) = $0,0900 \text{ \AA}$, закономерно уменьшаются параметры элементарной ячейки гексагональной сингонии (табл. 3.10.1) [30].

В процессах термической обработки шихты соосажденных сульфатов и воздействия на шихту потоков H_2 , H_2S , протекают гетерогенные реакции термической диссоциации, образования новых фаз. Изменяется структура шихты, но сохраняется агломератный характер объединения частиц (рис. 3.10.2). Частицы соосажденных сульфатов образованы овальными зернами 1-5 мкм. Фрагменты плотной слоистой структуры чередуются с образующимися пустотами (рис. 3.10.2 б). При увеличении продолжительности обработки образцов в потоке H_2S при 1000 °С до 7-8 ч у большинства частиц шихты формируется огранка, свидетельствующая о росте зерен (рис. 3.10.2 в).

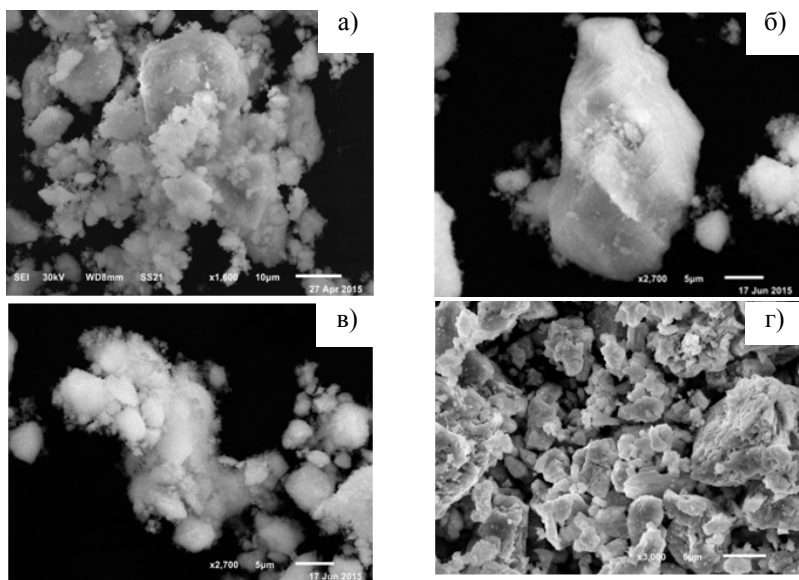


Рис. 3.10.2. Изображения частиц шихты фазовых составов:

- а) соосажденные сульфаты иттрия, иттербия, эрбия 100 мол. % $(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})(SO_4)_3$; б) 95 мол. % $(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})_2O_2S$ + 5 мол. % $(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})_2O_3$ (3 ч при 600 °С в H_2); в) 100 мол. % $(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})_2O_2S$ (3 ч при 600 °С в H_2 + 4 ч при 1000 °С в H_2S); г) $(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})_2O_2S$ в потоке аргона 2 ч при 1200 °С.

Получены на растровом электронном микроскопе JEOLJSM – 6510 LV

При возбуждении непрерывным лазером 974 нм ($0,5 \text{ Вт/см}^2$) порошков твердых растворов наблюдаются пики, характеризующие люминесценцию (рис. 3.10.3 а). Схема электронных переходов пары $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ представлена в работе [31] (рис. 3.10.3 в).

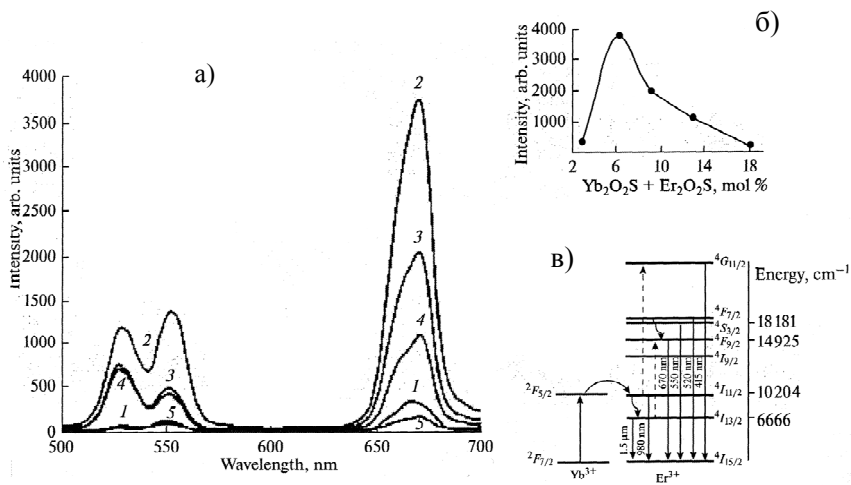


Рис. 3.10.3. а) Спектры ап-конверсионной люминесценции при возбуждении непрерывным лазером 974 нм получены на спектрометре ЛЭСА-0.1-БИОСПЕК: 1 — $(\text{Y}_{0,97}\text{Yb}_{0,02}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3\text{S}$; 2 — $(\text{Y}_{0,94}\text{Yb}_{0,05}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3\text{S}$; 3 — $(\text{Y}_{0,91}\text{Yb}_{0,07}\text{Er}_{0,02})_2\text{O}_3\text{S}$; 4 — $(\text{Y}_{0,87}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,03})_2\text{O}_3\text{S}$; 5 — $(\text{Y}_{0,82}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,03})_2\text{O}_3\text{S}$; б) график зависимости величины ап-конверсионной люминесценции от содержания суммы диоксосульфидов иттербия и эрбия в твердом растворе; в) схема реализации ап-конверсии в системе ионов $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ по данным [31]

Ионы Yb^{3+} обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния иона-акцептора Er^{3+} обладают длительным временем жизни. Ион-донор Yb^{3+} может безызлучательно передать на долгоживущее состояние иона-акцептора Er^{3+} сразу несколько поглощенных фотонов. Про-

исходит увеличение энергии возбужденного метастабильного состояния, и, соответственно, уменьшение длины волны люминесценции [31].

Длины волн 530 и 555 нм зеленой области спектра соответствуют переходам с уровня ${}^4F_{7/2}$ на уровень ${}^4I_{15/2}$ и с уровня ${}^4S_{3/2}$ на уровень ${}^4I_{15/2}$. Соотношение интенсивности пиков 530 и 555 нм коррелирует с соотношением содержащихся в твердом растворе ионов Yb^{3+} и Er^{3+} . Для состава 2 соотношение равно $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+} = 5:1$. Для составов 3 и 4, у которых пик 530 нм является более интенсивным, $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+} \approx 3:1$. Пик красной области спектра с длиной волны 675 нм соответствует переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [31].

В зависимости интенсивности излучения от состава образцов имеется явно выраженный максимум на составе $(\text{Y}_{0,94}\text{Yb}_{0,05}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$ (образец 2). Интенсивность свечения у образца составляет около 1% от возбуждающего лазерного излучения (рис. 3.10.3 б).

В твердом растворе $(\text{Y}_{0,94}\text{Yb}_{0,05}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$ (состав 1, табл. 3.10.1) наиболее вероятно достигается соотношение матричных и легирующих ионов, близкое к оптимальному. Плавное понижение интенсивности люминесценции в ряду твердых растворов составов $94 \rightarrow 91 \rightarrow 87 \rightarrow 82$ мол. % $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ коррелирует с уменьшением концентрации матричных ионов.

Присутствие в образце примесных фаз твердых растворов полуторных оксидов РЗЭ, полуторных сульфидов РЗЭ уменьшает интенсивность люминесценции. Частицы фазы $(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)_2\text{O}_3$ остаются, как правило, в центре агломератов, когда образец «недосульфидирован». Фаза $(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)_2\text{S}_3$ образуется с поверхности частиц в случае «избыточного» сульфидирования. Присутствие примесных фаз снижает люминесценцию в большей степени, чем следовало ожидать исходя из содержания примесей в образцах и в предположении аддитивного изменения интенсивности люминесценции от фазового состава образца. Люминесценция однофазного образца состава $(\text{Y}_{0,96}\text{Yb}_{0,03}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$ на длине волны 550 нм составляет 43 300 AU (рис. 3.10.5, табл. 3.10.2). Образец того же состава, содержащий 10 мол. % $(\text{Y}_{0,96}\text{Yb}_{0,03}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$, имеет люминесценцию

5100 AU. Содержание в образце 3 мол. % $(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2S_3$ снижает интенсивность люминесценции до 27 800 AU (рис. 3.10.4, табл. 3.10.2).

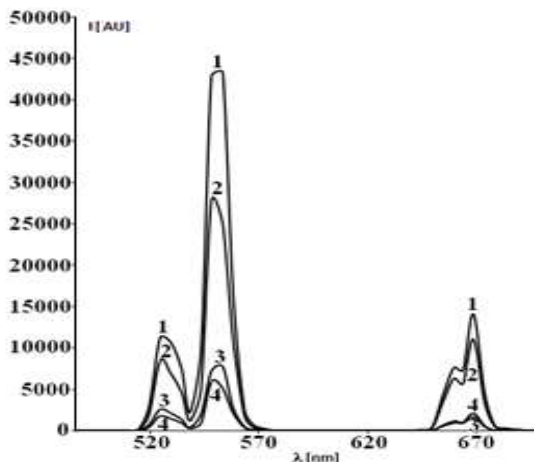


Рис. 3.10.4. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов получены при возбуждении импульсным фемтосекундным лазером Chameleon Ultra II, длина волны — 980 нм, конфокальный микроскоп Carl Zeiss

Таблица 3.10.2

**Фазовый состав образцов и интенсивность их люминесценции
для длины волны**

№	Составы	Максим. люмин.
1	$(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2O_2S$ однофазный 100 мол. %	43 300
2	97 мол. % $(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2O_2S$ + 3 мол. % $(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2S_3$	27 800
3	$(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2O_2S$ в потоке Ar 2 ч при 1200 °C + 0,5 мол. % $(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2O_3$	7700
4	90 мол. % $(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2O_2S$ + 10 мол. % $(Y_{0.96}Yb_{0.03}Er_{0.01})_2O_3$	5100

В процессе отжига порошка однофазного образца состава $(Y_{0,96}Yb_{0,03}Er_{0,01})_2O_2S$ при 1200 °C в потоке аргона чистотой 99,993 изменилась зеренная структура образца. Существенно уменьшилось количество мелких зерен, большинство зерен приобрели огранку, зерна спеклись. Однако изменился состав твердого раствора, в образце появилась вторая фаза 0,5 мол. % $(Y_{0,96}Yb_{0,03}Er_{0,01})_2O_3$.

Оксисульфиды Ln_2O_2S дефектны в катионных и анионных подрешетках [32]. В реакторе при отжиге за счет сорбированных газов не достаточной чистоты аргона имелось парциальное давление O_2 порядка 1-3 мм рт. ст. Скорее всего, произошло насыщение анионной подрешетки твердого раствора ионами O^{2-} . Увеличились параметры э. я. твердого раствора с $a = 3.783 \text{ \AA}$, $c = 6.586 \text{ \AA}$ в образце $(Y_{0,96}Yb_{0,03}Er_{0,01})_2O_2S$ до $a = 3.790 \text{ \AA}$, $c = 6.599 \text{ \AA}$ в образце состава $(Y_{0,96}Yb_{0,03}Er_{0,01})_2O_{2+x}S_{2-y}$. Присутствующая примесь твердого раствора полутормного оксида РЗЭ образовалась, вероятнее всего, на поверхности зерен. Люминесценция образца уменьшилась до 7700 AU.

3.11. Люминесценция твердых растворов диоксосульфидов

Данные по синтезу твердых растворов диоксосульфидов редкоземельных элементов, в т. ч. в виде нанопорошков, и изучение их люминесценции представлены в ряде современных статей.

В работе [33] исследованы спектральные характеристики полупрозрачной оптической керамики оксисульфида гадолиния, легированного Nd^{3+} , которые считаются перспективными для 1-мм генерации с высокой квантовой эффективностью. Анализ многофононной релаксации (MR), низкой скорости $4I_{11/2}$ лазерного уровня в керамике обеспечивается за счет использования нелинейной теории MR для многочастотной модели колебаний решетки. Экспериментально установлена и проанализирована зависимость скорости MR для переходов с одинаковым числом фононов $p = 4$ по степени фононного спектра и Nd^{3+} до ближайшего к лигандам расстояния R_0 . Для первоначального лазерного уровня $4F_{3/2}$

в $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}^{3+}$ керамическими образцами обеспечивается переносом энергии. Наблюдаются и проанализированы различные этапы передачи: прямая передача энергии и энергии стационарной миграции контролируемой стадии. Устанавливается механизм диполь-дипольной передачи энергии и определяются микропараметры передачи энергии и миграции [33].

В [34] представлены данные о нестабильности состава $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$. До сих пор более 1000 UV конвертированных люминофоров были зарегистрированы для потенциального применения в белых светодиодах (WLEDs), но большинство из них (например, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$, YAG: Ce или $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$) страдают от внутренней проблемы, такой как тепловая неустойчивость, цвет старения или реабсорбция люминофоров в смешанном покрытии устройств [34].

В [35] исследованы люминофоры $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, легированного ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , полученные с помощью твердофазного синтеза и нанесенные на стандартные инфракрасные светодиоды AL123A. При возбуждении излучением с 940 нм от светодиода структуры демонстрируют интенсивное видимое свечение, преобразующееся с повышением частоты. Максимальная яркость 2340 кд/м^2 зеленого и красного свечения до преобразования в соответствующих длинах волн около 550 и 600 нм наблюдается для соединения $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, легированного ионами 2 ат. % Er^{3+} и 6 ат. % Yb^{3+} . Отношение интенсивности зеленой (или красной) люминесценции до преобразования к интенсивности инфракрасного свечения Стокса растет с увеличением приложенного напряжения. Эффективность видимого свечения из светодиодных структур $\eta = 1,2 \text{ лм/Вт}$ при напряжении 1,5 В [35].

В [36] новый «Невидимый» ИК-люминофор $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$, легированный Ce^{3+} , может быть использован для подавления видимого антистоксового свечения люминофора при возбуждении в диапазоне 0.90-0.98 мкм. Этим эффектом воспользовались, чтобы создать новый, эффективный «невидимый» ИК-люминофор, излучающий в диапазоне 1,5-1,6 мкм.

Изучены два соединения лантанидов (La^{3+} и Sm^{3+}), полученные в растворе воды и этилового спирта, использующих анионный дифенил-4-амин сульфонат (DAS) в качестве поверхностного лиган-

да [37]. Оба сульфоната были охарактеризованы с помощью ИК, ТГ/ДТГ (O_2 и N_2). Термическая обработка обоих соединений при 1273 К на воздухе оставляет остатки различного процентного содержания оксисульфида и оксисульфата лантанидов, показанных на синхротронной рентгенограмме с высокой разрешающей способностью, включая анализ Ритвельда.

Наноленты $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ были успешно получены по методу электроформования с использованием сульфуризационного процесса: подготовленные нанополоски $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и порошки серы в качестве источника серы методом двойного тигля [38]. Рентгеноструктурный анализ показал, что наноленты $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ имели чисто шестиугольную структуру с *пр. гр. P3m1*. Сканирующий электронный микроскоп показал изображения, на которых ширина и толщина наноленты $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ были около 6,7 и 125 нм, соответственно. При возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 325 нм, наноленты $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ давали красные выбросы доминирующих пиков при 628 и 618 нм, которые приписаны к $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу Eu^{3+} -ионов. Было установлено, что оптимальная концентрация легирования Eu^{3+} -ионов в наноленты $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ составила 3%. По сравнению с объемной частицей, $Eu^{3+}-O^{2-}/S^{2-}$ полосы переноса заряда (260 и 325 нм). Нанолента $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ показала значительный синий сдвиг. Был также предложен механизм формирования наноленты $Y_2O_2S:Eu^{3+}$. Этот новый метод сульфуризации имеет большое значение не только в изучении морфологии оксидов редкоземельных элементов, но и для изготовления чистофазных редких РЗЭ Земли при низкой температуре по сравнению с обычным способом [38].

Получены полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ путем прокаливания электроформованных композитных нановолокон PVP/[$Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$], а затем полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ были успешно синтезированы сульфуризацией в качестве полученного — полого нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ с помощью сдвоенного тигля с использованием порошков серы в качестве источника серы [39]. Образцы были подробно исследованы с помощью рентгеновской дифрактометрии (XRD), сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), энергии рентгеновской спектроскопии и флуоресцентной спектро-

скопии. Анализ дифракции рентгеновских лучей показывает, что полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ являются чисто гексагональной фазой с *пр. гр. P3m1*. Наблюдение SEM показывает, что подготовленные нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, очевидно, имеют структуру с полым центром со средним внешним диаметром 184 ± 26 нм. При возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 260 нм полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ демонстрируют красные выбросы доминирующих пиков эмиссии при 628 и 618 нм, возникающие из $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ энергетических уровней переходов Eu^{3+} -ионов. Люминесцентная интенсивность полых нановолокон $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ заметно возрастает с увеличением легирующей концентрации ионов Eu^{3+} и достигает максимума при 3 мол. % Eu^{3+} -ионов. Цветное излучение образцов находится в красной области в CIE координатах диаграммы цветности. Предлагается также возможный механизм формирования полых нановолокон $Y_2O_2S:Eu^{3+}$. Этот метод подготовки может быть применен для получения полых нановолокон других редкоземельных РЗЭ [39].

В работе [40] нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} получены путем электроформования поливинилпирролидона и композитных нановолокон: (PVP)/[$Y(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, $Er(NO_3)_3$]. Впервые люминесцентные нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} до преобразования были успешно синтезированы с помощью наследования морфологии и сульфуризацией вышеуказанного электроформованного производного нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} с использованием порошков серы путем прокаливании в двойном тигле. Анализ дифракции рентгеновских лучей показывает, что нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} имеют чисто шестиугольную структуру с *пр. гр. P3m1*. По результатам исследований на FESEM и ПЭМ, диаметры нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} составляют 105 ± 13 нм, а нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} состоят из наночастиц с диаметром в диапазоне от 40 до 70 нм. Уп-преобразование анализа спектра излучения показывает, что нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} демонстрируют сильное зеленое и красное центрированное излучение на преобразование с повышением частоты 526, 548 и 668 нм, соответственно. Зеленые выбросы и красное излучение отнесены соответственно к $2H_{11/2}/4S_{3/2}$, $4I_{15/2}$ и $4F_{9/2}$, $4I_{L5/2}$ энергетическим уровням перехода

ионов Er^{3+} . Предлагается также механизм формирования нановолокна $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} апконверсии люминесценции. Что еще более важно, эта новая стратегия и технология изготовления имеют универсальное значение для получения других редких РЗЭ Земли с различной морфологией [40].

Катализаторы на основе сульфидов и оксисульфидов РЗЭ, $\text{LnTaO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$, $\text{Ln}_{10}\text{OS}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) и $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$ последовательно синтезируются в сульфуризационном потоке H_2S [41]. В процессе сульфуризации снизилась энергия запрещенной зоны с 4 до 3 эВ, из-за образования занятых орбиталей s^3p на вершине валентной зоны. В соответствии с малой шириной запрещенной зоны, эволюция H_2 от 0,01М Na_2S и 0,01М раствора системы Na_2SO_3 наблюдалась при облучении светом до 500 нм. Скорость эволюции H_2 при облучении светом из 500 нм увеличивалось в порядке $\text{Ni} / \text{LaTaO}_{3.5}\text{S}_{0.5} \setminus \text{Ru} / \text{La}_{10}\text{OS}_{14} \setminus \text{Pt} / \text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$.

Интеркаляция калия в катион-дефицитный Радлезден-Поппер РЗЭ $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ с образованием $\text{KY}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ была проведена с помощью реакции РЗЭ с парами калия в герметично закрытых металлических трубках при 400 °С, нафталид калия в ТГФ при 50 °С, или калия в жидком аммиаке при низких температурах до -78 °С [42].

Кристаллическая структура $\delta\text{-Y}_2\text{S}_3$ и Y_2OS_2 δ -тип Y_2S_3 была получена в виде соломенно-желтых листовидных монокристаллов путем окисления $\text{YClH}_{0.67}$ (или $\text{Na}_{0.25}\text{YClH}_{0.75}$) с серой в присутствии NaCl в качестве флюса (в танталовой ампуле, 850 °С, 7 г) в качестве сульфидного основного продукта [43]. Более удобный способ подготовки D-типа, изначально Y_2S_3 , полученного из элементов в молярных соотношениях 2:3, преимущественно в потоке NaCl , при прочих аналогичных условиях. Кристаллическая структура D-типа Y_2S_3 (моноклинная, $P21/m$ (без. 11), $a = 1752,34$ (9), $b = 401,07$ (3), $c = 1017,36$ (6), $V = 98.601$ (4), $Z = 6$) содержит шесть кристаллографически независимых Y^{3+} в виде искаженного октаэдрического дерева и дерева тригональной призматически ограниченной координации S^{2-} . Бледные желтые (иногда черные) кирпичики в форме монокристаллов Y_2OS_2 (моноклинная, $P21/c$ (нет. 14), $a = 825,54$ (6), $b = 688,52$ (5), $c = 685,33$ (5), $b = 99.629$ (7), $z = 4$) стали важным побочным продуктом, когда использовались кисло-

род, изначально загрязненный хлоридом (например, YOCl). Два кристаллографически различных Y^{3+} , с семью ближайшими соседями халькогенидами, создают кристаллическую структуру, где O^{2-} центрированные $[\text{Y}^{3+}]_4$ тетраэдры являются основным структурным признаком [43].

Впервые проведен синтез наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (NPS) путем осаждения гидроксикарбоната с последующей сульфуризацией в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ при 750°C [44]. Это первый случай, когда размер $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ NPs может быть точно получен от 60 до более чем 200 нм путем регулирования осаждения среды, времени созревания и маршрута сульфуризации. В РЗЭ $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ NPs излучают сильное красное свечение при 624 нм при возбуждении ближней УФ (363 нм) или с помощью рентгеновских лучей. Таким образом, их можно рассматривать как нанолюминофоры и наносцинтилляторы. Затем поверхность РЗЭ NPs была изменена с помощью аминокремнезема или с помощью мезопористой оболочки с диоксидом кремния (толщина 10–15 нм). Интенсивность люминесценции европия в окисульфиде гадолиния NPs была сохранена в частицах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, покрытых аминокремнеземом, в то время как она была значительно улучшена в $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$ с покрытием мезопористым диоксидом кремния: Eu^{3+} , mSiO_2 . Эта новая универсальная наноплатформа может быть без изменений усвоена в живых клетках мыши NH_3T_3 , не цитотоксическим до 1 мг ML_1 и так же легко отображена с помощью эпифлуоресцентной микроскопии с возбуждением в NUV. Следовательно, эти сферические монодисперсные нанолюминофоры $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ можно рассматривать как очень перспективный новый флуоресцентный зонд для био-маркировки, лучший, чем соответствующие наночастицы оксида или фторида [44].

Установлены основные закономерности изменения спектрально-кинетических свойств полос люминесценции твердых растворов $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3\text{S}$ в области 400–2000 нм при возбуждении лазерным излучением 790 и 810 нм [45]. На их основании разработаны «невидимые», при возбуждении лазерным излучением диапазона 790–810 нм, ИК-люминофоры с регулируемым и воспроизводимым

соотношением интенсивностей трех групп ИК-полос люминесценции в областях 770-840, 1360-1520 и 1650-1980 нм соответственно.

Установлены основные закономерности видимой и ИК-люминесценции в области 450-1600 нм твердых растворов $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ при возбуждении на длине волны 365 нм и зависимости от концентрации ионов Eu^{3+} [46].

Проведено исследование люминофоров состава $Y_{1.80}Er_{0.10}Yb_{0.10}O_2S$, полученных твердотельной реакцией [47]. Проанализированы коэффициент диффузного отражения, возбуждения люминесценции, а также спектры Стокса и антистоксовой фотолюминесценции этого материала при оптическом возбуждении двумя источниками света. Наблюдалось видимое свечение, когда два резонансных инфракрасных фотона различных энергий были поглощены последовательно. Этот эффект можно понять с точки зрения метастабильных состояний, $4I_{11/2}$ возбужденного состояния уровня иона эрбия, из которых происходят переходы на более высокие энергетические уровни, возникающие, когда поглощаются инфракрасные фотоны.

Список литературы

1. Андреев, О. В. Особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом / О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко, Е. И. Сальникова, Н. А. Хритохин, К. С. Зырянова // Журн. неорг. химии. — 2016. — Т. 61, № 3. — С. 312-317.
2. Андреев, П. О. Кинетика превращений $Ln_2O_2SO_4$ в Ln_2O_2S ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) в потоке водорода / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова, А. А. Кислицын // Журн. физ. химии. — 2013. — Т. 87, № 9. — С. 1490-1495.
3. Супоницкий, Ю. Л. Оксосульфиды редкоземельных элементов / Ю. Л. Супоницкий, Г. М. Кузьмичева, А. А. Елисеев // Успехи химии. — 1988. — Т. LVII, вып. 3. — С. 367-383.
4. Сальникова, Е. И. Кинетика фазовых превращений в системах $Ln_2(SO_4)_3-H_2$ ($Ln = La-Er, Y$), $Ln_2O_2SO_4-H_2$ ($Ln = La-Sm$): автореф. дис ... канд. хим. наук / Е. И. Сальникова. — Тюмень, 2012. — 22 с.
5. Лицензионная база данных PCPDFWin. Версия 2.02. Вып. 2007.
6. Браун, М. Реакции твердых тел: пер. с англ. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. — М.: Мир, 1983. — 360 с.

7. Львовский, Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул / Е. Н. Львовский. — М.: Высшая школа, 1982. — 224 с.
8. Андреев, О. В. Кинетика образования $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ при обработке сульфата в потоке водорода / О. В. Андреев, Е. И. Сальникова, А. А. Якупов // Вестник Тюменского государственного университета. — 2009. — № 6. — С. 263-267.
9. Сальникова, Е. И. Кинетика образований фаз при обработке $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в потоке водорода / Е. И. Сальникова, Д. И. Калиев, П. О. Андреев // Журн. физ. химии. — 2011. — Т. 85, № 12. — С. 2273-2277.
10. Комиссарова, Л. Н. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы / Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий [и др.]. — М: Наука, 1986. — 366 с.
11. Сальникова, Е. И. Кинетические диаграммы фазовых превращений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в потоке H_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) / Е. И. Сальникова, П. О. Андреев, С. М. Антонов // Журн. физ. химии. — 2013. — Т. 87, № 8. — С. 1289-1293.
12. Андреев, П. О. Кинетические схемы химических превращений, морфология частиц при взаимодействии $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с водородом / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова, О. В. Андреев, И. М. Ковенский // Журн. физ. химии. — 2016. — Т. 90, № 1. — С. 16-21.
13. Андреев, П. О. Получение соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) в потоке водорода, сероводорода / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова, И. М. Ковенский // Неорган. материалы. — 2014. — Т. 50, № 10. — С. 1102-1107.
14. Андреев, О. 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 / О. В. Андреев, Е. И. Сальникова, Д. В. Журавский // Вестник Тюменского государственного университета. — 2010. — № 3. — С. 215-220.
15. Серебrenников, В. В. Курс химии редкоземельных элементов / В. В. Серебrenников, Л. А. Алексеевко. — Томск: ТГУ, 1963. — 441 с.
16. 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 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Б. В. Михитарьян. — Ставрополь, 2007. — 171 с.
17. Sal'nikova, E. I. Kinetic Diagrams of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ Phase Transformations in a H_2 Flow ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) / E. I. Sal'nikova, P. O. Andreev, S. M. Antonov // Russ. J. Phys. Chem. — 2013. — Vol. 87, № 8. — P. 1280-1283.

18. Andreev, O. V. The phase diagram of the system / O. V. Andreev, A. S. Vysokikh, V. G. Vaulin // Russ. J. Inorg. Chem. — 2008. — V. 53, № 8. — P. 1320-1324.
19. Палатник, Л. С. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах / Л. С. Палатник, А. И. Ландау. — Харьков, 1961. — 405 с.
20. Пат. 2496718 Российская Федерация, МПК C01F 17/00 (2011.10). Способ получения порошков твердых растворов оксисульфидов лантана, неодима, празеодима и самария / П. О. Андреев, Н. Л. Гельмел; заявитель и патентообладатель Тюменский государственный университет. — (RU2496718C2); заявл. 17.10.2011; опубл. 27.10.2013. — 14 с.
21. Сальникова, Е. И. Синтез двойного оксисульфида лантана — неодима (LaNd)O₂S в системе La₂(SO₄)₃-Nd₂(SO₄)₃-H₂ / Е. И. Сальникова, О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 6. — URL: www.science-education.ru/106-7953 (дата обращения: 21.04.2013).
22. Сальникова, Е. И. Химические превращения при обработке сульфата тербия Tb₂(SO₄)₃ в потоке водорода, сероводорода / Е. И. Сальникова, О. В. Андреев // Современные проблемы науки и образования. — 2015. — № 2-2. — URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21754> (дата обращения: 01.02.2016).
23. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы Sm₂S₃-Sm₂O₃ / О. В. Андреев, А. С. Высоких, В. Г. Ваулин // Журн. неорг. химии. — 2008. — Т. 53, № 8. — С. 1414-1418.
24. Андреев, П. О. Фазовые диаграммы систем Ln₂S₃-Ln₂O₃ (Ln = Gd, Dy) / П. О. Андреев, П. П. Федоров // Журн. неорг. химии. — 2013. — Т. 58, № 6. — С. 1188-1193.
25. Андреев, О. В. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов: учеб. пособие / О. В. Андреев, Л. Н. Моница, В. О. Андреев [и др.]. — Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2014. — 512 с.
26. Пат. 2554202 Российская Федерация, МПК C01F 17/00 (2006.01), C09K 11/84 (2006.01) Способ получения порошков соединений диоксосульфидов редкоземельных элементов Ln₂O₂S и твердых растворов на их основе Ln'₂O₂S-Ln''₂O₂S (Ln, Ln', Ln'' = Gd-Lu, Y) / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова; заявитель и патентообладатель Тюменский государственный университет. — № 2013142740/05; заявл. 19.09.2013; опубл. 27.06.2015, бюл. № 18. — 14 с.
27. Андреев, П. О. Синтез и спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов (Y_{1-x-y}Yb_xEr_y)₂O₂S / П. О. Андреев, Е. И. Сальникова

- ва, О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко, И. М. Ковенский // Неорган. материалы. — 2017. — Т. 53, № 2. — С. 185-191.
28. Xin, Lu. A novel strategy to synthesize $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ luminescent nanobelts via inheriting the morphology of precursor / Lu Xin, Yang Liying, Ma Qianli [et al.] // J. Mater Sci: Mater Electron. — 2014. — № 25. — P. 5388-5394.
29. Manashirov, O. Ya. Luminescence of $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3\text{S}$ solutions under UV excitation / O. Ya. Manashirov, E. M. Zvereva, A. N. Lobanov // Inorganic Materials. — 2016. — Vol. 52, № 2. — P. 186-193.
30. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallography. — 1976. A. 32. — P. 751-767.
31. Кузнецова, Ю. О. Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы / Ю. О. Кузнецова // Изв. Самарского науч. центра РАН. — 2013. — Т. 15, № 4. — С. 112-115.
32. Biondo, V. Gemetric magnetic frustration in $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ oxysulfides ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd) / V. Biondo, P. W. C. Sarvezuk, F. F. Ivashita [et al.] // Materials Research Buletin. — 2014. — V. 54. — P. 41-47.
33. Orlovskii, Yu. V. Oxysulfide optical ceramics doped by Nd for one micron lasing / Yu. V. Orlovskii, K. K. Pukhov, M. V. Polyachenkova, P. P. Fedorov, O. K. Alimov, E. I. Gorokhova, V. A. Demidenko, O. A. Khristich, R. M. Zakalyukin, T. T. Basiev // Journal of Luminescence. — 2007. — V. 125, I. 1. — P. 201-215.
34. Fengwen Kang. Controlling the Energy Transfer via Multi Luminescent Centers to Achieve White Light/Tunable Emissions in a Single-Phased $\text{X}_2\text{-Type } \text{Y}_2\text{SiO}_5\cdot\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ Phosphor For Ultraviolet Converted LEDs / Fengwen Kang, Yi Zhang, Mingying Peng. // Journal of Inorganic Chemistry. — 2015. — V. 54, I. 4. — P. 1462-1473.
35. Грузинцев, А. Н. Люминесцентные свойства светодиодов на основе арсенида галлия с антистоксовым люминофором $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Er}, \text{Yb}$ / А. Н. Грузинцев, К. Бартхоу, П. Беналул // Физика и техника полупроводников. — 2008. — Т. 42, № 3. — С. 365-369.
36. Георгобиани, А. Н. Новый многофункциональный люминофор на основе оксосульфида иттрия / А. Н. Георгобиани, В. Б. Гутан, О. Я. Маширов // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2010. — Т. 37, № 10. — С. 14-22.
37. Machado L. C. Formation of oxysulfide LnO_2S_2 and oxysulfate LnO_2SO_4 phases in the thermal decomposition process of lanthanide sulfonates ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) / L. C. Machado, M. T. D'Orlando de Azeredo, H. P. Soares Correˆa, J. do

- Rosa'rio Matos, I. O. Mazali // Journal of thermal analysis and calorimetry. — 2012. — V. 107. — P. 305-311.
38. Yang, L. Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} luminescent nanobelts via electrospinning combined with sulfurization technique / L. Yang, J. Wang, X. Dong, G. Liu, W. Yu // Journal of Materials Science. — 2013. — V. 48, № 2. — P. 644-650.
39. Lei, H. Fabrication of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} hollow nanofibers by sulfurization of Y_2O_3 : Eu^{3+} hollow nanofibers / H. Lei, P. Mengmeng, Lv Yao, Gu Yuting, W. Xiaofei, L. Dan, K. Qingling, D. Xiangting // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2015. — V. 26, № 2. — P. 677-684.
40. Xin, L. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Yb^{3+} , Er^{3+} nanofibers: novel fabrication technique, structure and up-conversion luminescent characteristics / L. Xin, Ya. Ming, Ya. Liying, M. Qianli, D. Xiangting, T. Jian // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2015. — V. 26, № 6. — P. 4078-4084.
41. Keita Ikeue, Shingo Ando, Tomohiro Mitsuyama, Yusuke Ohta, Keishi Arayama, Akiko Tsutsumi, Masato Machida. Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide-based oxysulfides. Topics in Catalysis. — 2008. — V. 47, № 3-4. — P. 175-180.
42. Rutt, O. J. The Cation-Deficient Ruddlesden-Popper Oxysulfide $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ as a Layered Sulfide: Topotactic Potassium Intercalation To Form $\text{KY}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ / O. J. Rutt, T. L. Hill, Z. A. Ga'l, M. A. Hayward, S. J. Clarke // Journal of Inorganic Chemistry. — 2003. — V. 42. I. 24. — P. 7906-7911.
43. Schleid, T. Crystal structures of $\text{D-Y}_2\text{S}_3$ and Y_2OS_2 / T. Schleid // J. Solid State Inorg. Chem. — 1992. — T. 29. — P. 1015-1028.
44. Semiyau, A. Osseni, Severine Lechevallier, ect. New nanoplatform based on $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ core: synthesis, characterization and use for in vitro biolabelling / Semiyau. A. Osseni, Severine Lechevallier, ect. // Journal of materials chemistry. — 2011. — V. 21. — P. 18365-18372.
45. Манаширов, О. Я. Синтез твердых растворов $(\text{Y}_{1-x}\text{T}_{\text{mx}})_2\text{O}_2\text{S}$ и их люминесценция при ИК-возбуждении / О. Я. Манаширов, А. Н. Георгобиани, В. Б. Гутан, Е. М. Зверева, А. Н. Лобанов // Неорган. материалы. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 281-286.
46. Манаширов, О. Я. Исследование люминесценции твердых растворов $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ при УФ-возбуждении / О. Я. Манаширов, Е. М. Зверева, А. Н. Лобанов // Неорган. материалы. — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 222-230.
47. Грузинцев, А. Н. Двухфотонное возбуждение антистоксовой фотолюминесценции соединения $\text{Y}_{1.80}\text{Er}_{0.10}\text{Yb}_{0.10}\text{O}_2\text{S}$ / А. Н. Грузинцев // Неорган. материалы. — 2014. — Т. 50, № 8. — С. 885-890.

4. НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИСУЛЬФИДОВ ЛАНТАНОИДОВ, ПОВЕРХНОСТНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПРИВИВКИ БИОМОЛЕКУЛ

4.1. Введение в наномедицину

Причиной прогресса медицины является не только глубокое понимание биологических процессов, но также и то, каким образом технология позволяет распространять и использовать результаты исследований.

Наномедицина — использование наноструктур в медицине для диагностики и лечения заболеваний. В диагностировании наноструктуры могут быть использованы как *in vivo*-, так и *in vitro*-методы. При *in vitro* наночастицы (НЧ) и манипуляционные устройства или устройства обнаружения позволяют распознавать, захватывать и накапливать биомолекулы, в то время как в *in vivo* эти НЧ используются как контрастные агенты для визуализации. В этом случае наблюдается большой спрос на разработку высокоэффективных многофункциональных агентов визуализации с помощью простых методов синтеза.

С целью улучшения сродства НЧ по отношению к биологическим рецепторам и увеличения срока службы НЧ в крови необходимо химическое модифицирование их поверхности.

В этой главе мы кратко представим различные существующие НЧ оксисульфидов лантаноидов с их значением в диагностической визуализации, оптимизированные процессы синтеза и химического модифицирования поверхности наночастиц, а также различные приложения, разработанные в диагностической визуализации.

В октябре 2011 г. Комиссия Европейского союза определила наноматериал как материал, основные составляющие которого

имеют размеры от 1 до 100 нм [1]. Наночастица в таком случае — это агрегат из атомов, образующих объект, у которого по меньшей мере одно измерение находится в диапазоне от 1 до 100 нм.

4.2. Различные наночастицы оксидов и оксисульфидов лантаноидов, применяемые в диагностической визуализации

Существует большое разнообразие НЧ, начиная от золотых частиц до липосом, минуя полимерные наночастицы. Даже если выбор ядра частиц изначально направлен в отношении защиты и возможного высвобождения агентов, представляющих интерес, контроль поверхности также важен. В действительности поверхностные свойства позволяют частице передавать терапевтические или диагностические агенты для целевой области. Ядро этих НЧ, как правило, состоит из органических или неорганических комплексов. Мы опишем в этой главе только НЧ оксидов и оксисульфидов лантаноидов.

Значительно развилась за последнее десятилетие разработка НЧ на основе лантаноидов, и, более конкретно, оксидов и оксисульфидов лантаноидов, легированных или не легированных такими частицами как Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} .

Легированные или нелегированные НЧ Gd_2O_3 обычно синтезируются посредством соосаждения [2, 3], пиролиза распыляемого вещества [4] и по твердофазной реакции [5] с размерами от 2 до 500 нм, в зависимости от методики синтеза. Поверхность этих НЧ может быть легко модифицирована пересадкой биологических молекул для применения биообнаружения [3, 4]. НЧ Gd_2O_3 также представляют большой интерес для МРТ из-за контрастных способностей гадолиния.

Huang и др. [6] синтезировали золь-гель-методом полые, пористые, суперпарамагнитные и парамагнитные НЧ Gd_2O_3 размером меньше 200 нм. Когда поверхность полых наночастиц Gd_2O_3 покрыта углеродной пленкой, эти частицы с парамагнитными свойствами приобретают свойства суперпарамагнитных. Сильная контра-

ственная способность была также отмечена на МРТ-испытаниях *in vivo*. Вдобавок была доказана хорошая биологическая совместимость и клеточная жизнеспособность этих НЧ.

Некоторое время назад Park и др. [7] доложили о том, что НЧ Gd_2O_3 и $\text{Gd}(\text{OH})_3$ могут использоваться как позитивный контрастный агент на МРТ из-за высокого вклада Gd^{3+} в продольное значение релаксивности. Также было показано, что НЧ Gd_2O_3 размерами меньше 100 нм и покрытые оболочкой из SiO_2 активны на МРТ. Продемонстрирована хорошая жизнеспособность с нормальными клетками и селективным накоплением в опухолевых клетках. Эти многофункциональные наночастицы также могут быть использованы для нейтронозахватной терапии (кюри-терапия) [8].

Lechevallier и др. [9] показали возможность использования наночастиц Gd_2O_3 ; Eu^{3+} и $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Eu^{3+} (160 нм) как биомаркеров. Эти НЧ, синтезированные посредством соосаждения, легко усваиваются раковыми клетками (клетки Hela) и сильно люминесцируют в конфокальной микроскопии.

Das и др. [10] синтезировали нанокристаллы $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ диаметром 3 нм для применения в качестве биомодального (двухвершинного) нанокристалла для МРТ- и оптической диагностики. Эти нанокристаллы были представлены как превосходные Т2-контрастные агенты для 7Т для МРТ, так же как и в фантоме (1% агарозный гель) и для визуализации опухолевых клеток у мышей. Данные нанокристаллы также нецитотоксичны вплоть до 1 мг/мл и хорошо флуоресцируют в конфокальной флуоресцентной микроскопии.

Наночастицы оксисульфидов лантаноидов также были объектом некоторых исследований. К примеру, Tian и др. [11] показали что агломерированные и несферические НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$, синтезированные осаждением с последующим сульфидированием, могут быть использованы в качестве люминофоров как под действием возбуждения видимого УФ-излучения, так и возбуждения рентгеновскими лучами. Эти результаты были подтверждены в работе Xing и др. [12], которые также синтезировали сферические НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ диаметром ≈ 120 нм осаждением с последующим сульфидированием. Данные НЧ — превосходные люминофоры как под действием возбуждения видимого УФ-излучения, так и возбужде-

ния рентгеновскими лучами. С другой стороны, те же авторы показали, что НЧ соединения $Y_2O_3S:Yb$, Но, синтезированные по вышеупомянутой методике, могут быть использованы в «ап-конверсии». В самом деле, они испускают зеленое свечение под лазерным возбуждением (980 нм) и интенсивность испускания значительно выше, чем у соединения $NaYF_4:Yb$, Er, обычно используемого в «ап-конверсии». Это открывает возможность применения указанных НЧ в качестве легко возбудимых в ИК-области биомаркеров.

4.3. Различные методики диагностической визуализации

Диагностическая визуализация (ДВ) — один из методов визуализации биологических процессов, происходящих в живых организмах, неинвазивным способом. Крайне важно понять их физиологию и патологию для того, чтобы лучше диагностировать, прогнозировать и лечить их. Диагностика, таким образом, является инструментом исследования в нескольких областях медицины и биологии. Согласно искомой информации, мы можем классифицировать различные диагностические методы на два основных класса:

- структурная диагностика позволяет использовать информацию по анатомии органов (размер, объем, местоположение и возможные формы поражения);
- функциональная диагностика предоставляет информацию о функционировании органов (физиологии, обмена веществ и т. д.).

Мы представили в этом параграфе различные методы медицинских и медико-биологических диагностик, их принцип функционирования, преимущества и недостатки.

4.3.1. Рентгеновская диагностическая визуализация

Возможность визуализации внутренних органов живых существ за счет использования рентгеновских лучей была впервые обнаружена В. К. Рентгеном в 1895 г. [14]. В самом деле, Рентген продемонстрировал одним из его первых рентгеновских снимков существование различий в контрасте между костью, мягкими тканями и

воздухом. Эта методика была значительно усовершенствована и используется по сей день [15].

Сущность данного метода состоит в помещении объекта между источником рентгеновского излучения (≈ 100 кэВ) и его приемником. Во время облучения тела рентгеновскими лучами каждый его компонент поглощает больше или меньше рентгеновского излучения. Разница в поглощенной интенсивности, которая существует между различными тканями, образует так называемый контраст. Этот контраст тем сильнее, чем выше атомный номер (Z) поглощающего элемента [16]. Контраст естественным образом вырабатывается кальцием ($Z = 20$), содержащимся в костях. Наиболее часто используемыми контрастными веществами являются йод ($Z = 53$) или барий ($Z = 56$). НЧ золота ($Z = 79$) также предлагаются в качестве контрастных агентов для рентгеновской диагностики. Тем не менее, эти йодированные агенты или агенты из наночастиц имеют низкую способность к контрастности, что приводит к инъекции высоких доз данных веществ по мере их использования.

Рентгеновская ДВ по типу относится к быстрой структурной визуализации, обеспечивающей хорошее структурное разрешение в несколько десятков микрометров и демонстрирующее сильную контрастную способность. Тем не менее, этот метод имеет некоторые недостатки в случае компонентов с низкой контрастностью. Устройство является простым, недорогим и предоставляет изображение непосредственно, без предшествующих расчетов. Устройство подвергает объект воздействию ионизирующего излучения, и, следовательно, не может быть повторно применено в качестве диагностического инструмента для того же предмета при соответствующих мерах безопасности.

4.3.2. Ультразвуковая диагностическая визуализация

Наиболее известен метод диагностической визуализации, использующий УЗИ. Он применяется в областях медицины, научных исследований и промышленности. Под воздействием на части тела УЗИ, мягкие ткани выглядят прозрачными, но имеют границы раздела, которые допускают различные отражения ультразвуковых

волн. Пространственное разрешение зависит от используемой частоты (обычно между 5-15 МГц).

В течение последнего десятилетия была доказана возможность использования микропузырьков (диаметр < 5 мкм) для ультразвуковой визуализации [17]. Эти частицы, как правило, являются эмульсиями перфторуглеродных масел, стабилизированных слоем фосфолипидов [18, 19]. Названные масла обладают свойством растворения больших количеств газа (они используются, в частности, для производства искусственной крови). Микропузырьки высокоэхогенны в водной среде, т. к. разница в плотности между газом, содержащимся в пузырьках и окружающих тканях, велика.

По физическим причинам НЧ не играют никакой роли в этой методике. Действительно, частоты, допускающие обнаружение частиц размером менее 1 мкм, превышают 30 МГц, вследствие чего глубина проникновения в живые ткани составляет всего несколько миллиметров.

Самое большое преимущество этого метода заключается в том, что он является относительно недорогим, портативным и не требует тяжелого оборудования. Использование ультразвука безопасно и поэтому такой тип визуализации используется для получения изображения плода.

4.3.3. Магнитно-резонансная томография

Магнитно-резонансная томография является мощным неинвазивным инструментом медицинской визуализации. МРТ широко используется для ранней диагностики рака, контроля имплантатов, визуализации функций мозга и васкуляризации некоторых органов.

Принцип метода основан на ядерно-магнитном резонансе (ЯМР) в сочетании с релаксацией протонов воды в магнитном поле. Когда ядра (^1H воды, органические соединения), обладающие неспаренными спинами, подвергаются воздействию сильного магнитного поля, происходит параллельное или антипараллельное выравнивание спинов [20]. Во время этого выравнивания спины перемещаются при определенной частоте, называемой частотой Лармора (рис. 4.3.1 а). В резонансе протоны поглощают энергию и

возбуждаются в антипараллельное состояние. Затем происходит релаксация возбужденных спинов в направлении исходного состояния. Есть два времени релаксации: T_1 — время продольной релаксации и T_2 — время поперечной релаксации (рис. 4.3.1 в, г).

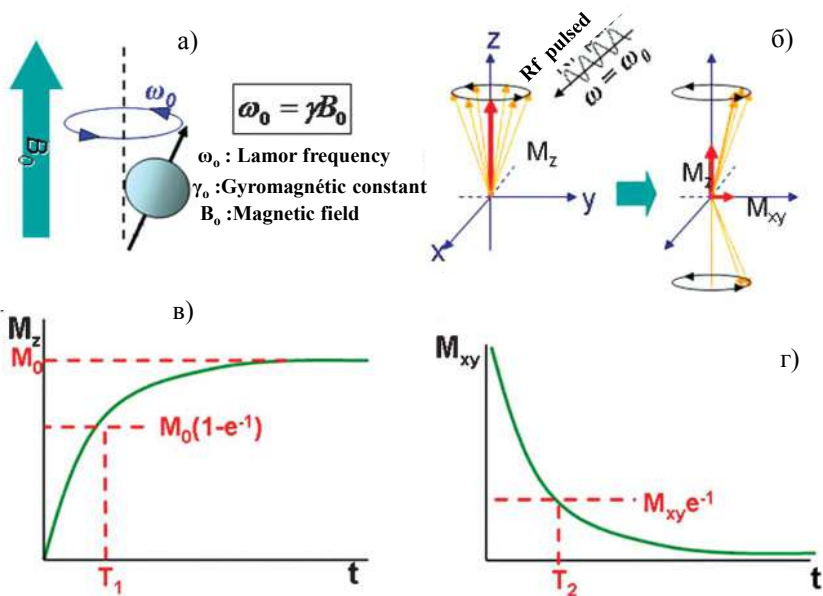


Рис. 4.3.1. Принцип МРТ: а) параллельное или антипараллельное выстраивание спинов в магнитном поле и прецессии на частоте Лармора ω_0 ; б) изменение спиновой намагниченности — релаксация возбужденных спинов; в) T_1 — время продольной релаксации; г) T_2 — время поперечной релаксации

В соответствии с этими различными процессами релаксации, контрастные агенты классифицируются как контрастные агенты T_1 или T_2 .

Контрастные агенты T_1 , которые называют положительными контрастными агентами, — обычно парамагнитные соединения, содержащие ионы металлов, такие как: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} и Gd^{3+} . Gd^{3+} чаще используется из-за их семи одиночных электронов и

длительного времени релаксации [22, 23]. В дополнение к Gd^{3+} , только Mn^{2+} апробирован в клинической визуализации и известен как Мн-дипиридоксилдифосфат $[Mn(DPDP)]^{4-}$. Некоторые комплексы гадолиния коммерчески доступны. Это случай ДТПА (диэтилентриаминопентауксусной кислоты), называемой Magnevist®; DOTA (1,4,7,10-тетраазациклодекана-1,4,7,10-этилендиаминтетрауксусной кислоты), называемого Dotarem®; DPDP (дипиридоксилдифосфата), называемого Teslascan®. Клинические дозы, рекомендуемые для этих комплексов, составляют порядка 1 г. Gd в теле на 70 кг [24].

Контрастные агенты T_2 , называемые негативными контрастными агентами, имеют малое время релаксации, индуцирующее изображения с низкой контрастностью. Это, как правило, суперпарамагнитные соединения железа. НЧ оксида железа, одобренные для клинической визуализации, известные как Feridex IV® и Resovist®, используются для изображения печени; GastroMARK® — для изображения толстой кишки.

В клинической визуализации наблюдаются протоны воды, содержащейся в тканях. Для того чтобы увеличить разницу в контрасте тканей, важно регулировать продольные ($1/T_1$) и поперечные соотношения ($1/T_2$) релаксации воды в тканях. Для того чтобы сделать это, есть неограниченное количество импульсных последовательностей, что обеспечивает возможность изменения параметров сканирования в процессе МРТ и, следовательно, большую свободу для выбора лучшего контраста в соответствии с составом среды, что окружает ткани.

МРТ — метод, использующий не ионизирующее излучение, позволяет иметь высокое пространственное разрешение (25-100 мкм), временной и хороший контраст мягких тканей [25]. Методика не ограничена и может предоставить информацию о функционировании отдельных органов [26]. Она также используется для диагностики заболеваний [27] и мониторинга поставки некоторых лекарств [28].

4.3.4. Ядерная диагностическая визуализация

Ядерная ДВ представляет собой метод, используемый в ядерной медицине. Он основан на распаде радиоактивных элементов, содержащихся в радионуклидных зондах, инъецированных пациенту, для получения изображений структуры и функций внутренней части тела. Различные типы ядерных визуализаций, используемых в настоящее время, подразделяются на две категории:

- позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ);
- однофотонная эмиссионная томография, одиночная позитронно-эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ).

Эти две технологии позволяют обнаруживать γ -лучи, испускаемые радионуклидами в живых тканях. Радиоактивные метки можно обнаружить быстро и в режиме реального времени. Технология ПЭТ предназначена для непрямого обнаружения изотопов, излучающих β^+ -позитрон при контакте с тканями, тогда как ОФЭКТ непосредственно обнаруживает низкоэнергетические γ -лучи, испускаемые во время распада радиоактивной метки [29].

Контрастными агентами, наиболее часто используемыми в ПЭТ, являются радиоактивные элементы, такие как фтор (^{18}F , $T_{1/2} = 110$ мин.), медь (^{64}Cu , $T_{1/2} = 12,2$ ч) и йод (^{124}I , $T_{1/2} = 4,2$ дней), тогда как в ОФЭКТ используются технеций (^{99}Tc , $T_{1/2} = 6$ ч), йод (^{124}I , $T_{1/2} = 13,2$ ч) и индий (^{111}In , $T_{1/2} = 2,8$ дней) [29].

ПЭТ имеет высокую чувствительность, хорошее временное разрешение, по сравнению с ОФЭКТ и МРТ. Ее пространственное разрешение лучше, чем ОФЭКТ, хотя и ниже, чем у МРТ, УЗИ и флуоресцентной диагностической визуализации.

В дополнение к рискам, связанным с воздействием радиации, одним из недостатков ПЭТ является необходимость иметь циклотронный источник для производства изотопов. Изотопы ТЕМР доступны и имеют относительно длительный период полураспада. Еще одна проблема, с которой сталкивается ПЭТ, — это сложность химической связи между радионуклидами и белками или с наночастицами. В последнее время была предложена методология введением «клик-химия» химии и использования сопряженных молекул [30].

4.3.5. Флуоресцентная диагностическая визуализация

Флуоресцентная ДВ представляет собой очень мощный метод визуализации, который используется в небольших животных из-за своей чувствительности, скорости сбора и времени обработки сигналов. Это дает возможность получить изображение в реальном времени. *In vivo* флуоресцентная визуализация использует флуорофоры, излучающие в видимом диапазоне (450-650 нм), но они остаются ограниченными из-за высокой абсорбции, диффузии излучаемых фотонов и автофлуоресценции тканей. Флуоресцентная ДВ также использует флуорофоры, излучающие в ближней инфракрасной области (650-900 нм), чувствительность которых выше из-за лучшей передачи и обнаружения света, излучаемого в диапазоне концентраций от 10^{-12} до 10^{-15} м [31].

Хотя существует несколько оптических систем визуализаций, предназначенных для мыши в БИК, большим минусом этого метода для организма человека является ограничение глубины проникновения фотона излучаемого сигнала. Для науки о молекулярных процессах в организме животных исследовались молекулярная флуоресцентная 3D-томография и интравитальная микроскопия. Интравитальная микроскопия является очень чувствительным методом на небольшом участке с очень хорошим разрешением (1-10 мкм) для молекулярной визуализации и клеточных процессов в живых тканях [32].

4.3.6. Многофункциональная диагностическая визуализация

Многофункциональные зонды системы визуализации обычно содержат два или более дополнительных лекарственных препарата для ДВ, которые создают возможность их обнаружения и локализацию комплементарными технологиями визуализации. Объединяя преимущества различных методов визуализации, НЧ имеют многофункциональный потенциал для преодоления ограничений чувствительности и разрешения, которые мог бы иметь единичный подход к визуализации. Преимущества этих зондов, а также их ограничения, изучались некоторое время назад [30]. Использование нескольких методов визуализации часто требуется для молекуляр-

ных зондов, которые, как правило, считаются сильно непрерывными и обозначаются термином «горячие точки». При наличии небольшого количества информации о точной анатомической локализации и физиологии органа количественное определение концентрации зонда в естественных условиях в определенном регионе или в исследуемом объеме остается проблемой. Методы визуализации ПЭТ и ОФЭКТ в сочетании с компьютерной томографией (КТ) обеспечивают возможность объединения изображений ПЭТ / ОФЭКТ с высокой чувствительностью и разрешающей способностью. Кроме того, было показано, что объединение ПЭТ и МРТ позволяет иметь хорошее пространственное разрешение в МРТ и высокую чувствительность в ПЭТ [33].

В последние годы несколько групп выделили потенциал многофункциональных зондов путем комбинирования МРТ / ПЭТ [34], МРТ и флуоресценции [35] и МРТ / ПЭТ и флуоресценции [36] для визуализации *in vivo* в воспаленных областях.

4.4. Синтез и люминесцентные характеристики наночастиц оксидов и оксисульфидов для диагностической визуализации

Синтез и характеристики люминесцентных наночастиц Ln_2O_3 ($Ln = Gd, Dy, Ho$)

Как мы уже упоминали, синтез НЧ, предназначенных для применения в визуализации и медицинской терапии, требует контроля многих физико-химических характеристик, таких как кристаллическая структура и морфология частиц. Поэтому для развития данных НЧ хорошо подходят мягкие химические процессы, сохраняющие текстуру, морфологию и структуру [37]. Основными преимуществами этих процессов синтеза являются однородность полученных частиц и контроль на различных этапах прорастания и роста кристаллитов, зарождающихся из жидкости.

Есть несколько мягких методов химии, которые делают возможным получение НЧ оксидов лантаноидов. Мы можем перечислить золь-гель-реакции [38], синтез путем сжигания [39], химические реакции в микроэмульсии [40] или синтеза полиолов [41].

Matijević и др. [42] впервые доложили о синтезе сферических и монодисперсных НЧ оксида лантаноида осаждением в водной среде карбоната РЗЭ с мочевиной, используемой в качестве осаждающего агента.

С учетом желаемых критериев для систем вышеуказанной терапии и (или) медицинской визуализации, мы представили здесь наши результаты при использовании оптимизированного метода Matijević'a для получения сферических и монодисперсных люминесцентных НЧ Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) диаметром ≤ 100 нм.

Использованы маточные растворы нитратов Eu , Yb , Ho , Dy и Gd ; концентрации соединений РЗЭ Ln ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и мочевины были $5.6 \cdot 10^{-3}$ $\text{мол} \cdot \text{л}^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-1}$ $\text{мол} \cdot \text{л}^{-1}$, соответственно. Готовили гидроксокарбонаты РЗЭ соосаждением [43]. Исходные нитраты и мочевины нагревали выше 80°C в смеси с водой и этанолом (20% по объему этанола). $[\text{Eu}]/([\text{Ln}] + [\text{Eu}])$ (мол. %) молярное соотношение было равно 5. Нитраты растворяли в водно-спиртовом растворителе, затем нагревали раствор до 85°C в колбе с обратным холодильником в течение 100 мин. После центрифугирования раствора на 4500 об./мин. в течение 30 мин. центрифугат отбрасывали и промывали три раза водой твердую фазу. После промывки твердую фазу сушили в сушильном шкафу при 80°C 12 ч. Полученный гидроксокарбонат прокаливали при 850°C в течение 4 ч на воздухе и охлаждали до комнатной температуры для получения $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

На рисунке 4.4.1 показано, что не существует никаких видимых пиков (а-1) для образцов гидроксокарбонатов лантаноидов перед прокаливанием, указывающих, что соединение, полученное после сушки, является аморфным. Диаграмма (а-2) показала пики, относящиеся к кубической фазе Gd_2O_3 (ICDD № карты: 012-0797). На рисунке 4.4.1 б показаны пики, относящиеся к кубической фазе Ho_2O_3 (ICDD № карты: 044-1268), а на рисунке 4.4.1 в — пики, относящиеся к кубической фазе Dy_2O_3 (ICDD № карты: 022-0612).

Пиков, относящихся к примесям, не выявлено, что доказывает чистоту фаз Gd_2O_3 ; Ho_2O_3 и Dy_2O_3 .

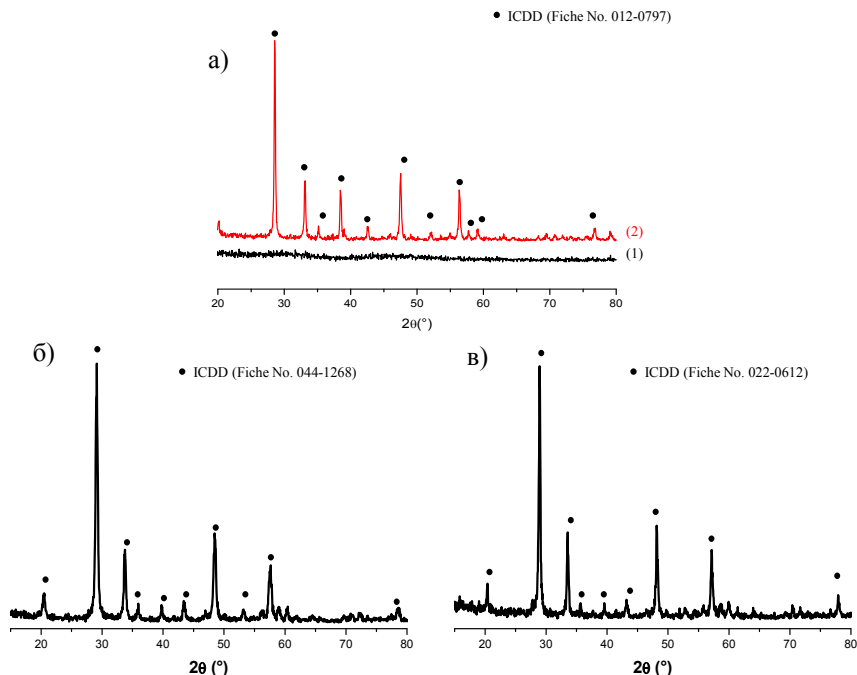


Рис. 4.4.1. Дифрактограммы: а-1) гидрокарбонат лантаноида; а-2) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; б) $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; в) $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

На рисунке 4.4.2 показаны ПЭМ-изображения, записанные для $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Изображения показали сферические монодисперсные наночастицы, средний диаметр которых составляет 110, 54 и 102 нм для $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, соответственно.

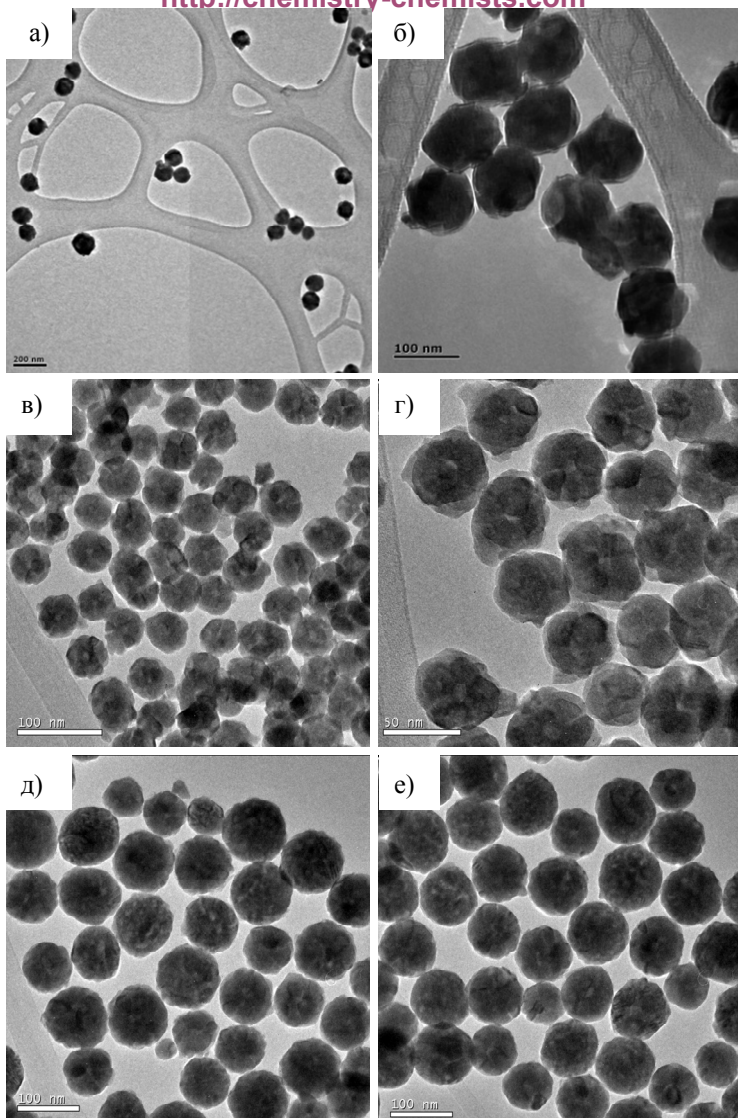


Рис. 4.4.2. ПЭМ-изображения: (а, б) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; (в, г) $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; (д, е) $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Под ультрафиолетовым возбуждением спектр излучения осадка гидрокарбоната гадолиния (рис. 4.4.3 б) показывает очень низкую люминесценцию. Это связано с наличием большого количества О-Н связей в матрице, что таким образом уменьшает силу света (преобразование излучаемой энергии в вибрационную энергию).

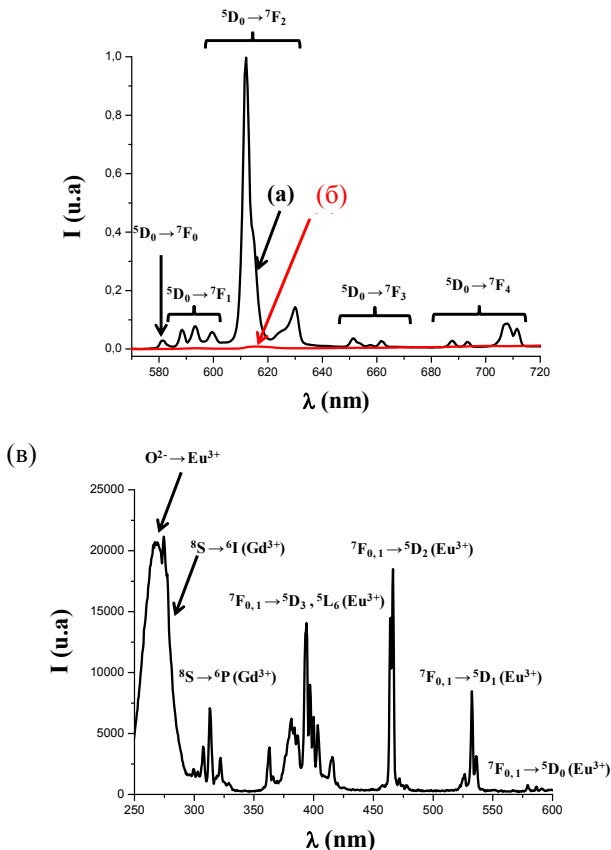


Рис. 4.4.3. Спектры излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм: а) Gd₂O₃:Eu³⁺ (отжигали на воздухе при 850°C, 4 ч); б) гидрокарбонат гадолиния (Gd(OH)CO₃·H₂O:Eu³⁺) и в) спектр возбуждений Gd₂O₃:Eu³⁺, записанный при 612 нм (отжигали на воздухе при 850 °C, 4 ч)

После прокаливания при 850 °С доля О-Н связей резко уменьшается, что увеличивает силу света. Спектр излучения при возбуждении на $\lambda = 254$ нм (рис. 4.4.3 а) показывает полосы, соответствующие переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ и 4), наиболее интенсивный из которых находится на 612 нм. Именно эта группа, которая придает материалу красное свечение, характерна для электрического дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu^{3+} в симметрии C_2 .

Спектр возбуждения, наблюдаемый при 612 нм (рис. 4.4.3 в) можно разложить на три зоны, каждая из которых соответствует различному режиму возбуждения. В области 350-550 нм появляются переходы между $4f$ -орбиталями иона Eu^{3+} , что соответствует прямому возбуждению иона. Можно наблюдать переходы $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{J=0,1,3}; ^5L_6$. В области 250-275 нм излучение происходит через возбуждение в полосе переноса заряда (ППЗ). И, наконец, между 275 и 340 нм тонкие линии, появляющиеся у подножия полосы переноса заряда, соответствуют поглощению гадолиния.

Люминесцентные свойства наночастиц $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) и $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) также были исследованы. Мы обнаружили, что свечение этих НЧ очень мало в случае возбуждения при 254 нм (спектры люминесценции здесь не показаны).

Подводя итоги, можно сказать, что НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) подходят для флуоресцентной визуализации, а $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) и $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) не могут быть использованы.

4.5. Синтез и характеристики люминесцентных наночастиц Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

Гидроксокарбонат РЗЭ получен по твердофазной реакции [44]. Для совместного легирования с ионами Er / Yb , $[\text{Yb}] / ([\text{Gd}] + [\text{Er}] + [\text{Yb}])$ и $[\text{Er}] / ([\text{Gd}] + [\text{Er}] + [\text{Yb}])$ соотношения были равны соответственно 1 и 8. С этой целью высушенный гидроксокарбонат РЗЭ помещали в кварцевую трубку и проводили сульфидирование при температуре 750 °С в атмосфере $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ (83:17, об./об.). Через 90 мин. прекращали поток H_2S и продолжали

пропускать только аргон. Образцы прокаливали при 850 °С в течение 4 ч и охлаждали их до комнатной температуры для получения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

На рисунке 4.5.1 выявлены пики, относящиеся к гексагональной структуре $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 4.5.1 а — для $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$; рис. 4.5.1 б — для $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ и рис. 4.5.1 в — для $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$). Пиков, относящихся к примесям, не выявлено, что доказывает чистоту фаз $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$; $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$.

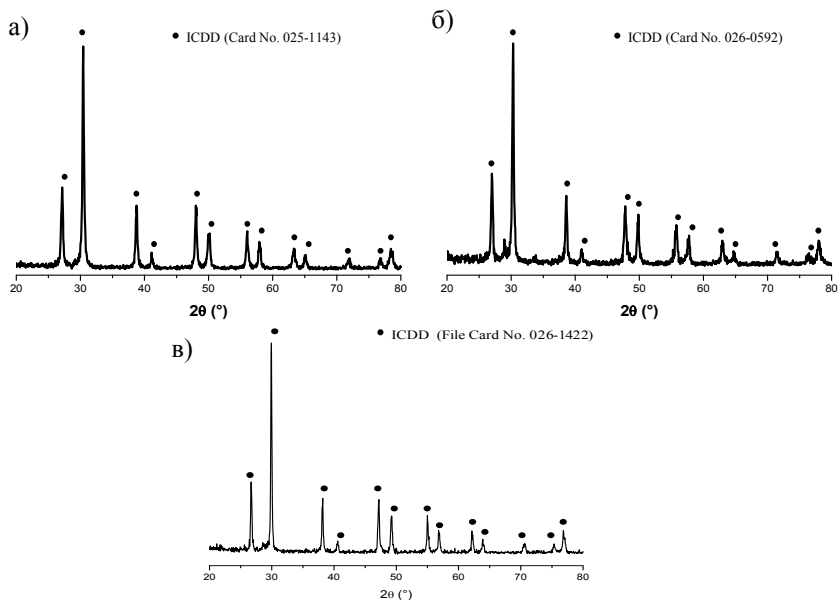


Рис. 4.5.1. Дифрактограммы образцов: а) $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$; б) $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ и в) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$

На рисунке 4.5.2 показаны ПЭМ-изображения, записанные для $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (5%) и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}, \text{Yb}$ (1%, 8%). Изображения показали сферические монодисперсные наночастицы, средний диаметр которых был 118 и 100 нм для $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (5%) и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}, \text{Yb}$ (1%, 8%), соответственно.

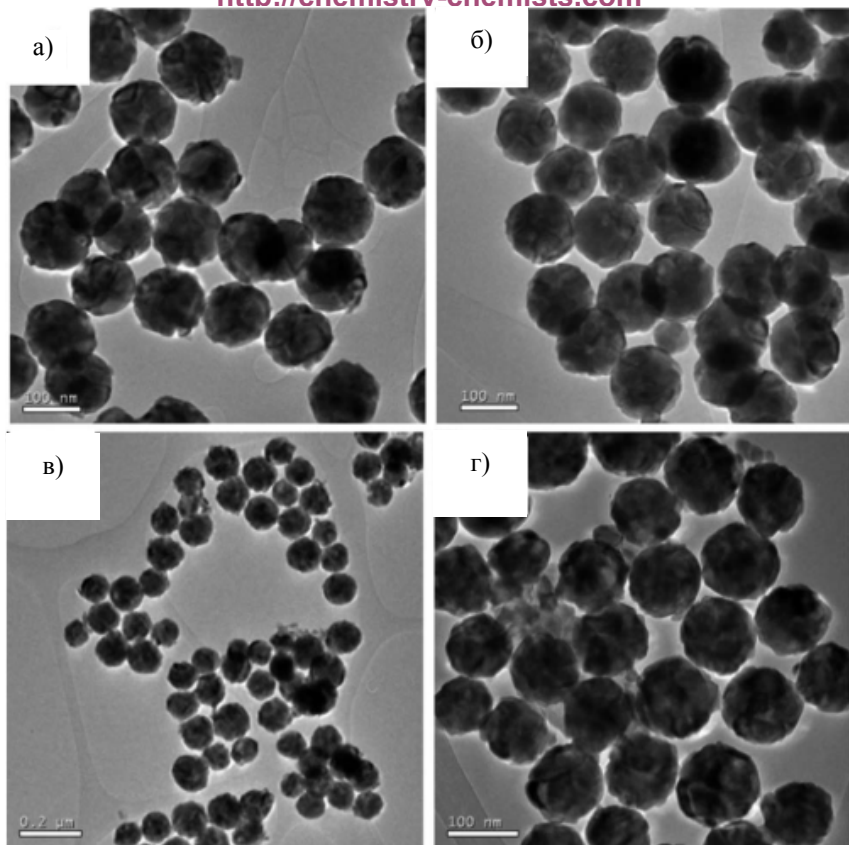


Рис. 4.5.2. ПЭМ-изображения: а, б) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (5%);
в, г) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}, \text{Yb}$ (1%, 8%)

На рисунке 4.5.3 показаны ПЭМ-изображения, записанные для $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (5%) (а, б) и $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (5%) (в, г). Изображения показали сферические монодисперсные наночастицы, средний диаметр которых был 53 и 170 нм для $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (5%) и $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (5%), соответственно.

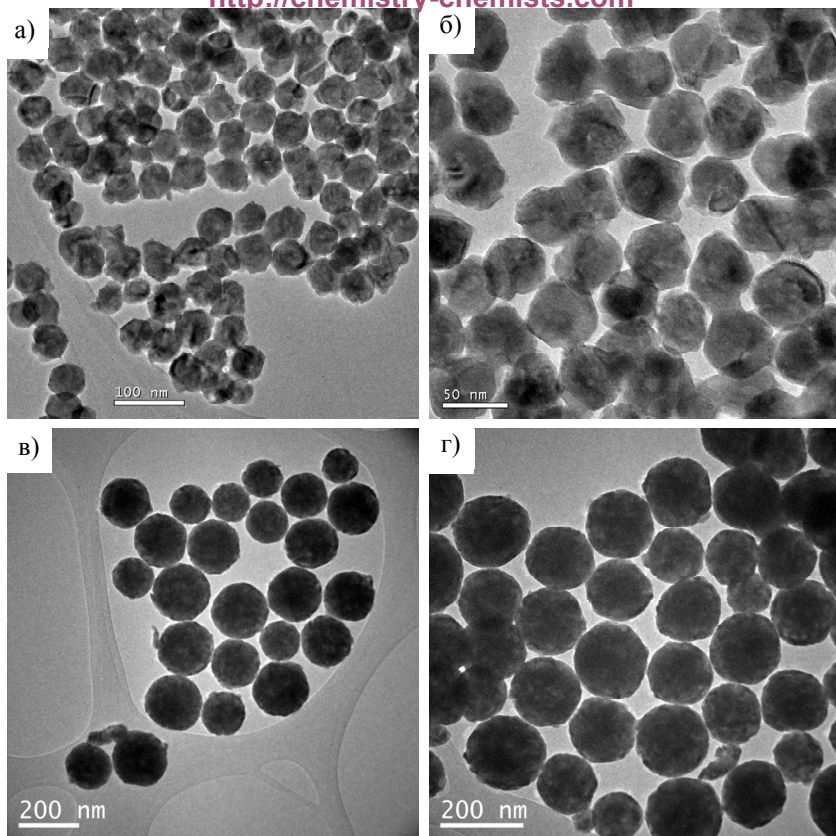


Рис. 4.5.3. ПЭМ-изображения: а, б) $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (5%); в, г) $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (5%)

На рисунке 4.5.4 показаны спектры возбуждения и излучения от наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. Спектр излучения (рис. 4.5.4 а), записанный в случае возбуждения при 363 нм, демонстрирует переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0-4$), относящиеся к иону Eu^{3+} . В спектре доминирует сильная полоса с центром, приходящимся на 624 нм, характерная для электрического дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} в C_{3v}

симметрии. Некоторые переходы $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ также были обнаружены. Спектр возбуждения (рис. 4.5.4 б), отслеживаемый на 624 нм, можно разделить на три части, каждая из которых соответствует режиму возбуждения. Узкие линии, наблюдающиеся между 390 и 500 нм, соответствуют переходам между орбиталями $4f$ в Eu^{3+} . Они соответствуют прямому возбуждению Eu^{3+} , которое является не очень эффективным, т. к. коэффициент поглощения Eu^{3+} слаб. Между 390 и 320 нм возбуждение связано с состоянием переноса заряда $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, с центром в 355 нм. Эта сильная полоса поглощения очень интересна, т. к. соответствует основной полосе излучения ртутной лампы, имеющейся на большинстве коммерческих эпифлуоресцентных микроскопов. Возбуждение ниже 330 нм приводит к плохой передаче в большинстве видов оптики, нуждается в громоздких, дорогих и ограниченных источниках света и, наконец, большинство коммерческих микроскопов не работают в этих длинах волн.

Молярная концентрация Eu^{3+} для максимального излучения в красной области спектра ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) была установлена в предыдущей работе как равная 5 мол. % [44].

На рисунке 4.5.5 показано ап-конверсионное излучение системы $Gd_2O_2S:Er$; Yb (1, 8%) под инфракрасным возбуждением ($\lambda_{ex} = 980$ нм). Красное излучение, в основном, получено в инфракрасном возбуждении, с дополнительным небольшим зеленым излучением. Эти пики присваиваются следующим переходам: зеленое излучение в области 520-560 нм, относящееся к переходам $\{^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{15/2}\}$ и красного излучения в области 650-680 нм, относящегося к переходу $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ для ионов Er^{3+} . Лучшие концентрации Yb и Er для максимального красного (670 нм) излучения была создана после систематического изучения и для Yb^{3+} равна 8 мол. %, а для Er^{3+} — 1 моль %.

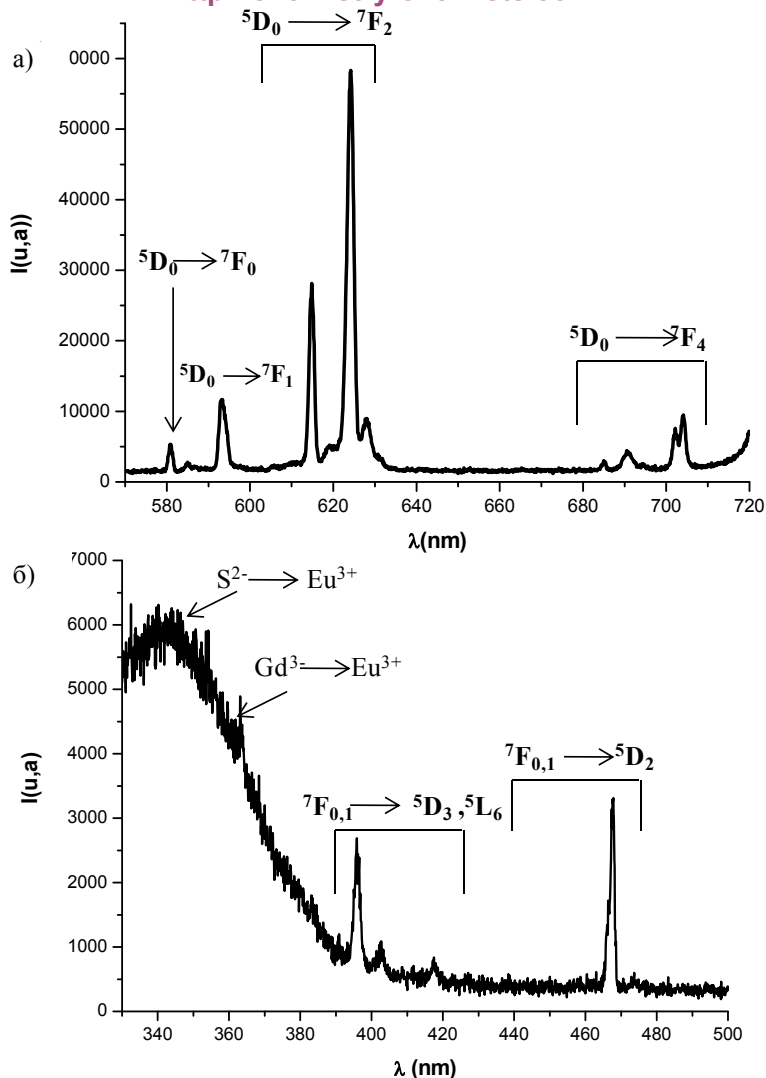


Рис. 4.5.4. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ образец:
 а) спектр излучения под воздействием источника возбуждения при 363 нм; б) спектр возбуждения, отслеживаемый при 624 нм

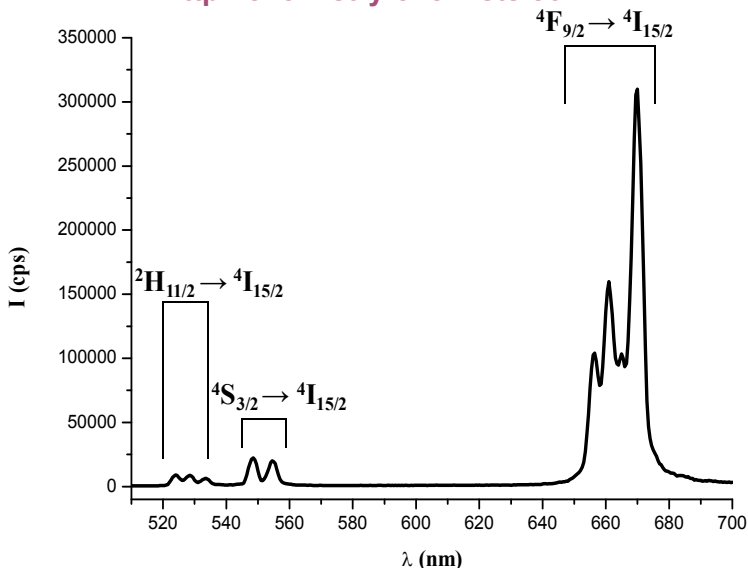


Рис. 4.5.5. Спектр излучения $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Er; Yb}$ (1, 8%) при источнике возбуждения с мощностью накачки излучателя 980 нм

Известно, что интенсивность I излучения ап-конверсии, пропорциональна некоторой степени n интенсивности возбуждения P , т. е.

$$I = P^n \quad (n = 2, 3 \dots), \quad (4.5.1)$$

где n — число фотонов накачки, требуемых для заполнения излучающего состояния [45]. Число фотонов инфракрасного света с длиной волны 980 нм, необходимого для возбуждения выбросов ап-конверсии, определялось по наклону участка линии мощности лазерного излучения: логарифм ($\text{Log}(I)$) в зависимости от логарифма интенсивности излучения ап-конверсии ($\text{Log}(P)$) зеленого ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и красного ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) переходов, как показано на рис. 4.5.6. Наклоны ($\text{Log}(I)$) в зависимости от ($\text{Log}(P)$) равны $2,38 (\pm 0,05)$ и $2,3 (\pm 0,06)$, соответственно, и, следовательно, излучение ап-конверсии в ионах Er^{3+} происходит главным образом через двухфотонный процесс [46, 47].

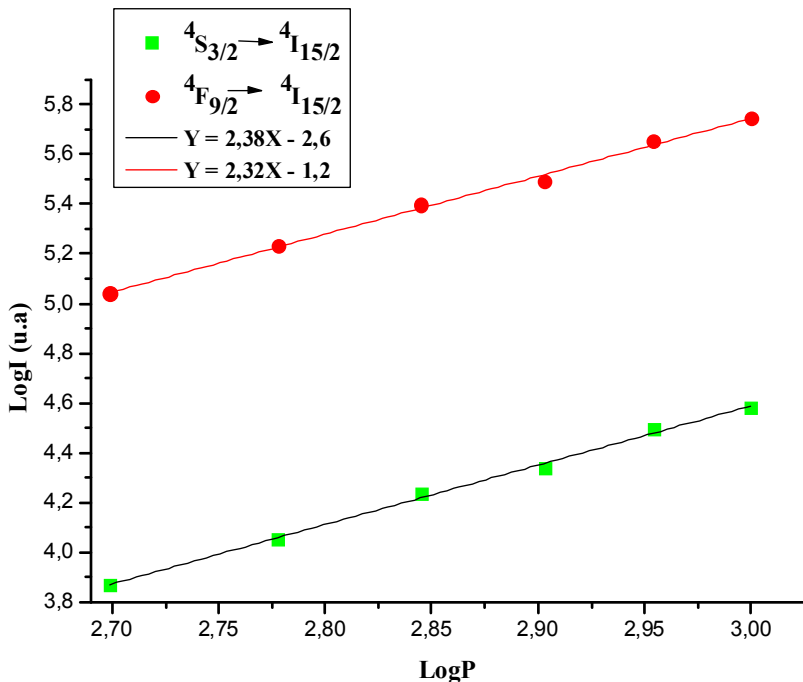


Рис. 4.5.6. Зависимость интенсивности ап-конверсионного излучения $Gd_2O_2S:Er; Yb$ (1; 8%) от мощности накачки

Приведенные выше результаты по нанолуминофорам $Gd_2O_2S:Er; Yb$ (1, 8%) должны быть очень полезны для глубокой (до 1 см) *in vivo* визуализации с использованием как возбужденного (980 нм), так и эмиссионного (670 нм) излучений внутри «окна прозрачности» биологической ткани (650-1200 нм) [48, 49].

Люминесцентные свойства наночастиц $Ho_2O_2S:Eu$ (5%) и Dy_2O_2S (5%) также были исследованы. Мы обнаружили, что свечение этих НЧ очень мало, в случае возбуждения при 363 нм (спектры люминесценции здесь не показаны). Поэтому они не могут быть использованы для визуализации флуоресценции.

4.6. Наночастицы оксисульфида гадолиния как многофункциональные диагностические агенты для Т2-взвешенной МРТ, рентгеновской томографии и фотолюминесценции

Здесь мы использовали наночастицы оксосульфида гадолиния в качестве многофункциональных агентов визуализации для Т2-взвешенного магнитного резонанса (МР), рентгеновской томографии и фотолюминесценции (ФЛ) через осаждение исходного гидроксикарбоната с последующим его сульфидированием в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ при 750°C . Можно ожидать, что эти системы будут приобретать все большее значение из-за спроса на многофункциональные зонды и терагностику.

Тесты на цитотоксичность НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, сделанные путем сравнения пролиферации раковых клеток MDA-MB231 в присутствии растущих концентраций НЧ 0,1; 0,5; 1 и 2 мг/мл, подчеркивают значительное снижение жизнеспособности клеток с высокими дозами НЧ ($> 0,5$ мг/мл) и показывают ингибирование роста клеток независимо от времени культуры (рис. 4.6.1). Тем не менее, мы считаем, что для концентрации частиц около 100 мкг/мл, цитотоксичность частиц является слабой или незначительной.

Наблюдение за частицами, флуоресцирующими в живых клетках, показало (рис. 4.6.2), что НЧ были усвоены клетками. Действительно, сильная красная флуоресценция наблюдается в их цитоплазме с более высокой интенсивностью в перинуклеарной области. Ядро, окрашенное в синий цвет красителем DAPI, по-видимому, полностью свободно от НЧ, как показано на регулируемом по времени обнаружении.

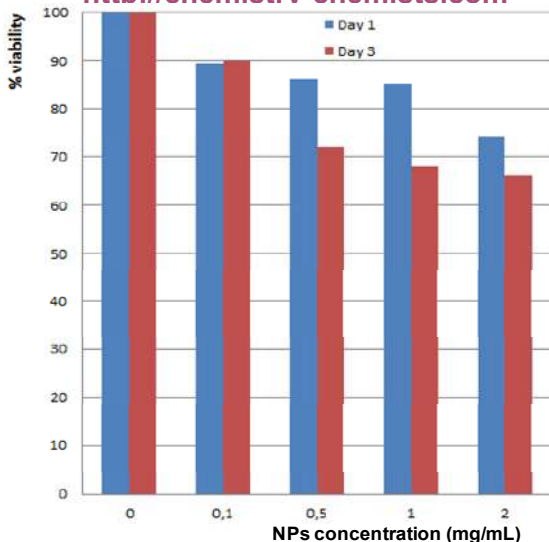


Рис. 4.6.1. Тест цитотоксичности наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

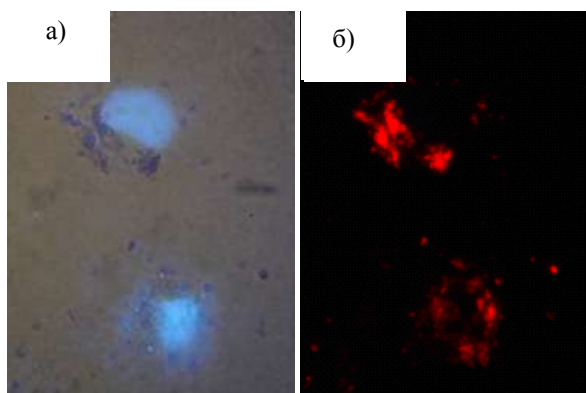


Рис. 4.6.2. Поглощение НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ раковыми клетками MDA-MB231 после воздействия наночастицами (на протяжении ночи, 0,1 мг/мл):
 а) Представление изображения светлого поля + УФ-возбуждение (λ_{ex} : 365 нм, синий цвет происходит от ядра, окрашенного DAPI, который используется для обнаружения клеток); б) УФ-возбуждение (λ_{ex} : 365 нм) и регулируемое по времени обнаружения НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

Мы провели оценку пригодности НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ (1; 8%) к употреблению в качестве контрастных агентов визуализации в магнитно-резонансной томографии (МРТ) и проделали *in vitro* MR-анализы (T2-взвешенных снимков) в 1,5%-м геле из воды и агар-агара для обоих типов НЧ с использованием ряда концентраций (в диапазоне 0-15 мм) Gd^{3+} . Оба вида НЧ сделали T2-взвешенный снимок темнее при более высоких концентрациях Gd^{3+} (рис. 4.6.3), и интенсивность сигнала уменьшилась. Это подтверждается измерением профиля интенсивности.

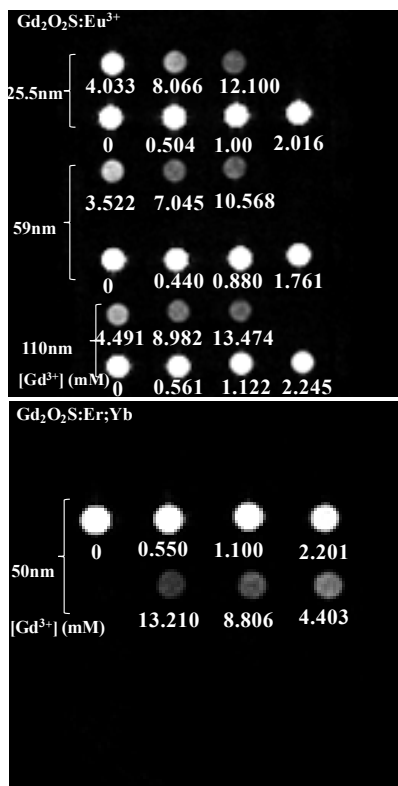


Рис. 4.6.3. T2-взвешенный МРТ снимок НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ (1; 8%) с измерением профиля интенсивности

Это ослабление интенсивности сигнала гораздо больше, когда радиус НЧ увеличивается. Таким образом, время поперечной релаксации T2 становится короче, когда увеличивается размер НЧ. Данные результаты подтверждают те, что были получены в ходе релаксометрических исследований и доказали пригодность НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er};\text{Yb}$ (1 и 8%) в качестве контрастных агентов визуализации в магнитно-резонансной томографии.

Для исследования *in vitro* компьютерной томографии (КТ) наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, 7 фантомных образцов, содержащих большее количество НЧ, заливали в перфорированную пластиковую пластину (рис. 4.6.4).

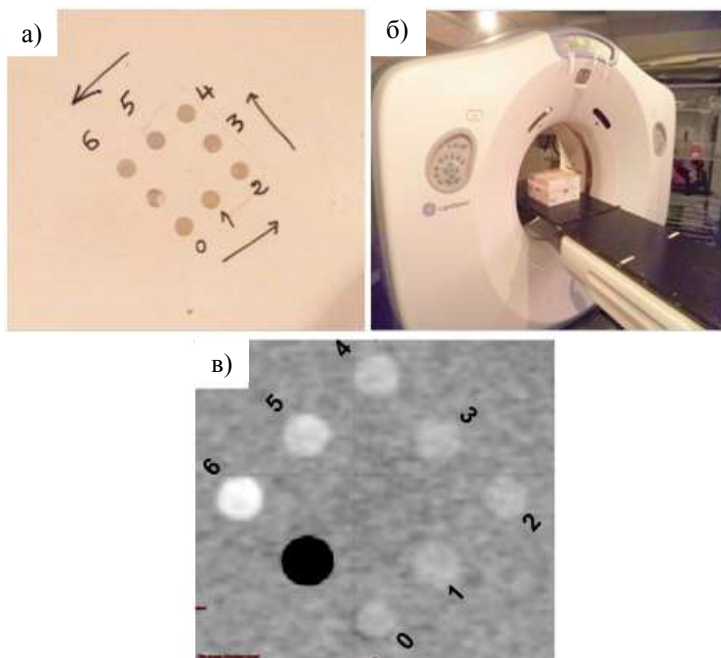


Рис. 4.6.4. а) пластина, изображающая «фантом» с отверстиями, в которых содержатся НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, взвешенные в агаровом геле; б) изображение пластины внутри КТ; в) КТ-изображения (100 кВ):

0 — контроль, 1 — 0,52 мМ, 2 — 1,04 мМ, 3 — 2,08 мМ;
4 — 4,15 мМ, 5 — 8,3 мМ, 6 — 16,6 мМ

Самое темное пятно представляет собой пустое отверстие, в котором не было никакого поглощения. Образцом 0 был агаросодержащий гель (1,5 масс. %), который используется в качестве контрольного образца. Рентгеновские лучи эффективно поглощались образцами, и интенсивность значения КТ возрастала по мере роста концентрации в пробах. Затем поглощение рентгеновских лучей возрастает с увеличением концентрации Gd и, следовательно, с электронной плотностью образца. От концентрации около 4 мМ Gd мы можем обнаружить четкое пятно образца на изображении КТ. Таким образом, НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ могут потенциально применяться в качестве контрастного агента КТ.

При облучении образца рентгеновскими лучами происходит взаимодействие радиации с веществом, такое как поглощение комптоновского рассеяния. Влияние рентгеновского затухания на изображение КТ было изучено путем измерения изменения средних единиц Хаунсфилда (HU) полученного изображения, в зависимости от концентрации гадолиния при различных напряжениях используемых энергий X. Фантомные изображения были обработаны с помощью стандартного приложения для просмотра изображений (сканер).

На рисунке 4.6.5 показана линейная зависимость между концентрацией НЧ и сдвига в HU от фона. Этот рисунок также показывает, что эффект контраста гораздо более значителен для низкой энергии (до 80 кВ), чем для высокой (140 кВ). Обратим внимание, что поведение НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ полностью противоположно поведению золотых НЧ, которые дают лучший эффект контраста при высокой энергии (140 кВ), чем при более низкой (80 кВ) [50]. Эта разница отчетливо наблюдается для $[\text{Gd}^{3+}] \approx 16.6$ мМ. Когда $[\text{Gd}^{3+}] < 4$ мМ число единиц Хаунсфилда составляет менее 30, что, как мы можем предположить, является пределом для визуализации цели на фоне.

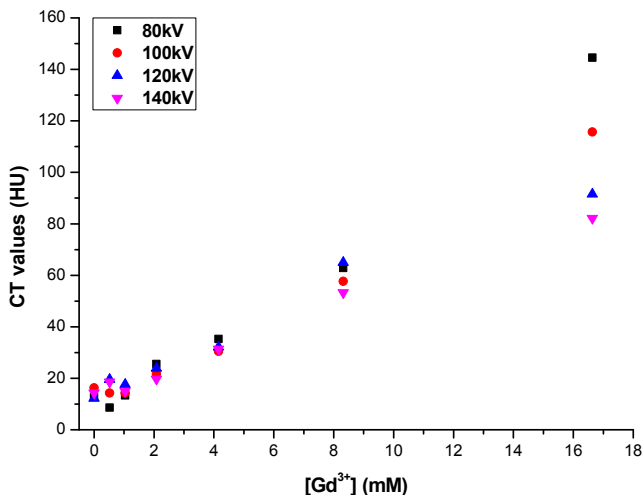


Рис. 4.6.5. График зависимости ΔHU от концентрации $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ в агар-агаровом фантоме

4.7. Химическое модифицирование поверхности наночастиц оксисульфидов

Существует много технологических процессов, делающих возможной химическое модифицирование поверхности частиц в растворе. Наиболее распространенным является неорганическая золь-гель-полимеризация различных исходных органоалкоксисиланов ($\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}')_{4-x}$ с $x = 0, 1, 2$), что приводит к образованию покровного слоя полисилоксана. Изучались различные нанометрические материалы. Например, Gelamos и др. [51] показали возможность сопряжения белка БСА (бычий сывороточный альбумин) с amino-функционализированными частицами $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er,Yb}$. В $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Er,Yb}$ частицы покрывали слоем аминосиликагеля, образованного золь-гель-конденсацией тетраэтилортосиликата (ТЭОС)

и функционализированного органоалкоксисилана (3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТС, APTS)). Реакцию конденсации проводили в смеси вода-этанол при pH = 10 и 30 °C в течение 24 ч.

Ван и др. [52] синтезировали НЧ $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ для визуализации клеток и применения иммуно-маркировки (метод обнаружения антительной специфичности в антителах, с привитыми люминесцентными частицами в тканях). Для повторной активации поверхности НЧ из $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ аминированный слой силикагеля (5 нм толщиной) был сформирован золь-гель-методом на их поверхности путем конденсации ТЭОС и 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТС, APTMS) в щелочной среде и в смеси вода-пропанол при температуре 35 °C в течение 5 ч. На таких же частицах Лу и др. [53] показали возможность покрытия их поверхности аминированным слоем силикагеля (толщиной 30 нм) по золь-гель-технологии. Слой аминосиликагеля также образуется в результате конденсации ТЭОС и 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТС) в щелочной среде и в смеси вода-изопропанол при 40 °C в течение 4 ч.

Несколько исследовательских групп также провели работу по формированию слоя мезопористого силикагеля вокруг частиц. Это работа Гореликова и др. [54], которые показали возможность покрытия НЧ золота слоем мезопористого силикагеля. Золотые наностержни, на поверхности которых находился цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ, СТАВ), покрывали слоем мезопористого силикагеля (15 нм толщиной), образованного путем конденсации ТЭОС- и СТАВ-молекул. СТАВ был использован не только в качестве поверхностно-активного вещества для стабилизации НЧ в водной фазе, но также и в качестве шаблона для формирования мезопористого слоя силикагеля. Этот слой из силикагеля является достаточно пористым, чтобы произошел контакт между ядром НЧ и окружающей его средой. Он может также служить в качестве платформы для последующей прививки других молекул.

Цянь и др. [55] синтезировали НЧ $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$, покрытые двойным слоем (12 нм толщиной) силикагеля и мезопористого силикагеля для применения в визуализации и фотодинамической терапии (ФДТ). Первый слой (слой из силикагеля) образуется путем реакции гидролиза ТЭОС на поверхности частиц в течение 2 дней,

в то время как второй слой (слой мезопористого силикагеля) — в результате конденсации ТЭОС и поверхностно-активного вещества (октадецилтриметоксисилана $C_{18}TMS$). Реакция образования мезопористого слоя силикагеля проводилась в щелочной среде в течение 6 ч. Поверхностно-активное вещество удаляют путем кальцинации частиц, полученных при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$) в течение 7 ч. Было показано хорошее введение фотосенсибилизатора в мезопоры слоя силикагеля вокруг частиц, что дало возможность для эффективного взаимодействия между частицей и фотосенсибилизатором при ФДТ.

С другой стороны, Ким и др. [56] синтезировали наночастицы Fe_3O_4 , покрытые слоем мезопористого силикагеля для магнитного резонанса и флуоресцентной визуализации. Слой мезопористого силикагеля также образуется в результате конденсации между ТЭОС и СТАВ. СТАВ удаляют нагреванием с этанолом с обратным холодильником при $pH = 1,4$. Эти частицы типа ядро-оболочка также могут быть использованы для прививки лекарственных средств. Наружный пористый слой может быть использован в качестве резервуара для лекарственных средств.

В следующих параграфах мы представляем функционализацию наночастиц оксосульфида гадолиния, легированного европием, путем нанесения на частицы аминированного слоя силикагеля путем гидролизной конденсации тетраэтилортосиликата и функционализированного органоалкоксисилана (3-аминопропилтриметоксисилан (АПТМС)), а с другой стороны — нанесением на слой мезопористого силикагеля путем гидролиз-конденсации ТЭОС и поверхностно-активного вещества СТАВ.

4.7.1. Покрытие наночастиц оксисульфида гадолиния слоем аминосиликагеля

Наночастицы оксосульфида гадолиния, легированного ионами европия, были синтезированы в соответствии с методом, оптимизированным в главе 5. Для оптимизации методики покрытия были использованы монодисперсные сферические НЧ $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ со средним диаметром 94 нм (стандартное отклонение — 10 нм).

Процесс нанесения покрытия представлял собой адаптацию работы Stober и др. [57].

Были выбраны два исходных вещества в соответствии с двумя основными критериями: их реакционная способность и группировки, доступные для функционализации. Для покрытия используется смесь двух типов полисилоксановых исходных веществ:

- АПТМС после гидролиза и образования полисилоксана вокруг частиц позволяет проводить прививку путем добавления активных групп ($-\text{NH}_2$) к поверхности;
- ТЭОС обладает очень высокой реакционной способностью, создает возможность сшивки исходного защитного слоя и делает его более компактным.

Оптимизация процесса основана на поиске соотношения АПТМС/ТЭОС, контроле количества воды или основания, добавляемых во время гидролиза, и температуры нагрева [58].

Примерно 30 мг НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ультразвуковым методом растворяют в 80 мл пропанола-1 в течение 2 ч. Затем 8,94 мл аммиака (28 масс. %), 7,5 мл дистиллированной воды и различные объемы ($V = 0,025, 0,05$ и $0,1$ мл), ТЭОС добавляют к суспензии частиц. Смесь выдерживают при 40°C на масляной бане при перемешивании. Через 2 ч после реакции к смеси добавляют 0,1 мл АПТМС, и реакция завершается при перемешивании в течение 1 ч. Полученные НЧ отделяют центрифугированием (3500 об./мин. в течение 10 мин.) и сушат при 80°C в течение 12 ч. Из НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ с покрытием из слоя аминосиликагеля затем получается $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$. Рисунок 4.7.1 схематизирует общую реакцию покрытия наночастиц аминосиликагелем.

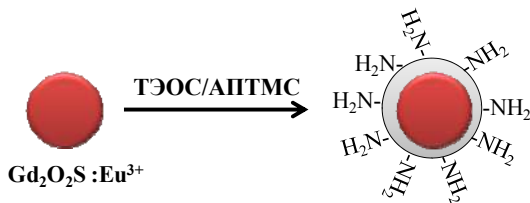


Рис. 4.7.1. Общие принципы покрытия НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ слоем аминосиликагеля

На рисунке 4.7.2 представлено изображение НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ для $V_{(\text{ТЭОС})} = 0,1$ мл, присутствуют НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ совместно инкапсулированных слоем аминосиликагеля (толщина ≈ 30 нм) и некоторые локальные агрегаты частиц силикагеля (рис. 4.7.2 а, б).

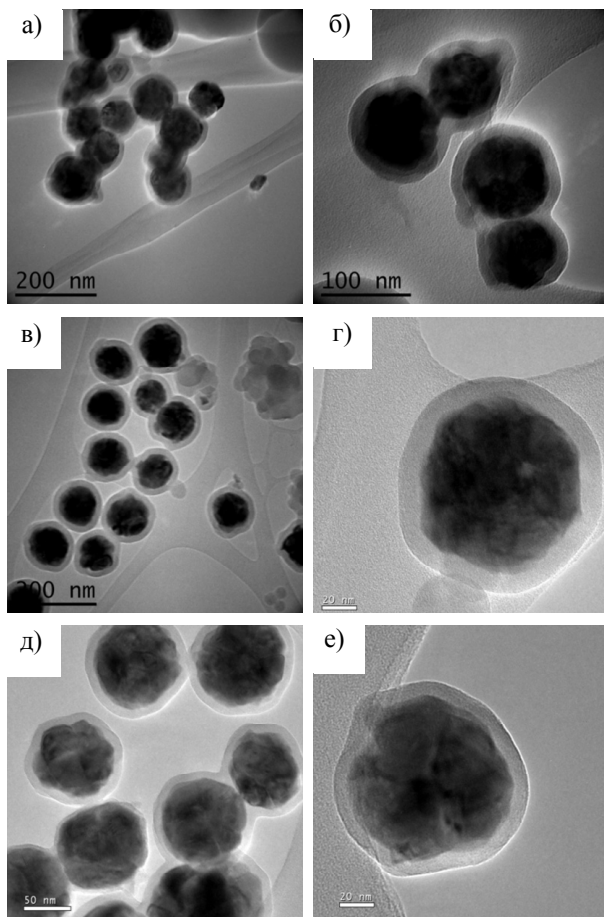


Рис. 4.7.2. ПЭМ-изображения НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ с $V_{(\text{ТЭОС})} = 0,1$ мл (а, б), 0,05 мл (в, г) и 0,025 мл (д, е)

Когда $V_{(TЭОС)}$ уменьшается с 0,1 до 0,025 мл, частицы покрываются слоем аминосиликагеля, толщина которого меняется от 30 до 10 нм, соответственно (рис. 4.7.2 а-д). При $V_{(TЭОС)} = 0.025$ мл покрытие является однородным и агрегаты частиц отсутствуют. Эти результаты ясно показывают, что толщину слоя силикагеля можно регулировать путем изменения некоторых экспериментальных параметров, таких как количество ТЭОС. Лучшее покрытие получается при соотношении $N_{АПТМС} / N_{ТЭОС} = 5$.

Спектры ИК, представленные на рисунке 4.7.3, выявляют после покрытия (рис. 4.7.3 б) две новые группы: первую интенсивную по центру на 1150 см^{-1} и вторую менее интенсивную на 800 см^{-1} , как относящиеся к колебаниям сетки Si-O-Si. Существуют также плечо при 980 см^{-1} , относящееся к колебаниям Si-OH, а также небольшие характерные полосы между $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям групп слоя аминосилана.

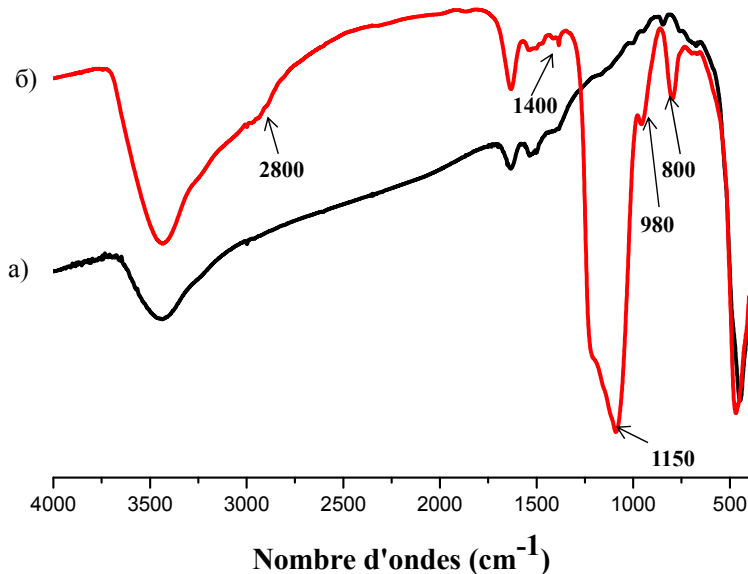


Рис. 4.7.3. ИК-Фурье-спектры НЧ $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$:
(а) до и (б) после покрытия слоем аминосиликагеля

Количество активных групп ($-\text{NH}_2$) на поверхности НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ является фундаментальным параметром для последующей имплантации биологических молекул. Это было определено реакцией между НЧ и флуоресцеинизотиоцианатом (ФИТЦ, FITC). Данная молекула представляет собой органический краситель (возбуждение при 490 нм, испускание при 525 нм), имеющий высокое сродство к функциональным аминогруппам, на которые проводят количественную конденсацию (рис. 4.7.4). Методика дозирования является адаптацией использованной Ничковой и др. [59].

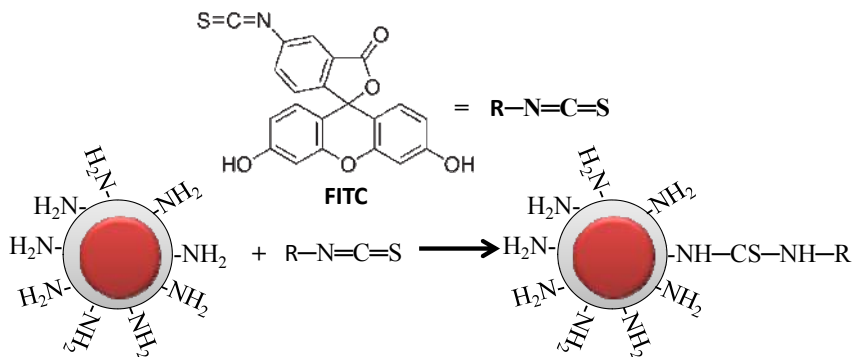


Рис. 4.7.4. Реакция конденсации между FITC и активными группами NH_2 на поверхности НЧ

Для частиц диаметром 70 нм ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 50 нм в диаметре и покрыт слоем из $\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, имеющим толщину 10 нм) количество доступных функциональных групп (NH_2) определено как $7,6 \cdot 10^{-7}$ моль (NH_2)/г частиц или 0,04 молекулы (NH_2)/нм², если молярная масса $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ приводится к молярной массе $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. Эти результаты подтверждают наличие функциональных групп (NH_2) на поверхности наночастиц.

Мы функционализировали наночастицы путем иммобилизации (IgG1) антитела иммуноглобулина G1, которое позволяет обнаруживать *E.coli* на поверхности аминифункционализированных НЧ

$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. Иммунизация антитела IgG1 проводилась двумя способами.

Первый способ заключается в первоначальной прививке на поверхность НЧ белка А, имеющего сильное сродство к антителу IgG1, а затем в реакции белка А с антителом IgG1 на поверхности НЧ. Белок А, с поверхностью бактериальной клетки в 64 кДа, полученный из клеточной стенки золотистого стафилококка, содержит четыре связывающих домена Fc. Способность белка селективно связывать иммуноглобулины в области Fc и легкость, с которой это взаимодействие разрушается, сделали белок А перспективным для улучшения выявления антигена и регенерации зонда. Способ, как правило, используется для ковалентного прикрепления белка к зонду, при этом используется сшивающий агент, произвольно вступающий в реакцию с первичными аминогруппами, что приводит к случайной ориентации иммобилизованных антител на поверхности зонда [60].

Во втором способе аминомодифицированные НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ были сначала сшиты с антителом IgG1, что включало простую реакцию конденсации между карбоксильными группами антитела и аминогруппами на поверхности наночастиц путем добавки N-этил-N'-[3-(диметиламино)пропил]карбодиимиды (ЭДК, EDC) и N-гидроксисукцинимиды (HFC, NHS).

Прививка антитела IgG1 на частицах была описана и подтверждена с помощью флуоресцентной микроскопии. Бактерии E.coli были использованы для обнаружения присутствия антител на НЧ. На рисунке 4.7.5 показаны флуоресцентные снимки различных образцов. Снимок одних частиц (рис. 4.7.5 а) показал флуоресценцию НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ под действием видимого УФ-возбуждения, в то время как у НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, культивированных с E.coli (рис. 4.7.5 б), флуоресценции практически нет. Это показывает, что частицы сами по себе не могут распознавать бактерии. Наблюдаемые следы красного свечения получались из-за остаточных частиц, оставшихся на слайде после промывки или неспецифического связывания между наночастицами и бактериями. У антитела IgG1, привитого к наночастицам двумя различными способами, наблюдалась сильная флуоресценция после инкубации (рис. 4.7.5 в, г).

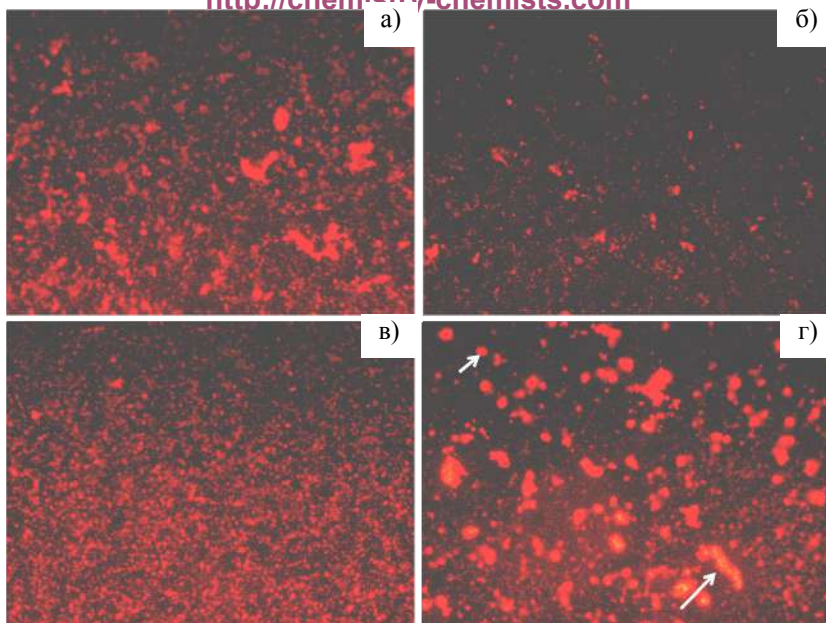


Рис. 4.7.5. Флуоресцентные изображения:

- а) одни НЧ; б) НЧ + бактерии; в) НЧ, сопряженные с IgG1 (1-й способ);
г) НЧ, сопряженные с IgG1 (2-й способ)

При использовании второго способа прививки мы четко наблюдали бактерии или группу бактерий, окруженных наночастицами (рис. 4.7.5 г). Это указывает на хорошее сцепление IgG1-НЧ с поверхностью *E.coli*. Наблюдения свидетельствуют о том, что наночастицы с хорошей биосовместимостью как признанные мишени на поверхности бактерий, полученные путем сочетания с антителом IgG1 и красной флуоресценцией НЧ достаточны для визуализации клетки.

4.7.2. Покрытие наночастиц оксисульфида гадолиния слоем мезопористого силикагеля

Мы приведем здесь оптимизированный процесс покрытия мезопористой оболочкой силикагеля.

Примерно 30 мг НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ультразвуковым методом растворяют в 80 мл пропанола-1 в течение 2 ч. Затем 8,94 мл раствора аммиака (28 масс. %), 7,5 мл дистиллированной воды и объем $V = 0,025$ мл ТЭОС и 100 мг СТАВ добавляют к суспензии частиц. Смесь выдерживают при температуре 40 °С в масляной бане при перемешивании в течение 6 ч. Полученные НЧ отделяют центрифугированием (3500 об./мин. в течение 10 мин.) и сушат при 80 °С в течение 24 ч. Избыток СТАВ удаляли прокаливанием на воздухе полученных частиц при 500 °С (1 °С/мин.) в течение 7 ч. Из НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ с покрытием из слоя мезопористого силикагеля затем получается $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$. На рисунке 4.7.6 схематично показана общая реакция покрытия наночастиц мезопористым слоем силикагеля.

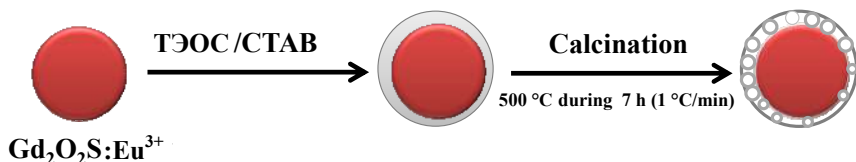


Рис. 4.7.6. Образование НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$

ПЭМ-изображения (рис. 4.7.7) НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$ показывают $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, покрытые слоем мезопористого силикагеля толщиной 15 нм.

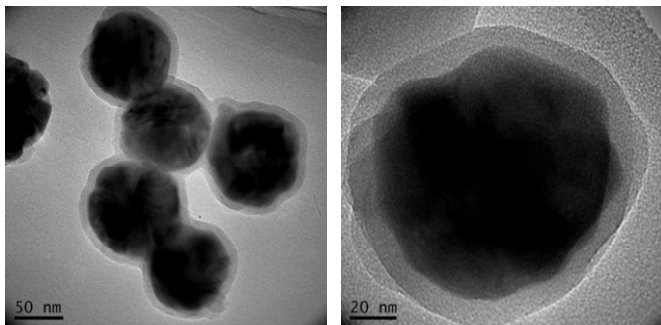


Рис. 4.7.7. ПЭМ-изображения НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$

ИК-Фурье-спектры, представленные на рисунке 4.7.8, обнаруживают для образцов после покрытия (рис. 4.7.8 б) все диапазоны, отождествляемые с $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, которые имеются в наличии, за исключением небольших полос между $2700\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ и $1400\text{-}1450\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям С-Н, здесь не найденных. Это указывает на то, что нет никаких следов органических составляющих, оставшихся после удаления СТАВ.

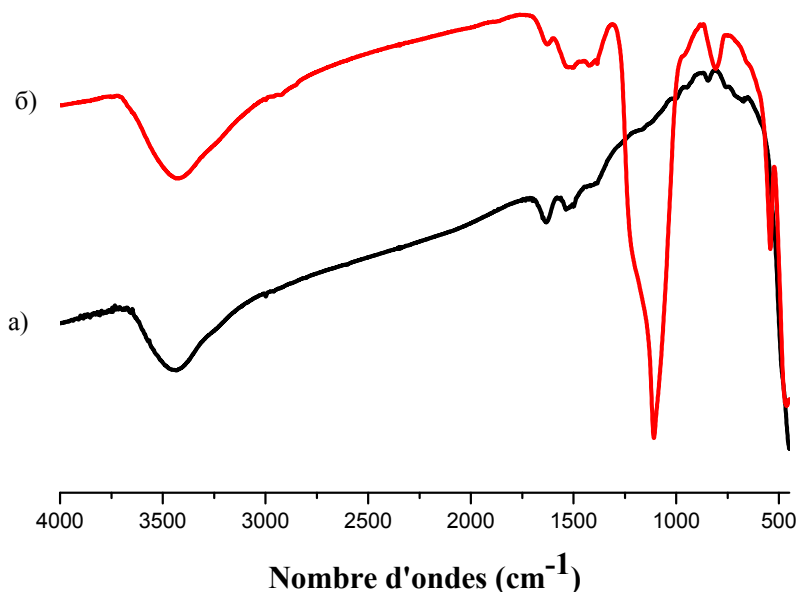


Рис. 4.7.8. ИК-Фурье-спектры НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$:
а) до и б) после покрытия мезопористым силикагелем

Спектры излучения НЧ, взятых до и после двух режимов покрытия (слоем аминосиликагеля и слоем мезопористого силикагеля), показаны на рисунке 4.7.9. Все измерения проводились под действием видимого УФ-возбуждения при длине волны 363 нм с суспензией частиц той же концентрации ($3,75\text{ мг/мл}$).

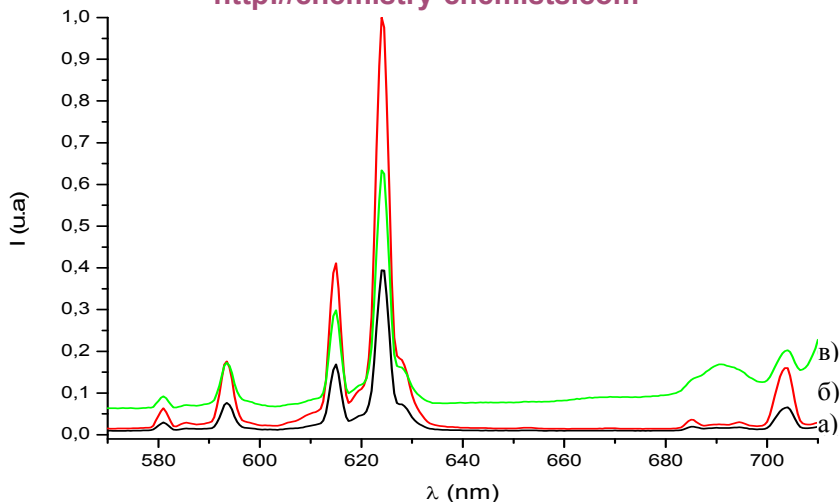


Рис. 4.7.9. Эмиссионные спектры НЧ:
а) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$; б) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$; в) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$
под возбуждением при длине волны 363 нм

Спектры излучения показали наличие всех переходных полос иона Eu^{3+} , наблюдаемых в НЧ перед нанесением покрытия. Эти результаты продемонстрировали, что люминесцентный центр не ослабляется после процесса нанесения покрытия.

В случае покрытия слоем аминосиликагеля (рис. 4.7.9 в) мы наблюдали большую непрерывную площадку на базовой линии излучения, которая происходит из слоя аминосилана.

Для НЧ, покрытых слоем мезопористого силикагеля (рис. 4.7.9 б), нет продолжающейся площадки, и все переходы Eu^{3+} значительно больше (в 3 раза), чем наблюдаемые в «обнаженных» НЧ. Это возбуждение люминесценции можно объяснить прокаливанием при 500°C , проводимом для удаления СТАВ, что таким образом уменьшает безызлучательное гашение ионов Eu^{3+} на поверхности наночастиц и при замене связей Eu-OH на Eu-O-Si .

В этой главе мы представили различные методики диагностических визуализаций, в частности, *in vitro*-флуоресцентную томографию, магнитно-резонансную томографию и рентгеновскую томо-

графию. Предъявлены оптимизированный процесс синтеза люминесцирующих НЧ оксидов и окисульфидов РЗЭ, а также различные приложения, разработанные в медицинской визуализации. Эта глава является доказательством концепции многофункциональной наноплатформы для диагностики.

Также приведен подходящий способ покрытия НЧ $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ слоем силикагеля контролируемой толщины и состава. Показано, что защитные покрытия значительно улучшают люминесцентные свойства НЧ.

Нами разработан новый метод обнаружения *E.coli* с использованием наших наноплатформ $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}\text{@APTMS}$, функционализированных с антителом IgG1, специфичным для *E.coli*. Метод прививки с использованием прокладки между НЧ и антителом выглядит наиболее подходящим для исключения образования агломератов во время прививки.

Синтезированные наноплатформы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}\text{@mSiO}_2$ могут быть использованы в системах доставки лекарственных средств в пораженные органы: слой мезопористого силикагеля, действующий в качестве вместилища активного вещества и ядро из $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ позволяют следить за наноплатформами *in vivo*.

Список литературы

1. Definition of a nanomaterial, Journal officiel de la commission de l'Union Européenne, 18.11.2011.
2. Matijević, E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds: I. Gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium (III) / E. Matijević, W. P. Hsu // Journal of Colloid and Interface Science. — 1987. — V. 118, № 2. — P. 506-523.
3. Louis, C. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling / C. Louis [et al.] // Chemistry of Materials. — 2005. — V. 17, № 7. — P. 1673-1682.
4. Dosev, D. Application of luminescent $\text{Eu:Gd}_2\text{O}_3$ nanoparticles to the visualization of protein micropatterns / D. Dosev [et al.] // Journal of biomedical optics. — 2005. — V. 10, № 6. — P. 064006-064006-7.

5. Issler, S. L. Solid state chemistry and luminescence of X-ray phosphors / S. L. Issler, C. C. Torardi // Journal of Alloys and Compounds. — 1995. — V. 229, № 1. — P. 54-65.
6. Huang, C. C. Superparamagnetic hollow and paramagnetic porous Gd_2O_3 particles / C. C. Huang [et al.] // Chemistry of Materials. — 2008. — V. 20, № 12. — P. 3840-3848.
7. Park, J. Y. Longitudinal Water Proton Relaxivities of $\text{Gd}(\text{OH})_3$ Nanorods, $\text{Gd}(\text{OH})_3$ Nanoparticles, and Gd_2O_3 Nanoparticles: Dependence on Particle Diameter, Composition, and Morphology / J. Y. Park [et al.] // Journal of the Korean Physical Society. — 2011. — V. 59, № 3. — P. 2376-2380.
8. Cho, H. K. Preparation and characterization of MRI-active gadolinium nanocomposite particles for neutron capture therapy / H. K. Cho [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — V. 21, № 39. — P. 15486-15493.
9. Lechevallier, S. Gadolinium-europium carbonate particles: controlled precipitation for luminescent biolabeling / S. Lechevallier [et al.] // Chemistry of Materials. — 2010. — V. 22, № 22. — P. 6153-6161.
10. Das, G. K. Single-phase $\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanocrystals as dual-modal contrast agent for high field magnetic resonance and optical imaging / G. K. Das [et al.] // Chemistry of Materials. — 2011. — V. 23, № 9. — P. 2439-2446.
11. Tian, Y. Preparation and luminescence property of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ X-ray nanophosphors using the complex precipitation method / Y. Tian [et al.] // Journal of alloys and compounds. — 2007. — V. 433, № 1. — P. 313-317.
12. Xing, M. M. Preparation and characterization of monodisperse spherical particles of X-ray nano-phosphors based on $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ / M. M. Xing [et al.] // Chinese Science Bulletin. — 2009. — V. 54, № 17. — P. 2982-2986.
13. Xing, M. Synthesis of monodisperse spherical $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb},\text{Ho}$ upconversion nanoparticles / M. Xing [et al.] // Solid State Communications. — 2009. — V. 149, № 23. — P. 911-914.
14. Elke, M. The centenary of W.C. Roentgen's discovery: A look at developments in science, clinical radiologic practice and environmental problems / M. Elke // Cellular and Molecular Life Sciences. — 1995. — V. 51, № 7. — P. 637-639.
15. Seibert, J. A. X-ray imaging physics for nuclear medicine technologists. Part 2: X-ray interactions and image formation / J. A. Seibert, J. M. Boone // Journal of nuclear medicine technology. — 2005. — V. 33, № 1. — P. 3-18.
16. Debbage, P. Molecular imaging with nanoparticles: giant roles for dwarf actors / P. Debbage, W. Jaschke // Histochemistry and cell biology. — 2008. — V. 130, № 5. — P. 845-875.

17. Lindner, J. R. Evolving applications for contrast ultrasound / J. R. Lindner // The American journal of cardiology. — 2002. — V. 90, № 10. — P. 72-80.
18. Lanza, G. M. Targeted ultrasonic contrast agents for molecular imaging and therapy / G. M. Lanza, S. A. Wickline // Progress in cardiovascular diseases. — 2001. — V. 44, № 1. — P. 13-31.
19. Unger, E. C. Therapeutic applications of lipid-coated microbubbles / E. C. Unger [et al.] // Advanced drug delivery reviews. — 2004. — V. 56, № 9. — P. 1291-1314.
20. Weissleder, R. Scaling down imaging: molecular mapping of cancer in mice / R. Weissleder // Nature Reviews Cancer. — 2002. — V. 2, № 1. — P. 11-18.
21. Na, H. B. Inorganic nanoparticles for MRI contrast agents / H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon // Advanced materials. — 2009. — V. 21, № 21. — P. 2133-2148.
22. Caravan, P. Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications / P. Caravan [et al.] // Chemical reviews. — 1999. — V. 99, № 9. — P. 2293-2352.
23. Datta, A. Gd-Hydroxypyridinone (HOPO)-Based High-Relaxivity Magnetic Resonance Imaging (MRI) Contrast Agents / A. Datta, K. N. Raymond // Accounts of chemical research. — 2009. — V. 42, № 7. — P. 938-947.
24. Ai, H. Layer-by-layer capsules for magnetic resonance imaging and drug delivery / H. Ai // Advanced drug delivery reviews. — 2011. — V. 63, № 9. — P. 772-788.
25. Kozłowska, D. Molecular and magnetic resonance imaging: The value of immunoliposomes / D. Kozłowska [et al.] // Advanced drug delivery reviews. — 2009. — V. 61, № 15. — P. 1402-1411.
26. Glunde, K. Molecular-functional imaging of cancer: to image and imagine / K. Glunde, A. P. Pathak, Z. M. Bhujwalla // Trends in molecular medicine. — 2007. — V. 13, № 7. — P. 287-297.
27. Rudin, M. Molecular imaging in drug discovery and development / M. Rudin, R. Weissleder // Nature reviews Drug discovery. — 2003. — V. 2, № 2. — P. 123-131.
28. Nasongkla, N. Multifunctional polymeric micelles as cancer-targeted, MRI-ultrasensitive drug delivery systems / N. Nasongkla [et al.] // Nano letters. — 2006. — V. 6, № 11. — P. 2427-2430.
29. Chacko, A. M. Targeted nanocarriers for imaging and therapy of vascular inflammation / A. M. Chacko [et al.] // Current opinion in colloid & interface science. — 2011. — V. 16, № 3. — P. 215-227.

30. Louie, A. Multimodality imaging probes: design and challenges / A. Louie // *Chemical reviews*. — 2010. — V. 110, № 5. — P. 3146-3195.
31. Weissleder, R. Shedding light onto live molecular targets / R. Weissleder, V. Ntziachristos // *Nature medicine*. — 2003. — V. 9, № 1. — P. 123-128.
32. Hueber, A. J. et al. Imaging inflammation in real time-future of nanoparticles // *Autoimmunity*. — 2009. — V. 42, № 4. — P. 368-372.
33. Judenhofer, M. S. Simultaneous PET-MRI: a new approach for functional and morphological imaging / M. S. Judenhofer [et al.] // *Nature medicine*. — 2008. — V. 14, № 4. — P. 459-465.
34. Jarrett, B. R. Synthesis of ^{64}Cu -labeled magnetic nanoparticles for multimodal imaging / B. R. Jarrett [et al.] // *Bioconjugate chemistry*. — 2008. — V. 19, № 7. — P. 1496-1504.
35. Oostendorp, M. Molecular magnetic resonance imaging of myocardial angiogenesis after acute myocardial infarction / M. Oostendorp [et al.] // *Circulation*. — 2010. — V. 121, № 6. — P. 775-783.
36. Nahrendorf, M. Nanoparticle PET-CT imaging of macrophages in inflammatory atherosclerosis / M. Nahrendorf [et al.] // *Circulation*. — 2008. — V. 117, № 3. — P. 379-387.
37. Joliver, J. P., Henry, M., Livabe, J. De la solution à l'oxyde, Savoirs actuels InterEditions/CNRS, 1994.
38. Djerdj, I. Morphology-controlled nonaqueous synthesis of anisotropic lanthanum hydroxide nanoparticles / I. Djerdj [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2007. — V. 180, № 7. — P. 2154-2165.
39. Anh, T. K. Nanomaterials containing rare-earth ions Tb, Eu, Er and Yb: preparation, optical properties and application potential / T. K. Anh [et al.] // *Journal of luminescence*. — 2003. — V. 102. — P. 391-394.
40. Hirai, T. Preparation of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Yb}$, Er and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Yb}$, Er infrared-to-visible conversion phosphor ultrafine particles using an emulsion liquid membrane system / T. Hirai, T. Orikoshi // *Journal of colloid and interface science*. — 2004. — V. 269, № 1. — P. 103-108.
41. Bazzi, R. Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale: Eu_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ / R. Bazzi [et al.] // *Journal of colloid and interface science*. — 2004. — V. 273, № 1. — P. 191-197.
42. Matijević, E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds: I. Gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium (III) / E. Matijević, W. P. Hsu // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1987. — V. 118, № 2. — P. 506-523.

43. Flor, J. Time-resolved spectroscopy studies of $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}$ from spherical particles / J. Flor [et al.] // Journal of alloys and compounds. — 2002. — V. 344, № 1. — P. 323-326.
44. Osseni, S. A. New nanoplatform based on $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ core: synthesis, characterization and use for in vitro bio-labelling / S. A. Osseni [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — V. 21, № 45. — P. 18365-18372.
45. Auzel, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer / F. E. Auzel // Proceedings of the IEEE. — 1973. — V. 61, № 6. — P. 758-786.
46. Pollnau, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems / M. Pollnau [et al.] // Physical Review B. — 2000. — V. 61, № 5. — P. 3337.
47. Wittke J. P., Ladany I., Yocom P. N. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb:Er}$ -New Red-Emitting Infrared-Excited Phosphor // Journal of Applied Physics. — 1972. — V. 43, № 2. — C. 595-600.
48. Yang, Y. In vitro and in vivo uncaging and bioluminescence imaging by using photocaged upconversion nanoparticles / Y. Yang [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2012. — V. 51, № 13. — P. 3125-3129.
49. Haase, M. Upconverting nanoparticles / M. Haase, H. Schäfer // Angewandte Chemie International Edition. — 2011. — V. 50, № 26. — P. 5808-5829.
50. Boote, E. Gold nanoparticle contrast in a phantom and juvenile swine: models for molecular imaging of human organs using x-ray computed tomography / E. Boote [et al.] // Academic radiology. — 2010. — V. 17, № 4. — P. 410-417.
51. Gelamos, J. P. et al. Up-converter nanophosphor $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er,Yb}$ aminofunctionalized containing or not spherical silica conjugated with BSA / J. P. Gelamos [et al.] // Journal of Luminescence. — 2009. — V. 129, № 12. — P. 1726-1730.
52. Wang, M. Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ upconversion nanoparticles / M. Wang [et al.] // ACS nano. — 2009. — V. 3, № 6. — P. 1580-1586.
53. Lu, H. Synthesis and characterization of multi-functional nanoparticles possessing magnetic, up-conversion fluorescence and bio-affinity properties / H. Lu [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2004. — V. 14, № 8. — P. 1336-1341.

54. Gorelikov, I. Single-step coating of mesoporous silica on cetyltrimethyl ammonium bromide-capped nanoparticles / I. Gorelikov, N. Matsuura // Nano letters. — 2008. — V. 8, № 1. — P. 369-373.
55. Qian, H. S. Mesoporous-Silica-coated up-conversion fluorescent nanoparticles for photodynamic therapy / H. S. Qian [et al.] // Small. — 2009. — V. 5, № 20. — P. 2285-2290.
56. Kim, J. Multifunctional uniform nanoparticles composed of a magnetite nanocrystal core and a mesoporous silica shell for magnetic resonance and fluorescence imaging and for drug delivery / J. Kim [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2008. — V. 47, № 44. — P. 8438-8441.
57. Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // Journal of colloid and interface science. — 1968. — V. 26, № 1. — P. 62-69.
58. Ma, D. Superparamagnetic $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ Core-Shell Nanostructures: Controlled Synthesis and Magnetic Characterization / D. Ma [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — V. 111, № 5. — P. 1999-2007.
59. Nichkova, M. Microarray immunoassay for phenoxybenzoic acid using polymer encapsulated $\text{Eu}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ nanoparticles as fluorescent labels / M. Nichkova [et al.] // Analytical chemistry. — 2005. — V. 77, № 21. — P. 6864-6873.
60. Anderson, G. P. Effectiveness of protein A for antibody immobilization for a fiber optic biosensor / G. P. Anderson [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. — 1997. — V. 12, № 4. — P. 329-336.

5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$), ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ

5.1. Синтез образцов в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$)

Прекурсорами для синтеза образцов в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ являлись соединения Ln_2S_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$). Использовали товарные полуметаллические оксиды РЗЭ следующих марок: Nd_2O_3 (НО-Е), Sm_2O_3 (СМО-Е), Gd_2O_3 (ГДО-Д), Dy_2O_3 (ДИО-Ж), Lu_2O_3 (ЛЮО-Д).

Диоксисульфиды РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ получали в следующей последовательности проведения реакций. Полуметаллические оксиды РЗЭ растворяли в азотной кислоте, затем действием серной кислоты получали осадок сульфатов, растворы упаривали досуха при 100-110 °С, шихту отжигали при 600 °С в течение 1 ч для удаления оксидов азота и серы. Обработкой безводных $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ в потоке водорода при 600 °С получали $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, которые дополнительно обрабатывали в течение 1 ч при 800 °С в потоке H_2S (табл. 5.1.1). Безводные сульфаты $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ обрабатывали вначале в потоке H_2 при 550-600 °С в течение 3 ч, а затем в потоке H_2S при 800-900 °С в течение 5 ч. Получены однофазные порошки соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 5.1.1).

Соединения Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$) получены по реакции полуметаллических оксидов РЗЭ с сульфидирующими газами $\text{H}_2\text{S}+\text{CS}_2$. Сульфидирование проводили при температурах 1050-1150 °С. Последовательность фазовых превращений в шихте отражает фазовые равновесия в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ при температурах синтеза. Фазовые составы, зафиксированные в процессе синтеза, указывались на диаграмме состояния систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (параграфы 5.2-5.6).

Зафиксированы следующие последовательности изменения фазового состава поликристаллических образцов:



Соединение $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ образуется при температурах сульфидирования 900 °С либо при низкой скорости поступления сульфидирующих газов в реактор.

Соединение $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получено в однофазном состоянии (табл. 5.1.1).

Таблица 5.1.1

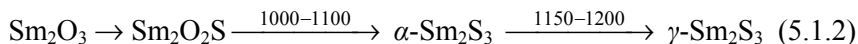
Кристаллохимические характеристики синтезированных соединений в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$

Соединение	Цвет образца	СТ	Пр. гр	Параметры э. я.				ρ , рентгенограф., г/см ³
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Z</i>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	Серо-зеленый		<i>P-3ml</i>	0.3942	0.3942	0.6784	1	6.39
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	Белый		<i>P-3ml</i>	0.3893	0.3893	0.6717	1	6.878
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	Темно-серый		<i>P-3ml</i>	0.3855	0.3855	0.6674	1	7.33
$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$	Светло-коричневый		<i>P-3ml</i>	0.3807	0.3807	0.6602	1	7.82
$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	Белый		<i>P-3ml</i>	0.3715	0.3715	0.6493	1	8.9
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	Зеленый		<i>I41/acd</i>	1.5038	1.5038	1.9910	8	5.611
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	Зеленоватый		<i>I41/acd</i>	1.4860	1.4860	1.9740	8	5.998
$\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$	Коричневый		<i>Pnma</i>	0.7453	1.5537	0.4032	4	5.493
$\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$	Темно-зеленый		<i>I-43d</i>	0.8531			5.333	5.5
$\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$	Фиолетово-красный		<i>Pnma</i>	0.7386	1.5401	0.3976	4	5.874

1	2	3	4	5	6	7	8	9
γ -Sm ₂ S ₃	Зеленовато-желтый		<i>I-43d</i>	0.8448			5.333	5.85
α -Gd ₂ S ₃	Темно-бордовый		<i>Pnam</i>	0.7358	1.5309	0.3938	4	6.14
γ -Gd ₂ S ₃	Коричнево-зеленый		<i>I-43d</i>	0.8375			5.333	6.19
α -Dy ₂ S ₃	Темно-бордовый		<i>Pnam</i>	0.7275	1.5124	0.3874	4	6.534
γ -Dy ₂ S ₃	Зеленовато-желтый		<i>I-43d</i>	0.8309			5.333	6.527
ε -Lu ₂ S ₃	Светло-серый		<i>R-3c</i>	0.6726	0.6726	1.8163	6	6.238

При дальнейшем сульфидировании фазы Nd₁₀S₁₄O при температурах 1050-1100 °С образуется фаза α -Nd₂S₃. Получены образцы фазовых составов Nd₁₀S₁₄O + α -Nd₂S₃. При температурах сульфидирования 1170-1200 °С синтезированы образцы фазового состава Nd₁₀S₁₄O + γ -Nd₂S₃. Дальнейшее сульфидирование при данных температурах приводит к получению фазы γ -Nd₂S₃.

Следовало ожидать, что при сульфидировании Sm₂S₃ будет зафиксирована та же последовательность фазовых превращений, что и в реакциях сульфидирующих газов H₂S+CS₂ с Nd₂O₃. Сульфидирование Sm₂O₃ в зависимости от температуры проведения реакции приводит к получению α -Sm₂S₃ (1000-1100 °С) либо γ -Sm₂S₃ (1150-1200 °С). Происходит следующая последовательность изменения фазового состава поликристаллической твердой фазы.

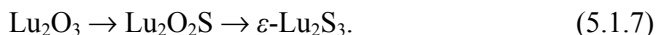
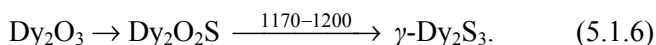
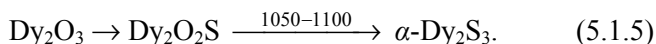
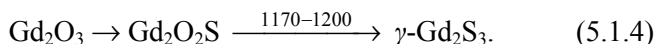
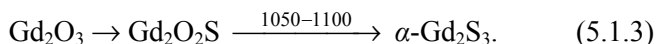


Соединение Sm₁₀S₁₄O в процессе сульфидирования Sm₂O₃ смесью газов H₂S + CS₂ получить не удалось. Отжиг исходной шихты состава α -Sm₂S₃ + Sm₂O₂S при 1350 °С вызывает только изменение

полиморфной модификации полуторного сульфида неодима с получением образцов фазовых составов $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$.

Перетертая смесь порошков в соотношении 0.9 ($\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$) — 0.1 ($\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$) запаяна в вакуумированной кварцевой ампуле и отожжена при 1000 °С в течение 300 ч. Получена фаза $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

Сульфидирование соединений Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Lu_2O_3 протекает подобно с образованием диоксисульфидов лантаноидов, а затем соединений Ln_2S_3 .



Соединения Ln_2S_3 для лантанидов иттриевой подгруппы по сравнению с изоформульными соединениями лантанидов цериевой подгруппы образуются либо при более высоких, либо при более продолжительных обработках в потоке сульфидирующих газов.

При достижении содержания в образцах фазы Ln_2S_3 более 99-99.5 мол. % примесная фаза $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ методами РФА не всегда идентифицируется. Фаза $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ может содержаться в отдельных частях образца и на дифрактограмме проб рефлексы фазы становятся соизмеримыми с уровнем шума.

Эффективным методом идентифицирования в образцах Ln_2S_3 примесной фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ является микроструктурный анализ (МСА) расплавленной или спеченной пробы образца.

При получении образцов, которые должны быть доведены до однофазного состояния Ln_2S_3 , на заключительных стадиях синтеза из разных частей образца отбирается представительная проба массой 0.5-0.6 г. Образец расплавляется в графитовом тигле в атмосфере аргона и паров серы. Проводится микроструктурный анализ радиального среза образца.

В системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$) между равновесными фазами Ln_2S_3 и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ образуется эвтектика. Зерна фаз Ln_2S_3 и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют различный цвет и хорошо различимы при МСА. Микропримесные количества фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ присутствуют в образцах в виде полосок шириной 1-3(5) мкм, расположенных между овальными более светлыми зернами фазы Ln_2S_3 , либо в виде треугольников на границе трех зерен фазы Ln_2S_3 .

Заключения о содержании в образцах более 99.9 мол. % Ln_2S_3 делалось по данным РФА и МСА. Методом РФА рефлексы примесных фаз в образцах не фиксируются. При МСА представительной пробы обнаруживается не более одного-двух единичных зерен фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

5.2. Построение фазовой диаграммы системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и энтальпии фазовых превращений

В системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ образуются оксид четырнадцать сульфид неодима $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ диоксид сульфид неодима $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Сведений по температурным интервалам существования соединений, характеру их плавления в литературе не обнаружены.

От 1000 К до расплава во всем интервале концентраций построена фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Подтверждено существование в системе двух оксисульфидных соединений, имеющих присущие им структуры $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ [1, 2] (рис. 5.2.1, табл. 5.2.1).

Спеченный образец фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ получен при термической обработке порошка $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ в танталовом тигле при 2000-2300 К. По данным МСА и РФА, образец является однофазным. На шлифе образца присутствуют зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ светлого коричневого цвета с линейными размерами 30-70 мкм с плотной структурой кристаллитов. При травлении HCl (1:100) проявляются границы зерен, ровная поверхность плотных зерен. Усредненное значение микротвердости зерен фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ составляет $H = 593 \text{ HV}$.

Перевод образцов соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ в расплав при их нахождении в танталовых или графитовых тиглях вызывает протекание взаимодействий между $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и материалом тиглей. Между фазами $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и металлическим танталом образуется эвтектика. В расплавленном образце, в особенности, в его участках, соприкасающихся с тиглем, эвтектика проявляется в виде цепочек светлых зерен тантала размером 1-3 мкм, расположенных по периметру овальных продолговатых зерен фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ с размерами 30-50 мкм. Между фазой $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и углеродом при температурах плавления образцов 2300-2400 К протекает химическое взаимодействие с образованием фазы NdS , СТ NaCl $a = 0,5695$ нм (реакция 5.2.1). В образцах, закристаллизованных из расплава, присутствуют овальные зерна золотистого цвета фазы NdS с размерами 2-10 мкм, темные зерна фазы Nd_2O_3 .



В образцах системы, содержащих до 60 мол. % Nd_2O_3 , полученных кристаллизацией из расплава от температур ниже 2100 К в графитовых тиглях, фазы NdS не обнаружено даже в следовых количествах.

На основе соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ образуется узкая область твердого раствора, которая на диаграмме показана пунктиром (рис. 5.2.1, табл. 5.2.1).

В области составов от 63 до 70 мол. % Nd_2O_3 образец состава 66,7 мол. % Nd_2O_3 (химический состав фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$) имеет максимальную температуру плавления. Соединение $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ образует эвтектики с сопряженными фазами составов $0.3484 \text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + 0.6516 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, $0.54\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S} + 0.46\text{Nd}_2\text{O}_3$ (табл. 5.2.1). Данные термического анализа, результаты физико-химического анализа системы Nd_2S_3 - Nd_2O_3 позволяют сделать вывод о конгруэнтном плавлении соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Усредненная температура плавления соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ по данным ВПТА составляет 2320 ± 40 К.

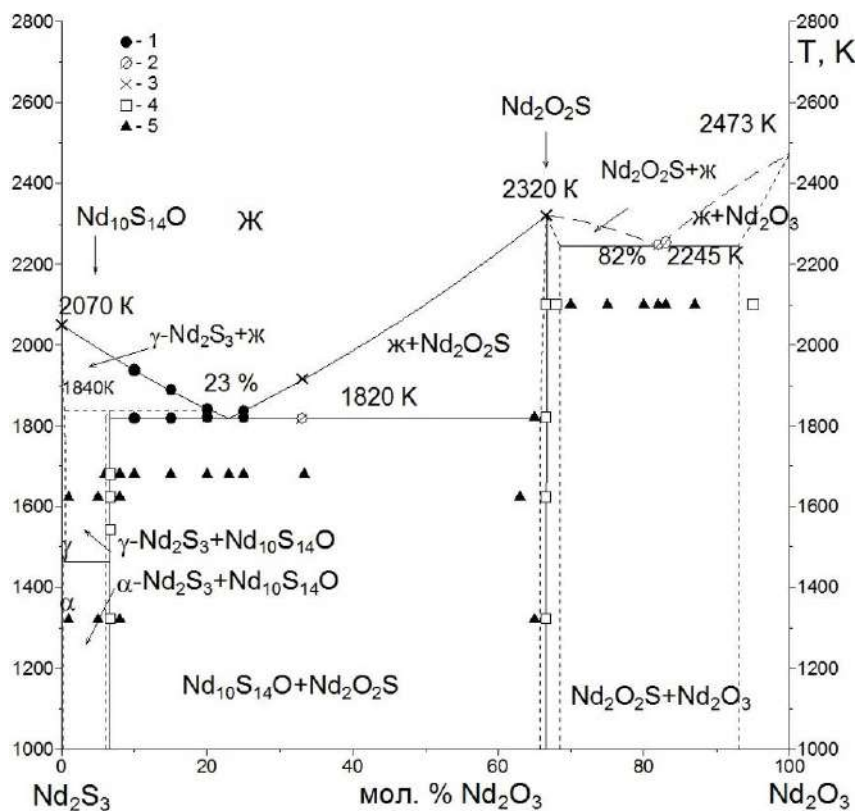


Рис. 5.2.1. Фазовая диаграмма системы Nd_2S_3 - Nd_2O_3 .

Условные обозначения: 1 — данные дифференциальной сканирующей калориметрии. Данные ВПА: 2 — начало плавления образца, 3 — полный расплав образца. Состояние образцов по данным методов РФА, МСА: 4 — однофазный, 5 — двухфазный

**Химические фазовые составы образцов, параметры
э. я. фаз в системах Nd_2S_3 - $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ - Nd_2O_3**

№ образца	Химический состав образца в системе Nd_2S_3 - Nd_2O_3	Фазовый состав образцов		Параметры э. я. фаз		
		состав образцов в подсистемах	по данным РФА	фаза	$a=b$, нм	c , нм
1	2	3	4	5	6	7
Система Nd_2S_3 - $\text{Nd}_2\text{S}_{2,8}\text{O}_{0,2}$ ($\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$)						
1	Nd_2S_3	Компонент	100% γ - Nd_2S_3	γ - Nd_2S_3	0,8531	
2	1 мол. % Nd_2O_3 , 99 мол. % Nd_2S_3	85 мол. % Nd_2S_3 + 15 мол. % $\text{Nd}_2\text{S}_{2,8}\text{O}_{0,2}$	98 мол. % Nd_2S_3 + 2 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	γ - Nd_2S_3	0,8532	
				$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5029	1,9958
3	5 мол. % Nd_2O_3 , 95 мол. % Nd_2S_3	25 мол. % Nd_2S_3 + 75 мол. % $\text{Nd}_2\text{S}_{2,8}\text{O}_{0,2}$	61 мол. % Nd_2S_3 + 39 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	γ - Nd_2S_3	0,8533	
				$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5052	1,9972
4	6 мол. % Nd_2O_3 , 94 мол. % Nd_2S_3	10 мол. % Nd_2S_3 + 90 мол. % $\text{Nd}_2\text{S}_{2,8}\text{O}_{0,2}$	93 мол. % Nd_2S_3 + 7 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	γ - Nd_2S_3	0,8521	
				$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3944	0,6797
5	6,67 мол. % Nd_2O_3 , 93,33 мол. % Nd_2S_3	100 мол. % $\text{Nd}_2\text{S}_{2,8}\text{O}_{0,2}$	100 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5025	1,9947
Система Nd_2S_3 - $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$						
6	7 мол. % Nd_2O_3 , 93 мол. % Nd_2S_3	89,5 мол. % Nd_2S_3 + 10,5 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	94 мол. % Nd_2S_3 + 6 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	γ - Nd_2S_3	0,8527	
				$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5029	1,9903
7	8 мол. % Nd_2O_3 , 92 мол. % Nd_2S_3	97,8 мол. % $\text{Nd}_2\text{S}_{2,8}\text{O}_{0,2}$ + 2,2 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	22 мол. % Nd_2S_3 + 56 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ + 20 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	γ - Nd_2S_3	0,8522	
				$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5003	1,9910
				$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3941	0,6782
8	15 мол. % Nd_2O_3 , 85 мол. % Nd_2S_3	77,5 мол. % Nd_2S_3 + 22,5 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	79 мол. % Nd_2S_3 + 21 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	γ - Nd_2S_3	0,8524	
				$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3944	0,6799
9	25 мол. % Nd_2O_3 , 75 мол. % Nd_2S_3	62,5 мол. % Nd_2S_3 + 37,5 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	37 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ + 63 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$		
				$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$		
10	33 мол. % Nd_2O_3 , 67 мол. % Nd_2S_3	50 мол. % Nd_2S_3 + 50 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	28 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ + 72 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5013	1,9930
				$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3947	0,6788
11	63 мол. % Nd_2O_3 , 37 мол. % Nd_2S_3	5,5 мол. % Nd_2S_3 + 94,5 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	10 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ + 90 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5039	1,9962
				$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3948	0,6789
12	65 мол. % Nd_2O_3 , 35 мол. % Nd_2S_3	2,5 мол. % Nd_2S_3 + 97,5 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	6 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ + 94 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1,5041	2,0013
				$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3950	0,6794
13	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	Компонент	100% $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3942	0,6784

1	2	3	4	5	6	7
Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{S}-\text{Nd}_2\text{O}_3$						
14	68 мол. % Nd_2O_3 , 32 мол. % Nd_2S_3	96 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 4 мол. % Nd_2O_3	100 мол. % TP $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3947	0,6780
15	82 мол. % Nd_2O_3 , 18 мол. % Nd_2S_3	54 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 46 мол. % Nd_2O_3	70 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 30 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3939	0,6770
				$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$	0,3828	0,6032
16	87 мол. % Nd_2O_3 , 13 мол. % Nd_2S_3	39 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 61 мол. % Nd_2O_3	47 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 22 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$ + 31 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3940	0,6803
				$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$	0,3827	0,6014
				$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}$	0,3955	0,6291
17	95 мол. % Nd_2O_3 , 5 мол. % Nd_2S_3	15 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 85 мол. % Nd_2O_3	3 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ + 21 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$ + 76 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3942	0,6768
				$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$	0,3828	0,6014
				$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}$	0,3955	0,6260
18	$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$	компонент	100% Nd_2O_3	$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-A}$	0,3834	0,6009
	$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}$	компонент	100% Nd_2O_3	$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}$	0,3955	0,6260

В системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ выделены две подсистемы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Nd}_2\text{O}_3$, в каждой из которых образуется эвтектика.

5.2.1. Подсистема $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, термическая устойчивость соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$

Система $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ является частью системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и в соответствии с правилами физико-химического анализа может рассматриваться как подчиненная [3]. В системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ образцы получены кристаллизацией из расплава и отожжены при температурах 1320, 1620, 1670, 1800 и 1820 К. Серия порошкообразных образцов получена при сульфидировании Nd_2O_3 в потоке $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ при 1320 К.

В системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ образуется соединение оксид четырнадцать сульфид десять неодима $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. В первоначальных исследованиях соединениям $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ приписывался состав β -модификаций соединений Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). В работе Безансон впервые показано, что β -модификация является оксисуль-

фидом $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ [2]. Обозначение соединений $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ как β -фаза закрепилось в статьях [4, 6, 7].

Образец соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получен двумя способами в потоке сульфидирующих газов (табл. 5.2.2, № 1) и при спекании исходных веществ [5] (табл. 5.2.2, № 4) по реакции (5.2.1).

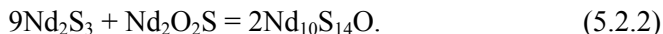


Таблица 5.2.2

**Условия получения образцов, содержащих фазу $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$,
фазовые составы образцов, параметры э. я. фаз**

№	Условия получения образцов	Фазовый состав (РФА) мол. доля	Фазы	Параметра э. я.	
				$a = b$, нм	c , нм
1	2	3	4	5	6
1	Обработка Nd_2O_3 в потоке сульфидирующих газов $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ при 1270-1320 К в течение 2 ч	$0.97 \text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + 0.03 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1.5038	1.9955
			$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0.3944	0.6806
2	Образец $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (данная таблица образец № 1) спечен в графитовом тигле в атмосфере аргона (Ar 99,97 мол. %) при температуре 1620 К	$0.9 \text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + 0.1 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1.5025	1.9950
			$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0.3945	0.6803
3	Образец $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (образец № 1) расплавлен в графитовом тигле	$0.08 \text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + 0.80 \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3 + 0.12 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1.5036	1.9960
			$\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$	0.8518	
			$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0.3946	0.6799
4	Отжиг на установке ТВЧ навесок 2 исходных веществ Nd_2S_3 и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ в соотношении $0.9 \text{Nd}_2\text{S}_3$: $0.1 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ при температуре 1600-1670 К	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1.5038	1.9910

1	2	3	4	5	6
5	Образец $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (образец № 4) нагрет в атмосфере аргона до температуры 1800-1850 К	0,98 $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ + примеси	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1.5035	1.9910
6	Образец $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (образец № 4) нагрет до температуры в установке Netzsch Jupiter F3. Потеря массы 1,52 вес	0,95 $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14-x}\text{O}_{1-y}$ + примеси	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14-x}\text{O}_{1-y}$	1.5012	1,9903
7	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, карточка 45-944, ICDD Grant-in-Aid, Meyer, G., Inst. f. Anorganische Chemie, Univ. Hannover, Germany, 1991 г.	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	1.5038	1.9965

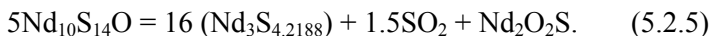
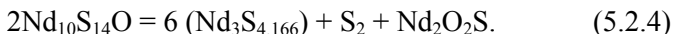
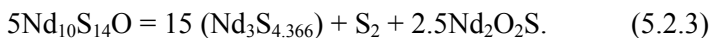
Порошок, полученный в потоке сульфидирующих газов, спечен в графитовом тигле при 1620-1650 К (табл. 5.2.2, № 2). В образце увеличилось содержание диоксисульфида неодима с 3 до 10 мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, что, наиболее вероятно, вызвано двумя причинами: наличие в исходном порошке локальных более высоких концентраций диоксисульфида неодима и окисление образца сорбированным кислородом, вследствие высокой удельной поверхности порошка (порядка 1-2 м²/г). Повторная термическая обработка данного образца не изменила его фазовый состав (табл. 5.2.2, № 2). В дальнейшем, образец расплавлен в графитовом тигле. Зафиксирован распад фазы $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, ее содержание уменьшилось с 90 мол. % до 8 мол. % $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, изменились параметры элементарной ячейки. В процессе распада фазы $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ образовалась γ -фаза со структурой типа Th_3P_4 , $a = 0.8518$ нм, параметр z . я. которой заметно отличается от параметра z . я. $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$, $a = 0.8531$ нм.

Проанализированы литературные данные по изменению параметра элементарной ячейки структуры типа Th_3P_4 в области высо-

котемпературного твердого раствора $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3\text{-}\gamma\text{-Ln}_3\text{S}_4$ (где Ln = La, Ce, Pr, Nd). Во всех системах при изменении состава образцов от $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}$ к $\gamma\text{-Ln}_3\text{S}_4$ параметр элементарной ячейки уменьшается. В системе $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$, $a = 0.8530$ нм — $\gamma\text{-Nd}_3\text{S}_4$, $a = 0.8521$ нм [4].

Скачкообразное уменьшение параметра элементарной ячейки γ -фазы позволяет считать, что ее химический состав смещается в области твердого раствора $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_3\text{S}_4$ к составу Nd_3S_4 . Фаза $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ является термически неустойчивой и при солидусно-ликвидусных температурах разлагается. Безансон также зафиксировала распад фаз $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ при высоких температурах [2]. Косвенные данные о термической неустойчивости фаз $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ содержатся в работах [5, 6].

Следует предположить две возможных конкурентно протекающих реакции разложения β -фазы с образованием продуктов реакции: парообразной серы (5.2.3) либо SO_2 (5.2.5), а также поликристаллической γ -фазы из области твердого раствора $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_3\text{S}_4$ и фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (уравнения 5.2.3-5.2.5).



Уравнения 5.2.3 и 5.2.5 составлены так, чтобы коэффициенты перед формулами были сопоставимы. Уравнение 5.2.4 отражает интенсивную потерю серы из образца фазы $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

Однофазный образец соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получен по реакции 5.2.3 спеканием шихты ($9 \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$) при температуре 1600-1670 К (табл. 5.2.2 № 4). Поскольку дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образца соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ на установке Netzsch Jupiter F3 является технически сложным и дорогостоящим экспериментом, проведено предварительное исследование термической устойчивости соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Проба образца, помещенная в графитовый тигель, нагрета в установке ТВЧ со скоростью 50 К/мин. до температуры 1800-1850 К и охлаждена в ре-

жиме отключения мощности, подаваемой на индуктор. На дифрактограмме образца присутствуют только рефлексы фазы $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ в пределах ошибок определений изменились параметры элементарной ячейки. Появилось незначительное гало, которое было идентифицировано как примесь (табл. 5.2.2 № 5).

Из однофазного образца соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ выпилена проба, имеющая форму тигля марки GAZM95 установки Netzsch Jupiter F3. Термический анализ ДСК, ТГ исследования пробы проведены до температуры 1920 К (рис. 5.2.2). После охлаждения образец не изменил форму, не обнаружено заметных оплавлений. На ДСК-зависимости отсутствует пик теплового эффекта перехода пробы в расплав. На ТГ-зависимости, начиная с температуры 1783-1793 К (1510-1520 °С), фиксируется постоянное уменьшение массы образца, которое при температуре в 1920 К составило 1,52%.

На ДСК-зависимости следует выделить три линии квазистационарного хода. Равномерный ход линий в интервале температур 1773-1840 К (1500-1567 °С), участок 1840-1869 К (1567-1596 °С), при котором фиксируются слабые тепловые эффекты и участок 1869-1923 К (1596-1650 °С), на котором происходит квазистационарный ход линий, подобный первому участку.

На дифрактограмме образца фазы $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (β -фаза) после ДСК идентифицированы рефлексы β -фазы, однако существенно изменился сам вид дифрактограммы. На дифрактограмме присутствуют существенные гало для межплоскостных расстояний $d = 0,55\text{-}0,35$ нм. Увеличился фон, рефлексы β -фазы стали размытыми. На дифрактограмме не обнаружено в явном виде рефлексов диоксисульфида неодима и рефлексов γ -фазы. Положение наиболее интенсивных рефлексов γ -фазы и фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ указано на дифрактограмме черточкой (рис. 5.2.2).

Содержание в образце после ДСК до 1920 К более 95 мол. % β -фазы при одновременной потере образцом до 1,5% массы свидетельствует о существовании области твердого раствора β -фазы.

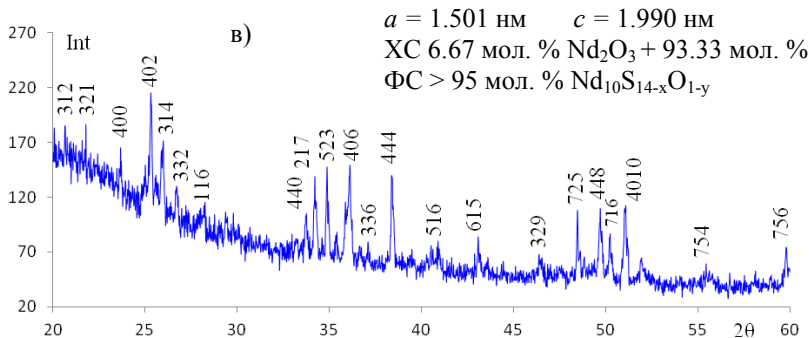
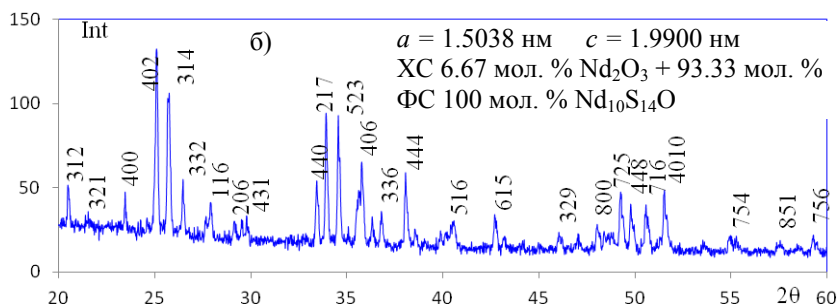
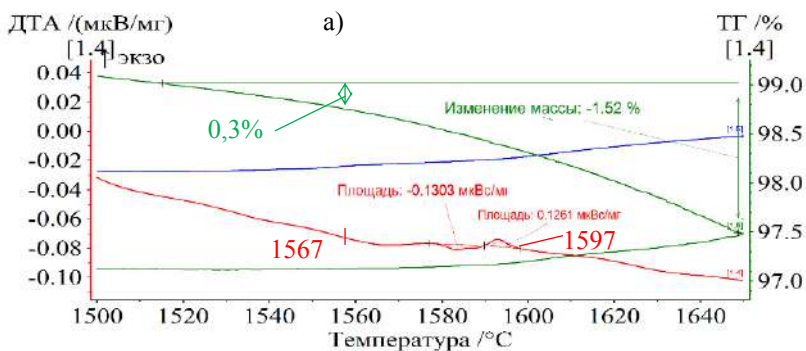


Рис. 5.2.2. а) ДСК, ТГ-зависимости пробы образца $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ синхронного термического анализа, установка Netzsch Jupiter F3; б, в) дифрактограммы образца соединения $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (табл. 5.2.2, № 4) и данного же образца, после термического анализа до 1920 К

Термическая диссоциация β -фазы протекает по двум конкурирующим реакциям: с образованием паров S_2 (табл. 5.2.3) либо SO_2 (табл. 5.2.5). Соединения Nd_2S_3 при температурах, приближенных к температурам их плавления, термически диссоциируют с потерей серы. Скорее всего, реакция 5.2.3, продуктом которой является газообразная S_2 будет преобладать над реакцией 5.2.5, протекающей с образованием SO_2 . Потеря серы приведет к смещению состава образца в область тройной системы Nd_2S_3 - Nd_3S_4 - Nd_2O_2S .

Для реакций 5.2.3, 5.2.4, 5.2.5 вычислены масса и состав продуктов, а также состав γ -фазы, образующийся при распаде соединения $Nd_{10}S_{14}O$ (табл. 5.2.3). Расчеты проведены в предположении, что соединение $Nd_{10}S_{14}O$ не образует твердые растворы и распадается до конечных продуктов.

Таблица 5.2.3

Состав, масса продуктов реакции 5.2.3-5.2.5, вычисленные при термической диссоциации исходного образца фазы $Nd_{10}S_{14}O$ 100 мг до конечных продуктов реакций

Уравнение реакции	γ -фаза		SO_2 , мг	S_2 , мг	Nd_2O_2S , мг
	состав	мг			
(5.2.3)	$Nd_3S_{4,366}$	90,085	-	0,672	9,243
(5.2.4)	$Nd_3S_{4,166}$	89,076	-	1,681	9,243
(5.2.5)	$Nd_3S_{4,2188}$	95,295	1,007	-	3,698

В реальности убыль образца даже на 1.52 вес. % не вызвала появления в явном виде фаз продуктов распада γ -фазы и фазы Nd_2O_2S . Следует сделать заключение о существовании β -фазы в виде твердого раствора как в системе Nd_2S_3 - Nd_2O_2S , так и в системе Nd_2S_3 - Nd_3S_4 - Nd_2O_2S .

В предположении перехода из соединения $Nd_{10}S_{14}O$ в пар S_2 либо SO_2 , в количествах 0,5, 1, 1,5 вес. % вычислены возможные составы границы β -фазы в системе Nd_2S_3 - Nd_3S_4 - Nd_2O_2S (табл. 5.2.4).

**Составы β -фазы при переходе в пар S_2 , SO_2 ,
в количествах 0,5, 1, 1,5 вес. %**

Соединение	Переход из поликристаллической фазы в пар S_2 , SO_2 в количествах					
	S_2			SO_2		
$Nd_{10}S_{14}O$	0,5 вес. % S_2	1 вес. % S_2	1,5 вес. % S_2	0,5 вес. % SO_2	1 вес. % SO_2	1,5 вес. % SO_2
	$Nd_{10}S_{13,70}O$	$Nd_{10}S_{13,41}O$	$Nd_{10}S_{13,09}O$	$Nd_{10}S_{13,85}O_{0,70}$	$Nd_{10}S_{13,70}O_{0,41}$	$Nd_{10}S_{13,55}O_{0,11}$

На ДСК-зависимости β -фазы имеется точка излома при 1840 К (1567 °С, рис. 5.2.2). До данной температуры образец потерял 0,3 вес. % массы. При дальнейшем повышении температуры потеря массы происходит более интенсивно. Температура 1840 К принята за температуру, до которой состав фазы находится в разрезе Nd_2S_3 - Nd_2O_2S .

В системе Nd_2S_3 - Nd_2O_2S β -фаза указана в виде твердого раствора $Nd_{10}S_{14+\chi}O_{1-\chi}$, расположенного между составами $Nd_{10}S_{14,11}O_{0,89}$ (6 мол. % Nd_2O_3) и $Nd_{10}S_{14}O$ (6,67 мол. % Nd_2O_3) в интервале приблизительно 0,67 мол. % Nd_2O_3 . При дальнейшем повышении температуры состав β -фазы смещается в область треугольника Nd_2S_3 - Nd_3S_4 - Nd_2O_2S . При температуре 1840 К в разрезе Nd_2S_3 - Nd_2O_2S пунктиром указана горизонталь, которую следует рассматривать, как температуру, выше которой состав β -фазы уже существенно смещается с разреза Nd_2S_3 - Nd_2O_2S . Горизонталь проведена через фигуративную точку с координатами 1840 К, состав 6,5 мол. % Nd_2O_3 . Горизонталь находится выше эвтектической горизонтали с температурой 1820 К. Температура 1840 К не соответствует инконгуэнтному плавлению β -фазы, ее следует рассматривать как температуру, ниже которой взаимодействие фаз стехиометрического состава Nd_2S_3 и Nd_2O_2S приводит к образованию твердого раствора $Nd_{10}S_{14+\chi}O_{1-\chi}$ [8].

Твердый раствор $Nd_{10}S_{14+\chi}O_{1-\chi}$ находится в равновесии с фазами ТР α - Nd_2S_3 , ТР γ - Nd_2S_3 , а также фазой Nd_2O_2S . Все соответствующие двухфазные образцы получены путем отжига и присутствие в них равновесных фаз установлено методом РФА.

В системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ на основе полиморфных модификаций $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ образуются ограниченные твердые растворы в пределах 0,5 мол. %, которые показаны на диаграммах пунктиром. Образец 1 мол. % Nd_2O_3 , охлажденный из расплава, является явно двухфазным (табл. 5.2.5). В образце присутствуют овальные первичные кристаллы 30-50 мкм фазы $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и расположенная между зернами в виде обособленных треугольников или полосок эвтектика $0.655\text{Nd}_2\text{S}_3 + 0.345\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Тот же образец, отожженный при различных температурах, имеет фазовые составы: 1620 К: ТР $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3 + \text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (табл. 5.2.5); 1320 К: ТР $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3 + \text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Статистически имеются незначительные различия в параметрах элементарной ячейки для полученных полиморфных модификаций $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и параметрах данных фаз в многофазных образцах.

Методом ДСК зафиксирован тепловой эндоэффект при 1430 К эвтектоидного фазового превращения в области твердого раствора на основе Nd_2S_3 . Понижение температуры фазового перехода $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3 \rightarrow \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ с 1465 до 1430 К свидетельствует о существовании ограниченных твердых растворов на основе полиморфных модификаций, которые приняты равными величине порядка 0,5 мол. % Nd_2O_3 . Эвтектоидное превращение отражает следующая схема: ТР $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3 + \text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O} = \text{ТР } \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$.

В системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ между фазами $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ образуется эвтектика, состав которой установлен по данным микроструктурного анализа образцов, закристаллизованных из расплава. Температура эвтектики, а также температуры линии ликвидус вблизи эвтектики определены из данных дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 5.2.6, табл. 5.2.5).

Зерна фаз $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ на шлифах образцов имеют близкую окраску, не найдено селективного травителя, выделяющего зерна каждой из фаз. Заключение о составе зерен фаз $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и (или) $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ сделаны по данным рентгенофазового анализа исследуемых образцов. Зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют более темную окраску и при МСА хорошо идентифицируются даже при их содержании в виде отдельных кристаллов с размерами в несколько микрон.

Установлены области образования первичных зерен компонентов системы. На шлифах образцов составов 1, 5, 6, 10, 15, 20 мол. % Nd_2O_3 присутствуют первичные зерна фазы Nd_2S_3 и эвтектика, состав которой зависит от способа термической обработки образцов. При медленном охлаждении образцов из расплава (скорость охлаждения не более 8-10 К/мин.) в них протекают процессы образования β -фазы. В таких образцах по данным РФА присутствуют фазы $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$, $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 5.2.1 № 7). Фаза $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ представлена, как правило, первичными зернами, а фазы $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ — эвтектическими кристаллами. При быстром охлаждении образца, особенно при закалке образца от температур ликвидус методом РФА, в образцах идентифицируются фазы $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Характер микроструктуры эвтектики в образцах различных фазовых составов подобен, однако эвтектика уже образована фазами $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$.

Равновесно сосуществующими в эвтектике являются фазы $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Все заэвтектические образцы по данным РФА образованы фазами $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 5.2.1 № 9-12).

В образцах, содержащих 5, 6 мол. % Nd_2O_3 , первичные зерна фазы $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ имеют формы овалов, прямоугольников, многогранников с линейными размерами в среднем 10-30 мкм. Зерна имеют светлую окраску, их микротвердость составляет $H = 530 \text{ HV}$. С приближением химических составов образцов к составу эвтектики (10, 15, 20 мол. % Nd_2O_3) первичные зерна приобретают преимущественно овальную форму, уменьшается их размер до 5-15 мкм. Морфология эвтектики во всех образцах подобна. Эвтектика образована мелкодисперсными зернами фаз в виде червячков шириной в большинстве случаев менее 1 мкм, либо до 1-2 мкм и длиной до 2-5 мкм. Вблизи эвтектики длина отдельных эвтектических зерен фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ увеличивается до 10 мкм.

Первичные зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют светло-коричневый цвет и присутствуют в образцах, содержащих более 24 мол. % Nd_2O_3 . В образце 25 мол. % Nd_2O_3 зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют игольчатую

форму шириной 5-10 мкм, длиной от 30 до 100 (150) мкм. С увеличением содержания фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ морфология зерен изменяется.

В образце 33 мол. % Nd_2O_3 первичные зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют уже формы прямоугольников, трапеций, овалов с линейными размерами 10-35 мкм. В образцах 50, 65 мол. % Nd_2O_3 зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ в основном овальных форм образуют агломераты. Микротвердость зерен фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ усредненно составляет $H = 593 \text{ HV}$.

Образец 23 мол. % Nd_2O_3 содержит наибольшее количество эвтектических зерен (97-99%) по сравнению с образцами 22, 24 мол. % Nd_2O_3 . Присутствуют также зерна 10-15 мкм каждой из сопряженных фаз Nd_2S_3 и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. На шлифе образца 22 мол. % Nd_2O_3 имеются только овальные первичные зерна 10-15 мкм фазы Nd_2S_3 , а также эвтектика. Во всем объеме образца 24 мол. % Nd_2O_3 присутствуют игольчатые зерна 3-7 мкм на 15-50 мкм фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и эвтектика.

Исходя из характера расположения в образцах первичных и эвтектических зерен, состав эвтектики по данным МСА принят равным 23 мол. % Nd_2O_3 . Составу эвтектики соответствует следующее соотношение фаз, образующих эвтектику: $0.3484 \text{ Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + 0.6516 \text{ Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 5.2.5).

Температура эвтектики определена при ДСК, ТГ исследованиях образцов составов 10, 15, 20, 25 мол. % Nd_2O_3 , полученных кристаллизацией из расплава. Образцы, содержащие 15, 20, 25 мол. % Nd_2O_3 , отожжены при температуре 1670 К и, по данным РФА, образованы фазами $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Данные образцы нагреты до температур 1853-1863 К. Образец 10 мол. % не подвергался отжигу и был образован преимущественно из фаз $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Образец нагрет до его полного перехода в расплав для фиксирования температуры линии ликвидус (рис. 5.2.5).

На ДСК-зависимости образцов присутствуют явно выраженные пики эндотермических эффектов плавления эвтектики. На термограммах образцов, содержащих 10, 15 мол. %, пики плавления эвтектики обособленные, а в образцах составов 20, 25 мол. % пики эвтектики накладываются на пики плавления первичных кристаллов.

На ДСК-зависимостях всех образцов пики тепловых эффектов плавления эвтектики имеют явно выраженный линейный участок, свидетельствующий о том, что данному процессу на фазовой диаграмме соответствует неинвариантное фазовое равновесие. Построен треугольник Таммана, вершина которого приходится на состав 23 мол. % Nd_2O_3 . Составлено балансное уравнение фазового превращения для образца эвтектического состава, установлена энтальпия плавления эвтектики, а в образце 10 мол. % Nd_2S_3 — плавление первичных кристаллов Nd_2S_3 (табл. 5.2.5).

Таблица 5.2.5

Уравнения химических реакций и фазовых превращений, протекающих в системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Вид фазового превращения	Координаты неинвариантных точек		Уравнение фазовых превращений	ΔH , Дж/г
	Состав	T, K		
1	2	3	4	5
Плавление эвтектики	23 мол. % Nd_2O_3	1820	$0.3484 \text{ Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + 0.6516 \text{ Nd}_2\text{O}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Ж} (0.23 \text{ Nd}_2\text{O}_3; 0.77 \text{ Nd}_2\text{S}_3)$	145
Конгруэнтное плавление соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	66,67 мол. % Nd_2O_3	2320	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S} (\text{поликристаллич.}) \leftrightarrow \text{Ж}$	-
Плавление эвтектики	82 мол. % Nd_2O_3	2245	$0.54 \text{ Nd}_2\text{O}_2\text{S} + 0.46 \text{ Nd}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Ж} (0.82 \text{ Nd}_2\text{O}_3; 0.18 \text{ Nd}_2\text{S}_3)$	-

Следует отметить, при ДСК всех образцов потери массы составили менее 1 мг.

Ветвь линии ликвидус от температуры плавления Nd_2S_3 $T_{\text{пл.}} = 2070 \text{ K}$ до координаты эвтектики (23 мол. % Nd_2O_3 , 1820 K) про-

ведена через экспериментальные данные по температурам точек ликвидус, установленных методами ДСК (табл. 5.2.6, рис. 5.2.6). Линия ликвидус имеет вогнутый характер.

Таблица 5.2.6

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии для образцов системы Nd_2S_3 - Nd_2O_3

Характеристики	Параметры				
1	2				
Состав образцов мол. % Nd_2O_3	6,67	10	15	20	25
Масса пробы, мг	101,47	101,21	100,1	102,63	100,99
Уменьшение массы при термообработке Δm , вес. %, мг	1,52 мг 1,5 %	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Принятое значение $T_{\text{пл}}$ эвтектики, К	-	1823 ± 5	1820 ± 5	1821 ± 5	1820 ± 5
Площадь пика плавления эвтектики S , мкВс/мг	-	4,7	9,2	13,5	18,1
Энтальпия плавления эвтектики ΔH , Дж/г	-	65,7	108,2	146,8	159,2
Температурный интервал плавления первичных кристаллов γ - Nd_2S_3	-	1825- 1943	-	-	-
Энтальпия плавления первичных кристаллов γ - Nd_2S_3	-	85,7	-	-	-

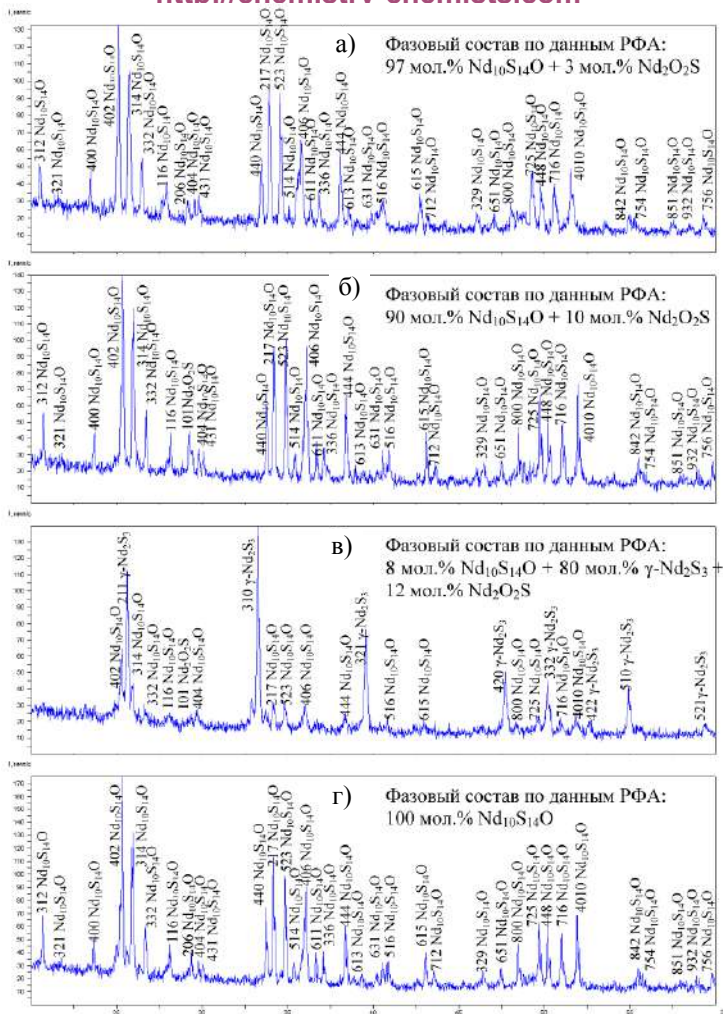


Рис. 5.2.3. Дифрактограммы образцов системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, содержащих фазу $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Условия получения образцов: а) синтезирован при 1320 К в потоке сульфидирующих газов $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$; б) образец спечен в графитовом тигле; в) образец расплавлен в графитовом тигле; г) образец, полученный из навесок исходных веществ отжигом на установке ТВЧ

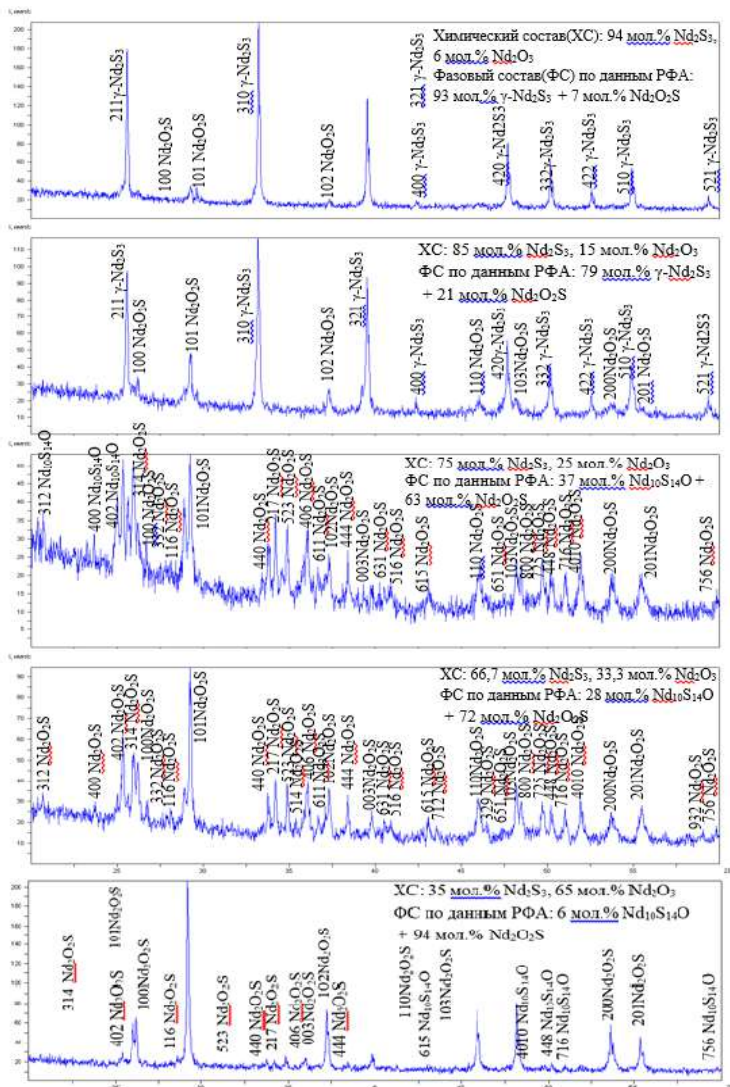
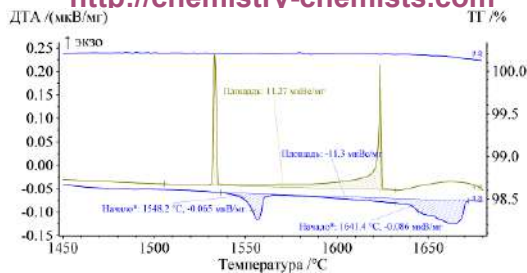
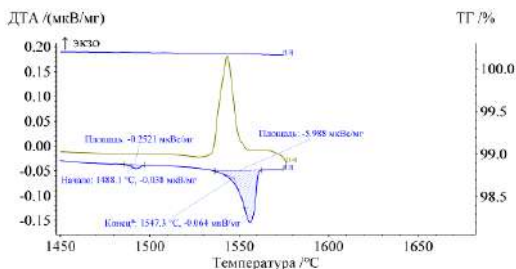


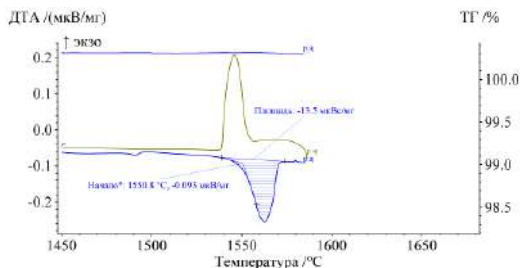
Рис. 5.2.4. Дифрактограммы образцов подсистемы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.
 Химический (ХС) и фазовый (ФС) составы образцов указаны на дифрактограммах



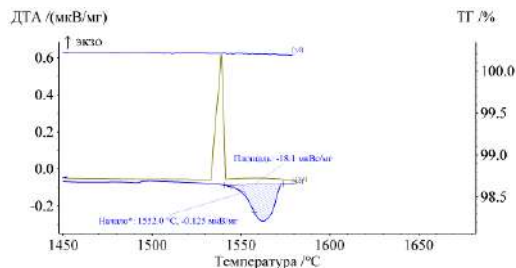
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.2.5. ДСК-зависимости образцов системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$; составы образцов: а — 10, б — 15, в — 20, г — 25 мол. % Nd_2O_3

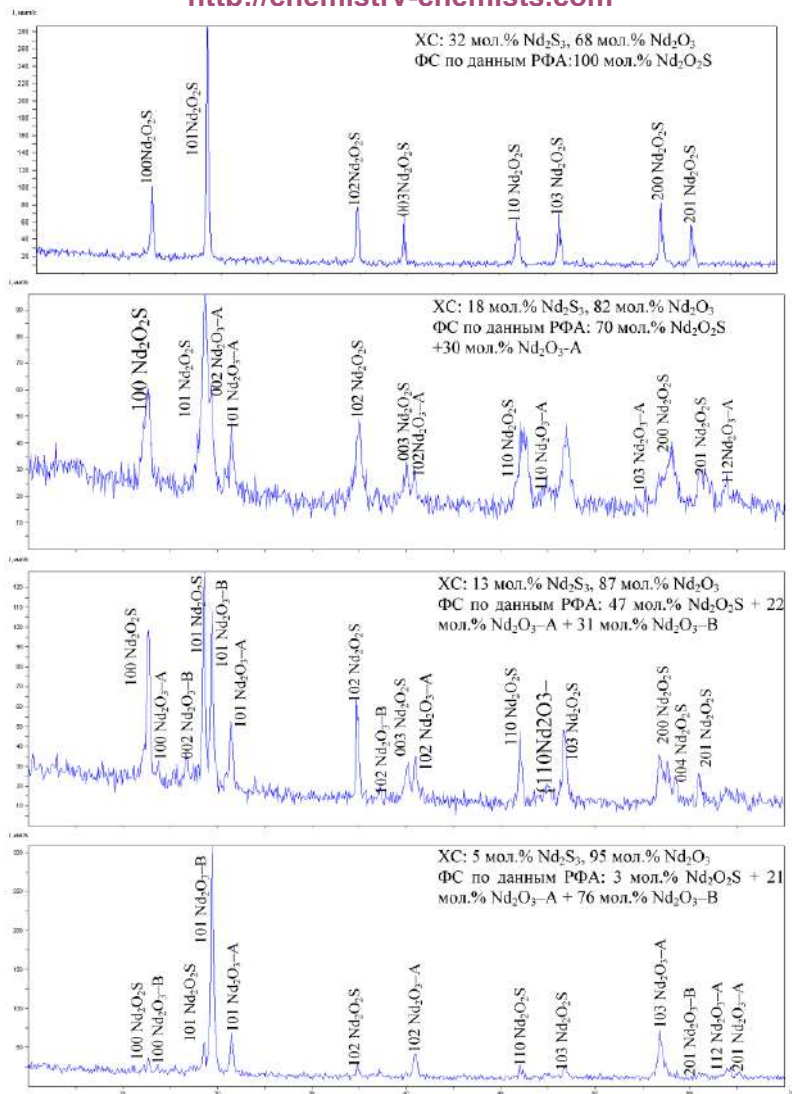
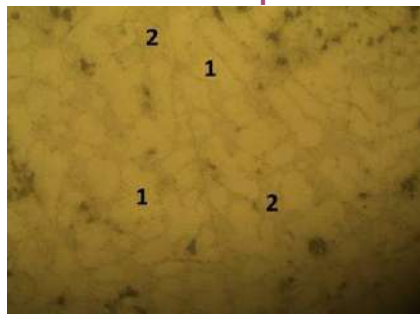
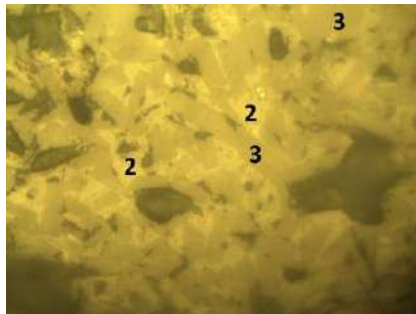


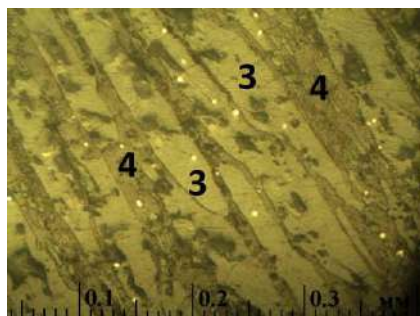
Рис. 5.2.6. Диффрактограммы образцов подсистемы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Nd}_2\text{O}_3$.
Химический (ХС) и фазовый (ФС) составы образцов указаны на диффрактограммах



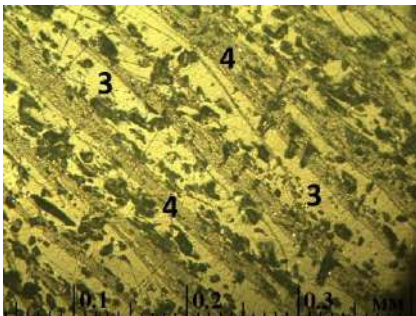
а) 15 мол. % Nd_2O_3 , 85 мол. % Nd_2S_3



б) 50 мол. % Nd_2O_3 , 50 мол. % Nd_2S_3



в) 80 мол. % Nd_2O_3 , 20 мол. % Nd_2S_3



г) 81 мол. % Nd_2O_3 , 19 мол. % Nd_2S_3

Рис. 5.2.7. Фотографии шлифов системы Nd_2S_3 - $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Химические, фазовые составы образцов: а) 85 мол. % Nd_2S_3 — 15 мол. % Nd_2O_3 , присутствуют первичные кристаллы фазы Nd_2S_3 (1) и эвтектика состава $0.655 \text{Nd}_2\text{S}_3 + 0.345 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (2); б) 50 мол. % Nd_2S_3 — 50 мол. % Nd_2O_3 , присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (3) и эвтектика состава $0.655 \text{Nd}_2\text{S}_3 + 0.345 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (2); в) 20 мол. % Nd_2S_3 — 80 мол. % Nd_2O_3 , присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (3) и эвтектика состава $0.54 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S} + 0.46 \text{Nd}_2\text{O}_3$ (4); г) 19 мол. % Nd_2S_3 — 81 мол. % Nd_2O_3 ; присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (3) и эвтектика состава $0.54 \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S} + 0.46 \text{Nd}_2\text{O}_3$ (4)

5.2.2. Подсистема $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ - Nd_2O_3

Система $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ - Nd_2O_3 эвтектического типа. Эвтектика зафиксирована при МСА образцов системы. Особенностью образцов в данной области составов является их гигроскопичность, вызванная

присутствием в образцах зерен полутормного оксида неодида Nd_2O_3 . На свежеприготовленном шлифе фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и Nd_2O_3 имеют близкие цвета. Зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют светло-коричневатый цвет, а кристаллы фазы Nd_2O_3 — более заметный темный цвет. Контрастность в фазовом составе образцов проявляется при их хранении на воздухе. Зерна фазы Nd_2O_3 гигроскопичны; постепенно поглощая воду, они становятся более темными. Приблизительно через 30-60 мин. шлиф образца становится явно контрастным. При дальнейшем нахождении на воздухе шлифа с полированной поверхностью образца зерна фазы Nd_2O_3 вспучиваются.

Первичные зерна фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ присутствуют в образцах, содержащих 70, 75, 80 мол. % Nd_2O_3 . Зерна имеют либо овальную форму, либо форму неправильных многогранников с линейными размерами от 30 до 150 мкм. Эвтектика представлена двумя видами кристаллов: в виде полосок фазы Nd_2O_3 шириной от 5 до 15 мкм, длиной от 10-15 до 25-30 мкм, расположенных между зернами фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, либо в виде эвтектической смеси кристаллов, в которой выделяются кристаллы фазы Nd_2O_3 как более темные. Размеры эвтектических зерен фазы Nd_2O_3 составляют от 2-3 мкм в ширину до 10 мкм в длину, в отдельных случаях до 15 мкм.

В образце 84 мол. % первичными являются зерна фазы Nd_2O_3 . Зерна образуют агломераты. Эвтектика крупнозернистая, с размерами зерен до 10-15 мкм. В образцах 87 и 90 мол. % кристаллы фазы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ присутствуют в виде иголок с размерами 5-10 × 30-50 мкм. Образование игольчатых кристаллов характерно при распаде первичного твердого раствора. На основе фазы Nd_2O_3 указано образование ограниченного твердого раствора. Образование в системе $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ - Nd_2O_3 взаимных ограниченных твердых растворов согласуется с представлениями о характере фазовых равновесий в системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ln_2S_3 , развитых Г. М. Кузьмичевой [8-15].

Образец состава 82 мол. % принят как эвтектический.

Температура плавления эвтектики определена методом ВПТА, в проведении которого применялись подходы метода отжига и закалики (табл. 5.2.6). ВПТА проводили сразу после получения образцов (в течение 1 ч), так чтобы исключить влияние изменений фазовых составов за счет поглощения влаги фазой Nd_2O_3 с образо-

ванием гидратных соединений. Визуально контролировали состояние образца в процессе термической обработки, а также после охлаждения. По состоянию граней, ребер, появлению в образце овалов, оплавлению образца делали заключение о нахождении образца в твердом состоянии в процессе термического воздействия или о переходе образца в расплав. Температура эвтектики принята равной 2245 ± 30 К. Определение составов и температур эвтектик в подсистемах $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S-Nd}_2\text{O}_3$ позволяет использовать эмпирические уравнения в вычислении температуры плавления соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 5.2.7) [16-19].

Таблица 5.2.9

**Температура плавления соединения $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$,
вычисленная по эмпирическим уравнениям [16]
с использованием созданной компьютерной программы [19]**

Под-система	$T_{\text{пл.}}^{\text{соед.}}$	Эвтек-тика		Температура плавления $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, вычисленная по уравнению				
		мол. %	T, K	Уравнение Ефимова- Воздви- женского	Уравне- ние Кордеса	Уравне- ние Васильева	Уравне- ние Медин- ского	Уравне- ние Круко- вича
$\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	Nd_2S_3 2070	23	1820	2545	2361	2295	2295	2295
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S-Nd}_2\text{O}_3$	Nd_2O_3 2473	82	2245	2350	—	2439	2439	—

Следует отметить, что пять из восьми значений близки к интервалу 2300-2350 К, что практически совпадает с температурой плавления фазы, установленной методом ВПТА: $T_{\text{пл.}} \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ равна 2320 ± 40 К.

Положение линии ликвидус вычислялось по уравнениям для левой и правой ветвей по программе Edstate [19], при введении точек с невариантными фазовыми равновесиями как обязательных. Линии нанесены на фазовой диаграмме системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

**Термическая обработка образцов системы $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Nd}_2\text{O}_3$
на установке ВПТА и изменения агрегатного состояния образцов
после термической обработки**

<i>Химический состав образца</i>	<i>Температура, до которой нагрет образец, К</i>	<i>Состояние образца (изменение агрегатного состояния) после охлаждения</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
66,7 мол. % Nd_2O_3 (порошок после получения в потоке H_2S)	2300	Образец плотно спеченный, сосредоточен по центру тигля, явно выраженного перехода в расплав не фиксируется
	2320	В процессе нагрева визуально фиксируется плавление образца
	2370	Образец полностью расплавлен, имеет выгнутый мениск
66,7 мол. % Nd_2O_3 (образец, спеченный при 2000-2100 К)	2300	В образце начали сглаживаться грани сколов, форма не изменилась, плавлений не зафиксировано
	2325	В процессе нагрева визуально фиксируется плавление образца
	2370	Образец полностью расплавлен, имеет выгнутый мениск
68 мол. % Nd_2O_3 (образец, спеченный при 2000-2100 К)	2300	Имеются следы оплавления образца
	2310	В процессе нагрева визуально фиксируется плавление образца
	2330	Образец полностью расплавлен
82 мол. % Nd_2O_3 (образец, расплавленный в танталовом тигле)	2205	Образец не имеет признаков оплавления, углы и грани четко выражены
	2225	Незначительное изменение четкости углов и сколов. Форма образца не изменилась

1	2	3
	2240	Незначительное оплавление, фиксируется слабое изменение формы сколов. Образец беспрепятственно достается из тигля
	2245	В процессе нагрева визуально фиксируется плавление образца
	2260	Образец оплавлен, прилип к стенке тигля. В месте касания образца и тигля имеется застывший расплав
83 мол. % Nd_2O_3 (образец, расплавленный в танталовом тигле)	2230	Форма образца не изменилась. Слабое изменение четкости сколов
	2250	В процессе нагрева визуально фиксируется плавление образца во всем объеме
	2260	Значительное оплавление образца по всей поверхности, снизу образец прилип к тиглю
	2270	Образец полностью расплавлен. Имеется вогнутый мениск у образца

Впервые во всем интервале концентраций от 1000 К до расплава построена фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Согласованность результатов независимого метода анализа позволяет считать фазовую диаграмму системы достоверной.

5.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$

Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, в которой положение линий фазовых равновесий установлено методом визуального политермического анализа, представлена в [20]. Закономерности трансформации фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$) выявили неоднозначность данных [20] по

протяженности твердого раствора на основе $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. Отсутствуют сведения по энтальпии фазовых превращений в системе Sm_2S_3 - Sm_2O_3 . Уточненная фазовая диаграмма системы Sm_2S_3 - Sm_2O_3 представлена на рис. 5.3.1.

В системе Sm_2S_3 - Sm_2O_3 образуются два оксисульфида: $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ и $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, а также две эвтектики.

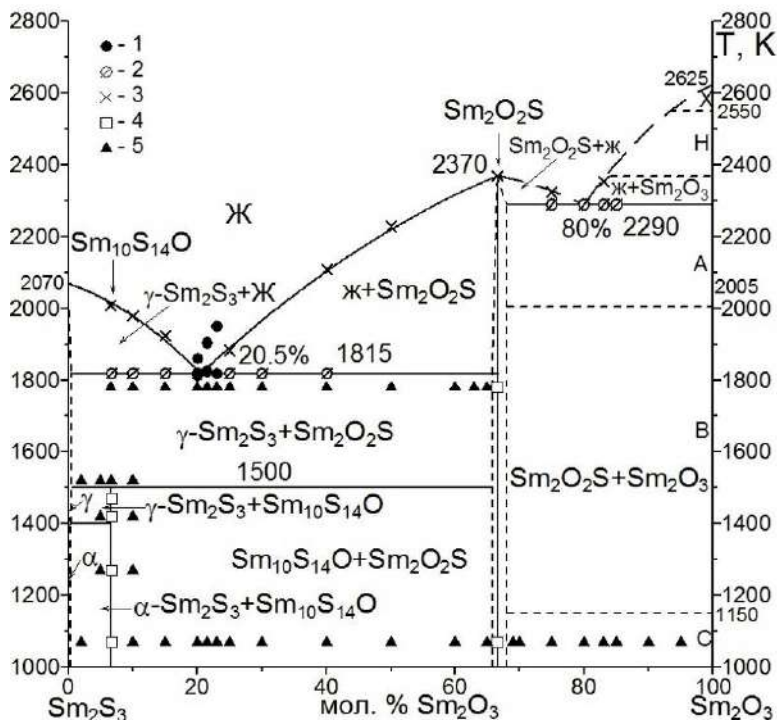


Рис. 5.3.1. Фазовая диаграмма системы Sm_2S_3 - Sm_2O_3 .

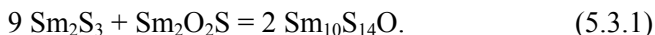
Условные обозначения: 1 — данные дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты ВПТА: 2 — начало плавления пробы; 3 — полный расплав пробы. Состояние образцов по данным методов РФА и МСА: 4 — однофазный; 5 — двухфазный

Плотно спеченный образец фазы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 0,3896$, $c = 0,6730$ нм получен при отжиге порошка соединения в танталовом тигле при 2050-2150 К. На шлифе образца имеются овальные зерна фазы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ светло-коричневого цвета, с усредненными размерами 30-50 мкм. Микротвердость зерен фазы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ — $H = 607 \pm 6$ HV.

Соединение $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ плавится конгруэнтно при усредненной температуре по данным ВПТА 2370 К.

Соединение $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, с сопряженными фазами Sm_2S_3 и Sm_2O_3 , образует эвтектики.

В подчиненной системе Sm_2S_3 - $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ образуется оксид-четыренадцать сульфид самария (III). Соединение $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получено при спекании перетертых порошков Sm_2S_3 и $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ по реакции 5.3.1.



Получен однофазный образец $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ тетрагональной сингонии, $a = 1,486$, $c = 1,974$ нм, $I41/acd$.

Параметры соединения $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ при его нахождении в равновесии с фазами Sm_2S_3 , $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ остаются практически постоянными. Не обнаружено заметных областей твердого раствора на основе соединения $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

Соединение $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ распадается по твердофазной реакции 5.3.2.



Температура распада определена методом отжига и закалки, зависит от состава газовой атмосферы. При отжиге в атмосфере аргона и слабых паров серы образец остается однофазным при температуре 1470 К. При отжиге в реакторе, исходно заполненном аргоном, на дифрактограммах продуктов присутствуют рефлексы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ в количестве до 10 мол. % $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. После отжига при 1520 К образец является трехфазным (рис. 5.3.3). Полученный результат согласуется с данными работ [2, 21]. Температура распада соединения $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, равная 1500 К, указана как ориентировочная и взята в скобки.

Образцы, содержащие 3; 5 мол. % Sm_2O_3 , являются двухфазными. На дифрактограммах присутствуют рефлексы сопряженных фаз $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ и $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ и $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ (рис. 5.3.3).

Растворимость на основе $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ $a = 0,8448$ нм при 1500 К по уточненным данным составляет менее 1 мол. % Sm_2S_3 . Имеется уменьшение параметра э. я. до $a = 0,8416$ нм. Отсутствие протяженного твердого раствора типа $\text{Sm}_2\text{S}_{3-x}\text{O}_x$ ($x = 0 - 0,02$) свидетельствует о том, что структура $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ не устойчива при анионных замещениях серы на кислород.

Эвтектика в системе образуется между фазами $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. Состав эвтектики установлен при МСА образцов составов 18, 20, 21.5, 23, 25 мол. % Sm_2O_3 , закристаллизованных из расплава. В образце 18 мол. % присутствуют только первичные зерна $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ и эвтектика. В образце 20 мол. % встречаются первичные зерна $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$. Найдены единичные, очень мелкие кристаллы игольчатого типа фазы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. В образцах, содержащих 21.5, 23, 25 мол. % Sm_2O_3 , присутствуют только первичные игольчатые кристаллы фазы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ и эвтектика. Состав эвтектики принят равным 20,5 мол. % $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. Составу эвтектики соответствует следующее соотношение равновесных фаз $0.6925 \text{ Sm}_2\text{S}_3 + 0.3075 \text{ Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (табл. 5.3.1, рис. 5.3.4).

Таблица 5.3.1

Уравнения фазовых превращений в системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$

Вид фазового превращения	Координаты не- вариантных точек		Уравнение фазовых превращений	ΔH , Дж/г
	Состав	T , К		
Плавление эвтектики	20.5 мол. % Sm_2O_3	1815	$0.6925 \text{ Sm}_2\text{S}_3 + 0.3075 \text{ Sm}_2\text{O}_2\text{S} \leftrightarrow$ Ж (0.205 Sm_2O_3 ; 0.795 Sm_2S_3)	(130)
Конгруэнтное плавление соединения $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	66,67 мол. % Sm_2O_3	2370	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (поликристаллич.) \leftrightarrow Ж	-
Плавление эвтектики	82 мол. % Sm_2O_3	2245	$0.54 \text{ Sm}_2\text{O}_2\text{S} + 0.46 \text{ Sm}_2\text{O}_3 \leftrightarrow$ Ж (0.82 Sm_2O_3 ; 0.18 Sm_2S_3)	-

Температура эвтектики определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При съемке образцов Sm_2S_3 и $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ методом ДСК зафиксирована особенность, которая не проявляется во всех остальных системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Пики перехода поликристаллических образцов фаз системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ в жидкое очень размыты (рис. 5.3.2) по температурам, отсутствует закономерность в изменении энтальпии плавления эвтектики. Данные факты не нашли объяснения. Усредненная температура перехода образцов в расплав составляет 1820 К. В образцах 21,5, 23 мол. % зафиксированы пики линии ликвидус. Их температуры указаны на диаграмме (рис. 5.3.1). Полученные температуры несколько завышены относительно проявляемого типа линий ликвидус и солидус. Следует отметить, что начинающееся плавление образца сопровождается потерей его массы (рис. 5.3.2).

В системе не обнаружено соединения формульного состава $\text{Ln}_2\text{S}_2\text{O}$. Известно, что частица (SmS) , имеющая свободный электрон, может быть уподоблена элементу первой группы. Соединение $(\text{SmS})_2\text{O}$ подобно оксиду $\text{Э}_2\text{O}$. Результаты проведенных опытов свидетельствуют о том, что подобная структура не устойчива в условиях высоких температур, а также не образуется при отжиге.

Линии ликвидус системы построены аппроксимацией данных ВПТА полиномами второй степени. Ветвь линии ликвидус от эвтектики между фазами $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ до точки плавления соединения $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ имеет 7 экспериментальных точек, что позволяет использовать данную ветвь для оценки теплоты плавления $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ по уравнению Ван Лаара. Вычислено значение $\Delta H_{\text{пл.}}(\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}) = 87 \text{ кДж/моль}$.

Система $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S-Sm}_2\text{O}_3$ эвтектического типа. В системе в равновесии находятся исходные соединения. Эвтектика образуется по данным МСА, ВПТА при 80 мол. % Sm_2O_3 и 2290 К и представляет собой чередование светлых зерен $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ 2-4 мкм и серых зерен Sm_2O_3 5-10 мкм. Микротвердость первичных кристаллов фаз составляет $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S } H = 610 \text{ HV}$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3 } H = 730 \text{ HV}$.

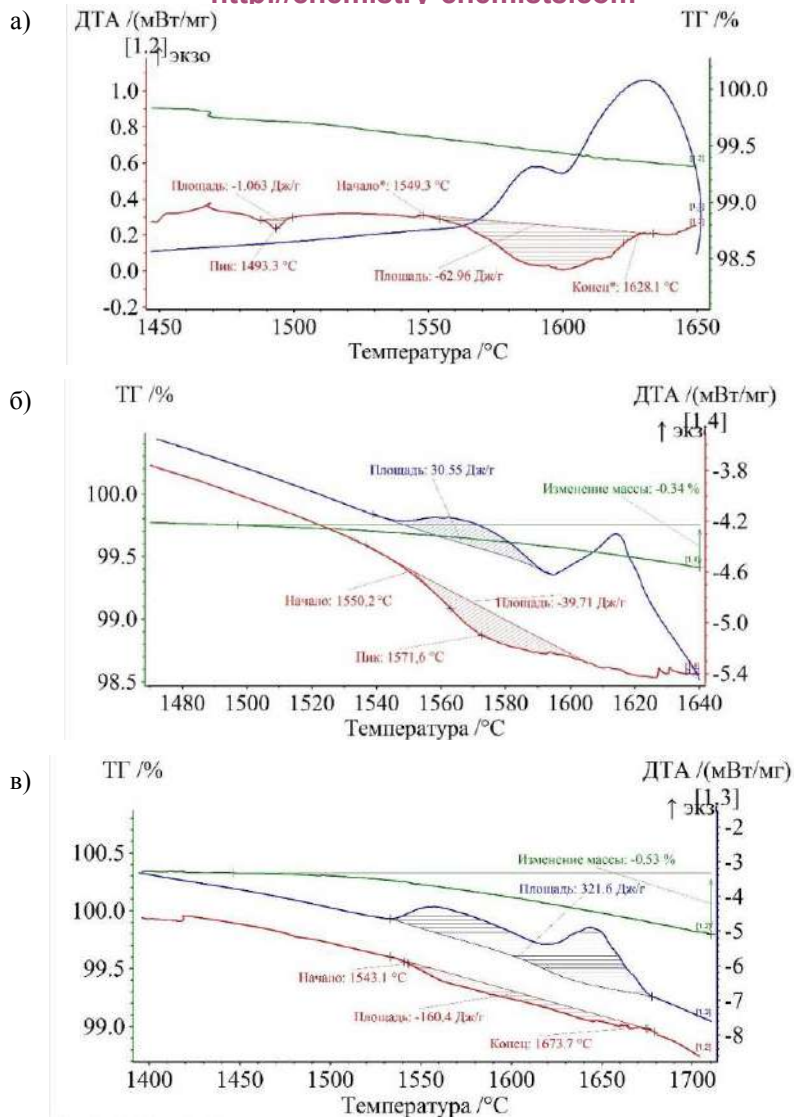


Рис. 5.3.2. ДСК-зависимости образцов системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$; составы образцов: а) 10; б) 15; в) 20 мол. % Sm_2O_3

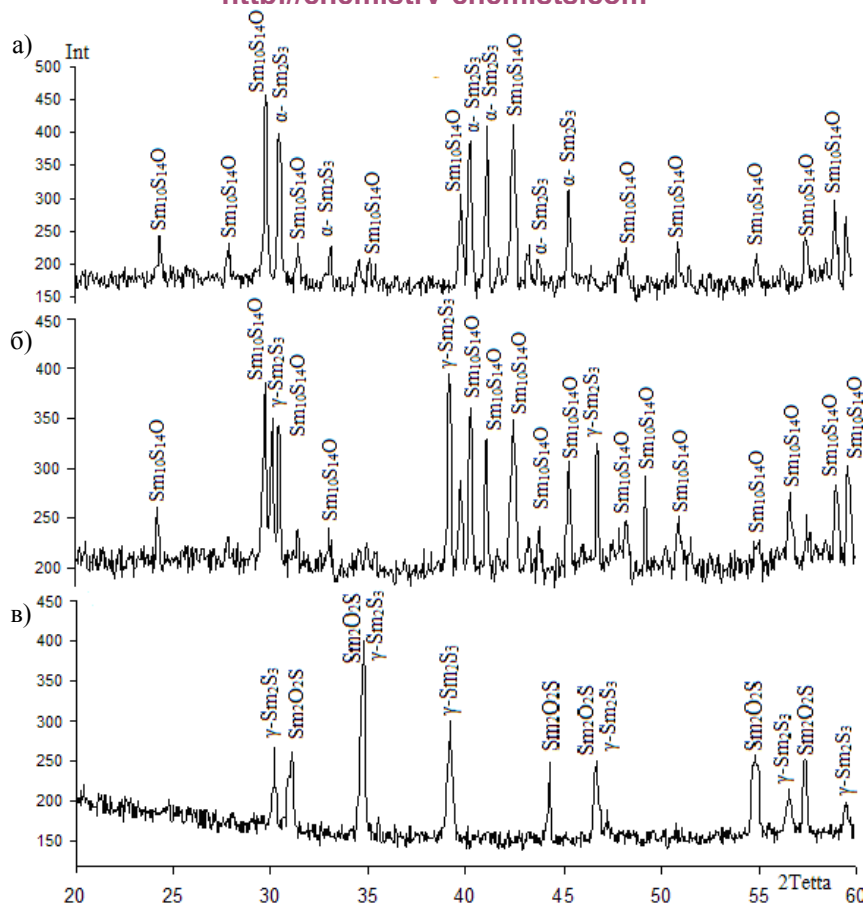


Рис. 5.3.3. Дифрактограммы проб образцов системы Sm_2S_3 и Sm_2O_3 :

- а) 5 мол. % Sm_2O_3 отожженного при температуре 1070 К. Фазовый состав: 20 % α — Sm_2S_3 , 80% $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$; б) 3 мол. % Sm_2O_3 , отожженного при температуре 1420 К. Фазовый состав: 12% $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$, 88% $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$; в) 33 мол. % Sm_2O_3 , отожженного при температуре 1770 К. Фазовый состав: 38% $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$, 62% $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$

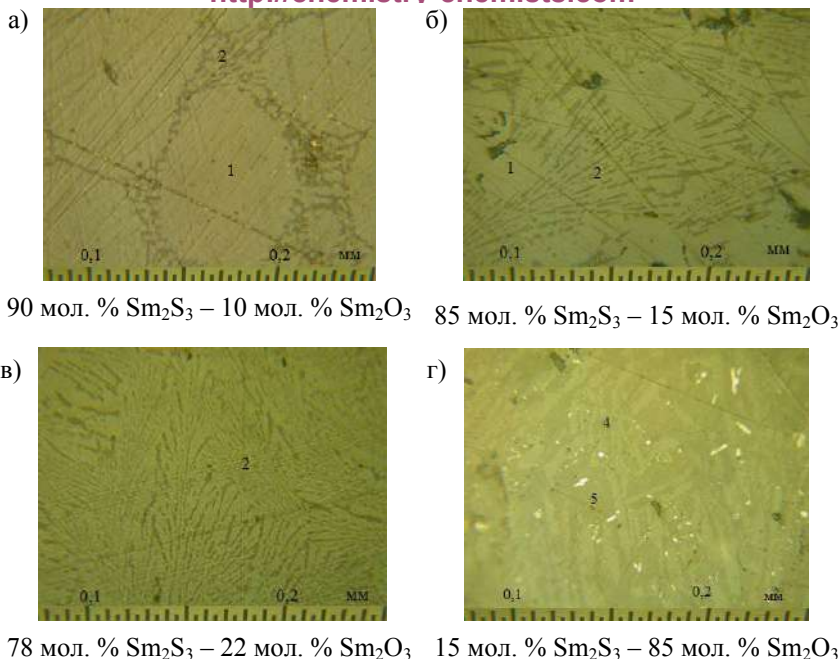


Рис. 5.3.4. Фотографии шлифов образцов системы Sm_2S_3 - Sm_2O_3 .

Изображенные на фотографиях фазы и эвтектики между ними обозначены:

- а) фаза Sm_2S_3 ; б) эвтектика между фазами Sm_2S_3 и $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$;
- в) фаза $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$; г) эвтектика между фазами $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ и Sm_2O_3

Температура плавления эвтектики установлена методом ВПТА. В пробах образцов, содержащих 75-85 мол. % Sm_2O_3 , температура начала плавления проб составляет приблизительно 2280-2300 К. При усреднении данных получено значение 2290 К. Координаты эвтектики согласуются с положением ветвей линий ликвидус и солидус.

Впервые методами физико-химического анализа построена фазовая диаграмма системы Sm_2S_3 - Sm_2O_3 . Данные независимых методов анализа согласуются между собой.

5.4. Построение фазовой диаграммы системы Gd_2S_3 - Gd_2O_3 и энтальпии фазовых превращений

В системе Gd_2S_3 - Gd_2O_3 образуется конгруэнтно плавящийся диоксисульфид гадолиния $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, который разбивает систему на подчиненные системы эвтектического типа Gd_2S_3 - $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ - Gd_2O_3 [22].

Порошок соединения $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ спечен в танталовом тигле при 2100-2200 К. Получены плотные однофазные образцы соединения. На шлифах образцов зерна фазы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют размеры 20-50 мкм, светло-коричневый цвет, усредненное значение микротвердости — $H = 621 \pm 8 \text{ HV}$. В двухфазных образцах различных фазовых составов, содержащих 63 и 71 мол. % Gd_2O_3 , микротвердость зерен фазы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ имеет те же усредненные значения: $H = 620 \pm 10 \text{ HV}$.

Имеются различия в значениях параметров э. я. фазы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ при ее нахождении в равновесии с сопряженными фазами в образцах фазовых составов $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} + \gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$, а также $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Gd}_2\text{O}_3$ (табл. 5.4.1).

Таблица 5.4.1

Химические фазовые составы образцов, параметры э. я. фаз в системах Gd_2S_3 - $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ - Gd_2O_3

№ образца	Химический состав образца, заданный массами навесок исходных компонентов	Фазовый состав образцов		Параметры э. я. фаз		
		из положения образца в подсистеме	по данным РФА	Фаза	$a = b$, нм	c , нм
1	2	3	4	5	6	7
Подсистема Gd_2S_3 - $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$						
1	Gd_2S_3	компонент	100% Gd_2S_3	$\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$	0,8375	
2	1 мол. % Gd_2O_3 , 99 мол. % Gd_2S_3	98.5 мол. % Gd_2S_3 + 1.5 мол. % $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	98 мол. % Gd_2S_3 + 2 мол. % $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$	0,8384	
				$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	0,3856	0,669

1	2	3	4	5	6	7
3	6.67 мол. % Gd_2O_3 , 93.33 мол. % Gd_2S_3	90 мол. % Gd_2S_3 + 10 мол. % Gd_2O_2S	92 мол. % Gd_2S_3 + 8 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8375 0,3839	 0,6671
4	10 мол. % Gd_2O_3 , 90 мол. % Gd_2S_3	75 мол. % Gd_2S_3 + 15 мол. % Gd_2O_2S	89 мол. % Gd_2S_3 + 11 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8377 0,3838	 0,6675
5	20 мол. % Gd_2O_3 , 80 мол. % Gd_2S_3	70 мол. % Gd_2S_3 + 30 мол. % Gd_2O_2S	72 мол. % Gd_2S_3 + 28 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8381 0,3849	 0,6652
6	23 мол. % Gd_2O_3 , 77 мол. % Gd_2S_3	65.5 мол. % Gd_2S_3 + 34.5 мол. % Gd_2O_2S	58 мол. % Gd_2S_3 + 42 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8363 0,3829	 0,6664
7	30 мол. % Gd_2O_3 , 70 мол. % Gd_2S_3	55 мол. % Gd_2S_3 + 45 мол. % Gd_2O_2S	45 мол. % Gd_2S_3 + 55 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8368 0,3849	 0,6660
8	50 мол. % Gd_2O_3 , 50 мол. % Gd_2S_3	25 мол. % Gd_2S_3 + 75 мол. % Gd_2O_2S	20 мол. % Gd_2S_3 + 80 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8382 0,3854	 0,6669
9	62 мол. % Gd_2O_3 , 38 мол. % Gd_2S_3	7 мол. % Gd_2S_3 + 93 мол. % Gd_2O_2S	5 мол. % Gd_2S_3 + 95 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8379 0,3856	 0,6670
10	64 мол. % Gd_2O_3 , 36 мол. % Gd_2S_3	4 мол. % Gd_2S_3 + 96 мол. % Gd_2O_2S	3 мол. % Gd_2S_3 + 97 мол. % Gd_2O_2S	γ - Gd_2S_3 Gd_2O_2S	0,8377 0,3856	 0,6673
11	Gd_2O_2S	компонент	100% Gd_2O_2S	Gd_2O_2S	0,3858	0,6670
Подсистема Gd_2O_2S - Gd_2O_3						
12	70 мол. % Gd_2O_3 , 30 мол. % Gd_2S_3	90 мол. % Gd_2O_2S + 10 мол. % Gd_2O_3	95 мол. % Gd_2O_2S + 5 мол. % Gd_2O_3	Gd_2O_2S Gd_2O_3	0,3854 $a = 1,40$; $b = 0,356$; $c = 0,874$; $\beta = 100,1$	0,6663
13	75 мол. % Gd_2O_3 , 25 мол. % Gd_2S_3	75 мол. % Gd_2O_2S + 25 мол. % Gd_2O_3	94 мол. % Gd_2O_2S + 6 мол. % Gd_2O_3	Gd_2O_2S Gd_2O_3	0,3850 $a = 1,406$; $b = 0,354$; $c = 0,876$; $\beta = 100,0^\circ$	0,6650

1	2	3	4	5	6	7
14	80 мол. % Gd_2O_3 , 20 мол. % Gd_2S_3	60 мол. % Gd_2O_2S + 40 мол. % Gd_2O_3	87 мол. % Gd_2O_2S + 13 мол. % Gd_2O_3	Gd_2O_2S	0,3847	0,6646
				Gd_2O_3	$a = 1,406$; $b = 0,357$; $c = 0,875$; $\beta = 100,1^\circ$	
15	90 мол. % Gd_2O_3 , 10 мол. % Gd_2S_3	30 мол. % Gd_2O_2S + 70 мол. % Gd_2O_3	76 мол. % Gd_2O_2S + 24 мол. % Gd_2O_3	Gd_2O_2S	0,3849	0,6642
				Gd_2O_3	$a = 1,40$; $b = 0,356$; $c = 0,878$; $\beta = 100,1^\circ$	
16	Gd_2O_3	компонент	100% Gd_2O_3	Gd_2O_3	$a = 1,4105$; $b = 0,3577$; $c = 0,8769$; $\beta = 100,09^\circ$	

Образцы составов 66-68 мол. % Gd_2O_3 (отжиг 1750-1770 К) являются однофазными, что позволяет указать на образование на основе соединения Gd_2O_2S узкой двухсторонней области твердого раствора 66-68 мол. % Gd_2O_3 , которая на диаграмме показана пунктиром (рис. 5.4.1).

Образцы состава Gd_2O_2S , по сравнению с образцами составов 63, 65, 68, 70 мол. % Gd_2O_3 , имеют максимальную температуру перехода в расплав. В процессе отжига при 2100-2300 К образцы, содержащие 66,7 мол. % Gd_2O_3 , спекались, тогда как остальные оплавлялись либо были получены в виде слитков.

По данным ВПТА, температура плавления образцов фазы Gd_2O_2S составляет 2350 ± 40 К. Переход образца в расплав характерен для конгруэнтно плавящихся соединений (рис. 5.4.1).

В системе эвтектического типа Gd_2S_3 - Gd_2O_2S на основе модификаций полуторного сульфида гадолиния α - Gd_2S_3 и γ - Gd_2S_3 образуются ограниченные твердые растворы. Протяженность твердого раствора на основе γ - Gd_2S_3 не превышает 1 мол. % Gd_2O_3 .

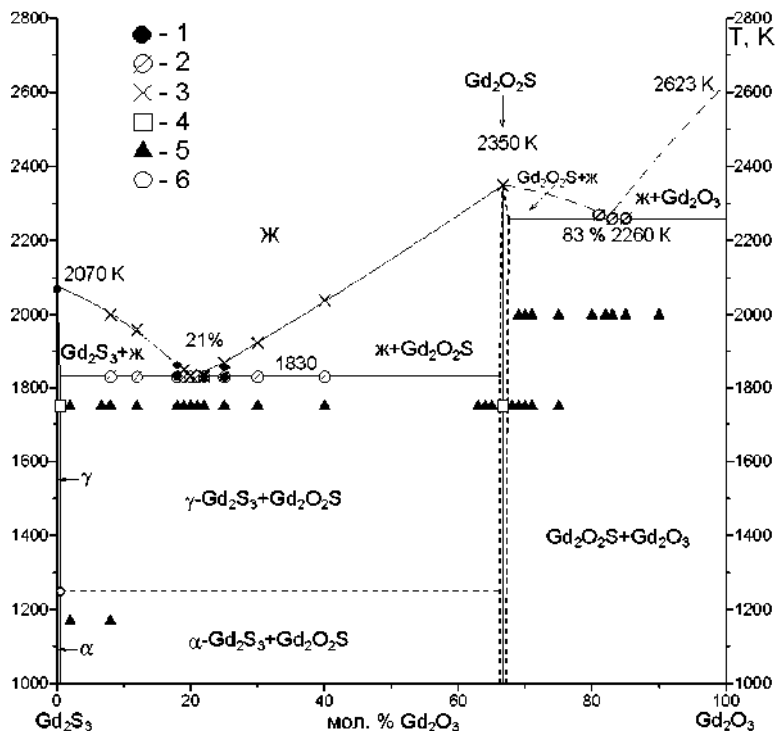


Рис. 5.4.1. Фазовая диаграмма системы Gd_2S_3 - Gd_2O_3 .

Условные обозначения: 1 — данные дифференциальной сканирующей калориметрии; 2 — данные ВПТА, начало плавления образца; 3 — данные ВПТА, полный расплав образца. Состояние образцов по данным методов РФА, МСА: 4 — однофазный, 5 — двухфазный; 6 — эвтектидное фазовое превращение

Пик теплового эффекта полиморфного перехода $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3 \rightarrow \gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ зафиксирован при 1450 ± 5 К. В образце 2 мол. % Gd_2O_3 , отожженном при 1170 К, зафиксирован пик эвтектидного фазового превращения при 1425 ± 5 К, которое отражает уравнение (5.4.1).



Методами МСА и ДСК установлены координаты эвтектики, образующейся между фазами ТР $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ и ТР($\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$). Состав эвтектики равен 20,5 мол. % Gd_2O_3 , что соответствует следующему мольному соотношению фаз, образующих эвтектику: $0.6925 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + 0.3075 \text{ Gd}_2\text{O}_3\text{S}$.

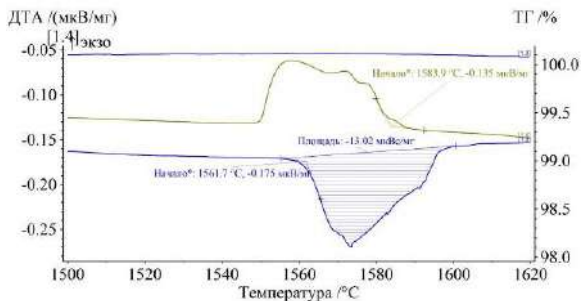
Во всех образцах подсистемы $\text{Gd}_2\text{S}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{S}$ зеренные составы эвтектик подобны. Эвтектика состоит из чередующихся зерен фаз Gd_2S_3 и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$. Зерна имеют продолговатую форму с размерами от 1-3 до 2-5 мкм, что позволяет считать данную эвтектику мелко-дисперсной.

Температура плавления эвтектики предварительно определена методом ВПТА. Имелся разброс в данных параллельных измерений. Часть результатов, в которых были зафиксированы наименьшие температуры плавления, первоначально отнесены к промахам [22]. При проведении дифференциальной сканирующей калориметрии образцов системы зафиксированы пики тепловых эффектов плавления эвтектики состава $0.6925 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + 0.3075 \text{ Gd}_2\text{O}_3\text{S}$, а также первичных кристаллов (рис. 5.4.2). Определены температура и энтальпия плавления эвтектики (табл. 5.4.2, 5.4.3).

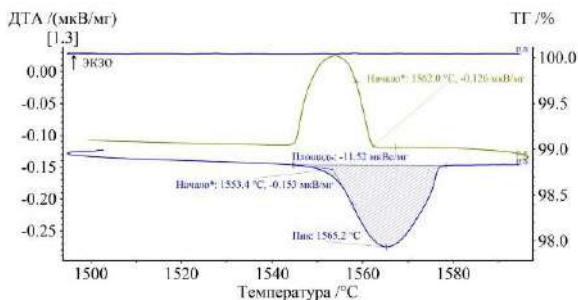
Таблица 5.4.2

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, термической гравиметрии для образцов системы $\text{Gd}_2\text{S}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$

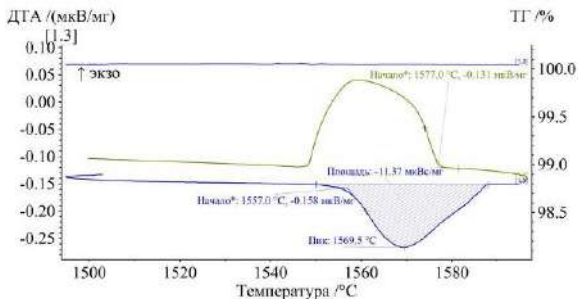
Характеристики	Параметры		
Состав образцов	18 мол. % Gd_2O_3	22 мол. % Gd_2O_3	25 мол. % Gd_2O_3
Масса пробы, мг	102,76	98,50	102,28
Уменьшение массы при термообработке Δm , мг	0,02	< 0,01	< 0,01
Принятое значение $T_{\text{пл}}$ эвтектики, К	1835 ± 5	1826 ± 5	1830 ± 5
Площадь пика плавления эвтектики S , мкВс/мг	13,0	11,5	11,4
Энтальпия плавления ΔH , Дж/г	152,1	134,1	132,6



18 мол. % Gd_2O_3 — 82 мол. % Gd_2S_3



22 мол. % Gd_2O_3 — 78 мол. % Gd_2S_3



25 мол. % Gd_2O_3 — 75 мол. % Gd_2S_3

Рис. 5.4.2. Зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии и термической гравиметрии образцов системы Gd_2S_3 - Gd_2O_3 ; составы образцов: 18, 22, 25 мол. % Gd_2O_3

Во всех пиках плавления образцов имеется линейный участок, которому на диаграмме соответствует неинвариантное фазовое равновесие. Для состава эвтектики степень свободы равна нулю. Исследуемые образцы преимущественно образованы эвтектикой состава $0.6925 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + 0.3075 \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, плавление которой вызывает появление линейного участка в форме пиков. Усредненная температура начала проявления тепловых эффектов, составляющая $1557 \pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1830 \pm 6 \text{ K}$), принята за температуру плавления эвтектики.

Таблица 5.4.3

Уравнения фазовых превращений в системе $\text{Gd}_2\text{S}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Вид фазового превращения	Координаты неинвариантных точек		Уравнение фазовых превращений	ΔH , Дж/г
	Состав	T, K		
Плавление эвтектики	20,5 мол. % Gd_2O_3	1830	$0.6925 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + 0.3075 \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Ж} (0.205 \text{ Gd}_2\text{O}_3; 0.795 \text{ Gd}_2\text{S}_3)$	135
Конгруэнтное плавление соединения $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	66,67 мол. % Gd_2O_3	2350	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} (\text{поликристаллич.}) \leftrightarrow \text{Ж}$	-
Плавление эвтектики	81 мол. % Gd_2O_3	2260	$0.57 \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S} + 0.43 \text{ Gd}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Ж} (0.81 \text{ Gd}_2\text{O}_3; 0.19 \text{ Gd}_2\text{S}_3)$	-

Образец эвтектического состава использован как дополнительный репер в градуировке установки ВПТА. Получены сходящиеся результаты методов ВПТА и ДСК в определении температур плавления эвтектики. Зафиксированы температуры полного расплава образцов составов 10, 15, 30, 40 мол. % Gd_2O_3 , соответствующие температурам ликвидус. Линии, аппроксимирующие экспериментальные данные по точкам ликвидус полиномами второй степени, представлены как линии ликвидус.

Образцы, состоящие из фаз Gd_2S_3 и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, отождены при температурах 1170 и 1750 К. Методом РФА установлен фазовый состав образцов $\text{TP}(\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3) + \text{TP}(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S})$, $\text{TP}(\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3) + \text{TP}(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S})$, что подтверждает существование соответствующих полей фазовых составов на диаграмме (рис. 5.4.3).

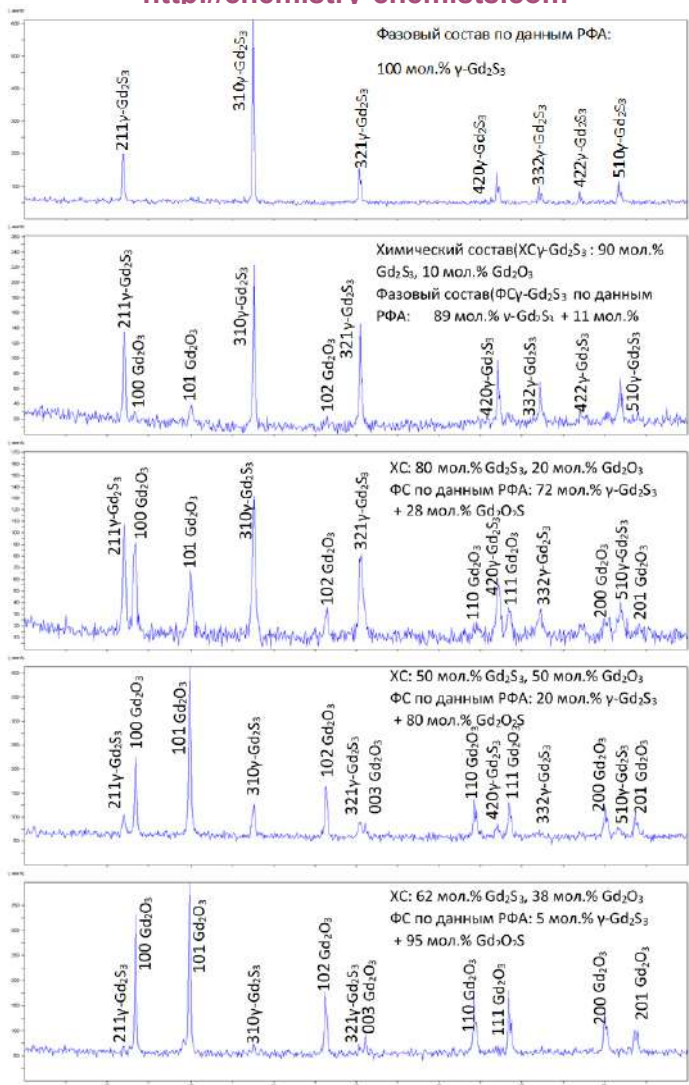


Рис. 5.4.3. Дифрактограммы образцов подсистемы Gd_2S_3 - Gd_2O_3 .
Химический (XC) и фазовый (ФС) составы образцов указаны на дифрактограммах

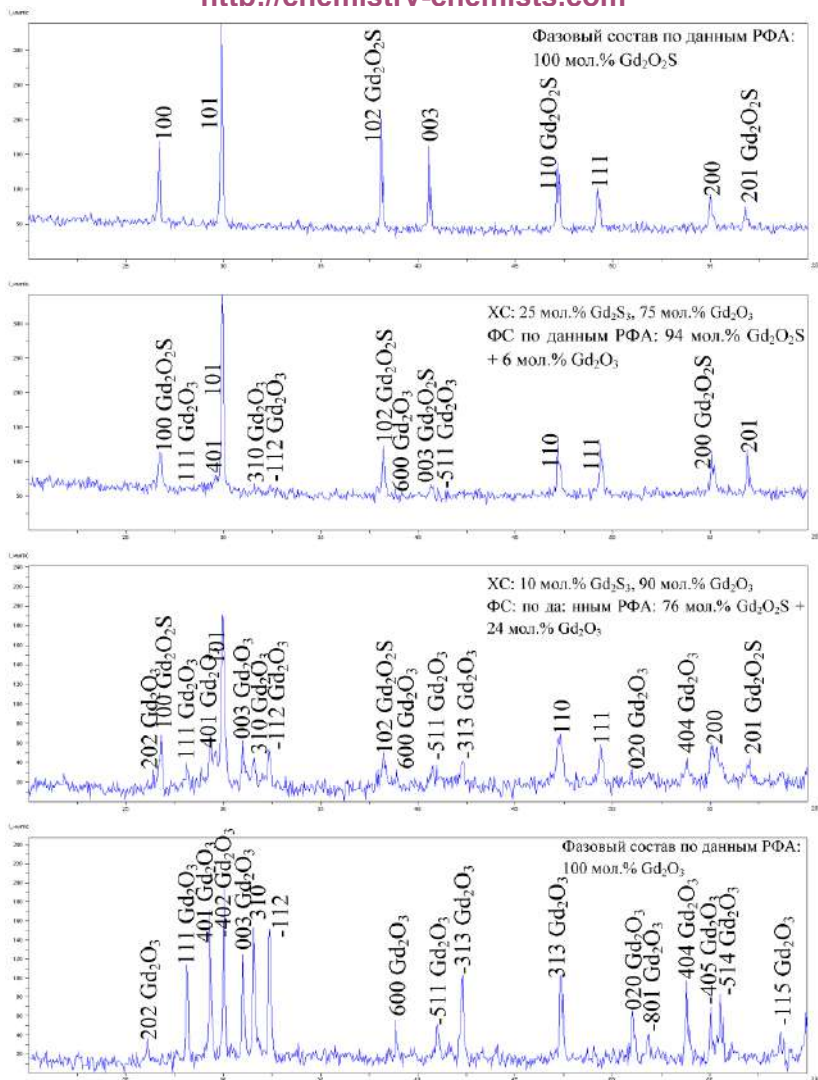


Рис. 5.4.4. Дифрактограммы образцов подсистемы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Gd}_2\text{O}_3$.
Химический (ХС) и фазовый (ФА) составы образцов
указаны на дифрактограммах

Система $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Gd}_2\text{O}_3$ эвтектического типа, относится к тугоплавким. Образцы системы получены в литом либо плотно спеченном состояниях. Состав эвтектики установлен методом МСА. Кристаллы фазы Gd_2O_3 имеют более темную окраску, чем кристаллы фазы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ и различимы на шлифах образцов по цвету и значениям микротвердости: $H \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S} = 625 \text{ HV}$; $H \text{ Gd}_2\text{O}_3 = 730 \text{ HV}$. Кристаллизация фаз происходит при температурах 2260-2300 К в условиях быстрого охлаждения и затруднений в массообмене. В образцах вблизи эвтектического состава, как правило, присутствуют зерна сопряженных фаз, а также эвтектика. Состав эвтектики принят равным 81 мол. % Gd_2O_3 (табл. 5.4.3).

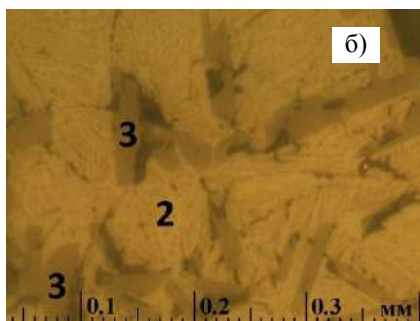
Температура эвтектики определена методом ВПТА для образцов, состав которых приближен к составу эвтектики. Усредненное значение температуры эвтектики составляет $2260 \pm 40 \text{ K}$. Следует отметить, что различие между температурами плавления соединения $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 2350 К и температурой эвтектики составляет лишь 90 К.

От состава эвтектики к точкам плавления соединений $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ и Gd_2O_3 ориентировочно проведены линии ликвидус.

Впервые во всем интервале концентраций для температур от 1000 К до расплава построена фазовая диаграмма системы $\text{Gd}_2\text{S}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3$.



10 мол. % Gd_2O_3 , 90 мол. % Gd_2S_3



30 мол. % Gd_2O_3 , 70 мол. % Gd_2S_3

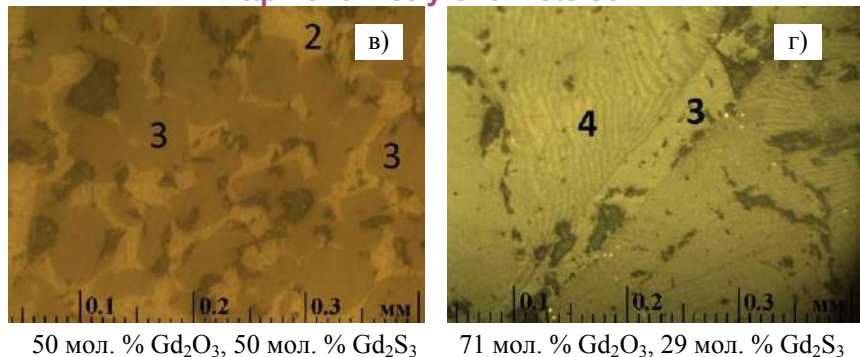


Рис. 5.4.5. Фотографии шлифов системы $\text{Gd}_2\text{S}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

Химические, фазовые составы образцов: а) 10 мол. % Gd_2O_3 , 90 мол. % Gd_2S_3 , присутствуют первичные кристаллы фазы Gd_2S_3 (1) и эвтектика состава $0.685 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + 0.315 \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (2); б) 30 мол. % Gd_2O_3 , 70 мол. % Gd_2S_3 , присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (3) и эвтектика состава $0.685 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + 0.315 \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (2); в) 50 мол. % Gd_2O_3 , 50 мол. % Gd_2S_3 , присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (3) и эвтектика состава $0.685 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + 0.315 \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (2); г) 71 мол. % Gd_2O_3 , 29 мол. % Gd_2S_3 , присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (3) и эвтектика состава $0.51 \text{ Gd}_2\text{O}_2\text{S} + 0.49 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ (4). Темные участки — пустоты в образце

5.5. Построение фазовой диаграммы системы $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ и энтальпия плавления эвтектики

Впервые систематически изучены фазовые равновесия в системе $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ во всем интервале концентраций и в интервале температур от 1000 К до расплава, построена фазовая диаграмма системы $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (рис. 5.5.1).

В системе $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ образуется диоксосульфид диспрозия $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ с гексагональной структурой, плавящейся конгруэнтно и разбивающей систему на две подсистемы эвтектического типа $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S-Dy}_2\text{O}_3$ (табл. 5.5.1).

Спеченный образец фазы $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, $a = 0,3802 \text{ нм}$, $c = 0,6591 \text{ нм}$ (табл. 5.5.1) получен при термической обработке порошка $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ в

танталовом тигле при 2100-2300 К. По данным МСА и РФА, образец является однофазным. Значение микротвердости зерен фазы составляет $H = 650 \pm 4$ HV. Температура конгруэнтного плавления соединения Dy_2O_2S определена методом ВПТА и составляет $T_{пл.} = 2350 \pm 40$ К.

По данным РФА и МСА, на основе соединения стехиометрического состава Dy_2O_2S образуется узкая область твердого раствора. Синтезирована серия образцов составов 60, 63, 65, 66,6, 68, 70 мол. % Dy_2O_3 . Перетертые навески веществ подспесованы и нагреты в танталовых тиглях в атмосфере аргона до 2200-2300 К. Все образцы получены в плотном зерненном состоянии и отожжены при 1700-1720 К.

Образцы, содержащие 60, 63, 65 мол. % Dy_2O_3 , состоят из первичных зерен фазы Dy_2O_2S и эвтектики состава $0.7 Dy_2S_3 + 0.3 Dy_2O_2S$. Количество эвтектики, по данным МСА, полностью соответствует положению образцов на фазовой диаграмме (рис. 5.5.1). Образцы составов 66,6 и 68 мол. % Dy_2O_3 , по данным РФА и МСА, являются однофазными, а в образце 70 мол. % Dy_2O_3 имеется эвтектика состава $0.57 Dy_2O_2S + 0.43 Dy_2O_3$ (табл. 5.5.3). На основе соединения Dy_2O_2S образуется узкая область твердого раствора (рис. 5.5.1).

Система Dy_2S_3 - Dy_2O_2S эвтектического типа. На основе γ - Dy_2S_3 имеется узкая область твердого раствора, не превышающая 1 мол. % Dy_2O_3 . Образцы 2, 3 мол. % Dy_2O_3 , по данным МСА и РФА, являются двухфазными. На дифрактограммах образцов присутствуют рефлексы фазы Dy_2O_2S . На микроструктуре явно идентифицируются кристаллы фазы Dy_2O_2S , расположенные по границам первичных зерен фазы γ - Dy_2S_3 .

Методом ДСК в области твердого раствора на основе Dy_2S_3 зафиксировано эвтектоидное фазовое превращение при 1415 К (5.5.1) [24].



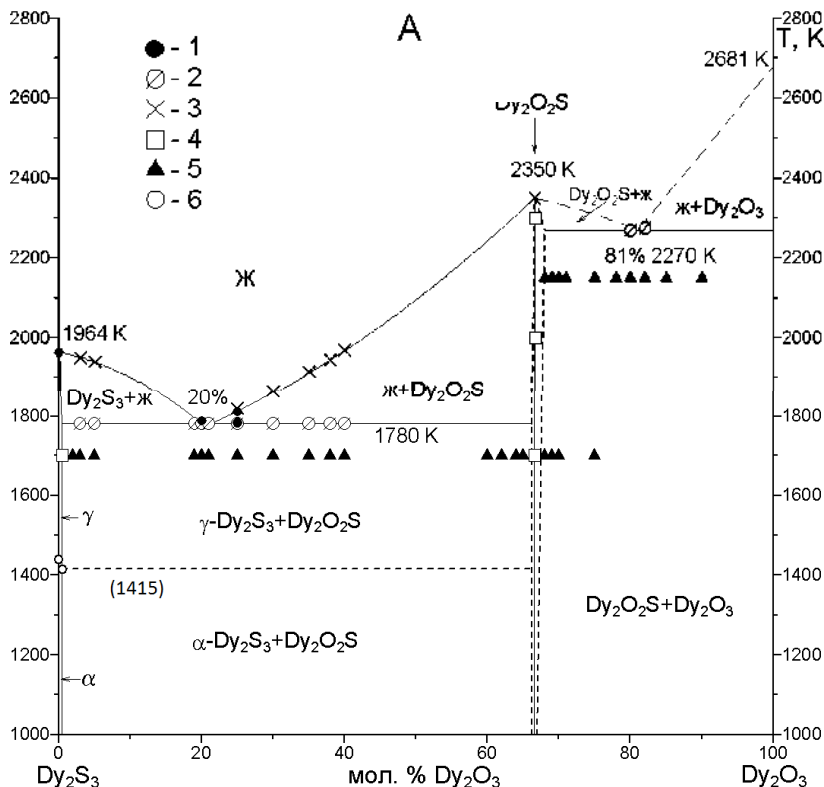


Рис. 5.5.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$. Условные обозначения: 1) данные дифференциальной сканирующей калориметрии; 2) данные ВПТА, начало плавления образца; 3) данные ВПТА, полный расплав образца. Состояние образцов по данным методов РФА, МСА: 4) однофазный; 5) двухфазный; 6) полиморфный переход

Координаты эвтектики, образующейся между фазами Dy_2S_3 и $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, определены при исследовании микроструктуры образцов. В образцах, содержащих до 19 мол. % Dy_2O_3 и полученных кристаллизацией из расплава, присутствуют овальные первичные зерна фазы Dy_2S_3 и эвтектика. В образце 21 мол. % Dy_2O_3 имеются единичные игольчатые кристаллы фазы $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$.

**Химические фазовые составы образцов, параметры э. я. фаз
в системах Dy_2S_3 - Dy_2O_2S , Dy_2O_2S - Dy_2O_3**

№	Химический состав образца	Фазовый состав образцов		Параметры э. я. фаз		
		из состава образцов в системах	по данным РФА	Фаза	$a = b$, нм	c , нм
1	2	3	4	5	6	7
Система Dy_2S_3 - Dy_2O_2S						
1	Dy_2S_3	компонент	100% Dy_2S_3	γ - Dy_2S_3	0,8309	
2	1 мол. % Dy_2O_3 , 99 мол. % Dy_2S_3	98.5 мол. % Dy_2S_3 + 1.5 мол. % Dy_2O_2S	96 мол. % Dy_2S_3 + 4 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8307	0,6598
				Dy_2O_2S	0,3803	
3	4 мол. % Dy_2O_3 , 96 мол. % Dy_2S_3	94 мол. % Dy_2S_3 + 6 мол. % Dy_2O_2S	90 мол. % Dy_2S_3 + 10 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8305	0,6602
				Dy_2O_2S	0,3798	
4	6.67 мол. % Dy_2O_3 , 93.33 мол. % Dy_2S_3	90 мол. % Dy_2S_3 + 10 мол. % Dy_2O_2S	90 мол. % Dy_2S_3 + 10 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8303	0,6620
				Dy_2O_2S	0,3794	
5	20 мол. % Dy_2O_3 , 80 мол. % Dy_2S_3	60 мол. % Dy_2S_3 + 30 мол. % Dy_2O_2S	50 мол. % Dy_2S_3 + 50 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8311	0,6607
				Dy_2O_2S	0,3798	
6	33 мол. % Dy_2O_3 , 67 мол. % Dy_2S_3	50.5 мол. % Dy_2S_3 + 49.5 мол. % Dy_2O_2S	45 мол. % Dy_2S_3 + 55 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8306	0,6597
				Dy_2O_2S	0,3805	
7	40 мол. % Dy_2O_3 , 60 мол. % Dy_2S_3	40 мол. % Dy_2S_3 + 60 мол. % Dy_2O_2S	30 мол. % Dy_2S_3 + 70 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8307	0,6595
				Dy_2O_2S	0,3805	
8	64 мол. % Dy_2O_3 , 36 мол. % Dy_2S_3	4 мол. % Dy_2S_3 + 96 мол. % Dy_2O_2S	2 мол. % Dy_2S_3 + 98 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8302	0,6602
				Dy_2O_2S	0,3804	
9	65.5 мол. % Dy_2O_3 , 34.5 мол. % Dy_2S_3	1.8 мол. % Dy_2S_3 + 98.2 мол. % Dy_2O_2S	1 мол. % Dy_2S_3 + 99 мол. % Dy_2O_2S	γ - Dy_2S_3	0,8291	0,6605
				Dy_2O_2S	0,3804	
10	Dy_2O_2S	компонент	100% Dy_2O_2S	Dy_2O_2S	0,3802	0,6591

1	2	3	4	5	6	7
Система Dy ₂ O ₂ S-Dy ₂ O ₃						
11	67 мол. % Dy ₂ O ₃ , 33 мол. % Dy ₂ S ₃	99 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 1 мол. % Dy ₂ O ₃	100 мол. % Dy ₂ O ₂ S	Dy ₂ O ₂ S	0,3803	0,6587
12	67.5 мол. % Dy ₂ O ₃ , 32.5 мол. % Dy ₂ S ₃	97.5 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 2.5 мол. % Dy ₂ O ₃	97 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 3 мол. % Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₂ S	0,3804	0,6593
				Dy ₂ O ₃	1,0670	
13	68.5 мол. % Dy ₂ O ₃ , 31.5 мол. % Dy ₂ S ₃	94.5 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 5.5 мол. % Dy ₂ O ₃	96 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 4 мол. % Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₂ S	0,3805	0,6597
				Dy ₂ O ₃	1,0663	
14	69 мол. % Dy ₂ O ₃ , 31 мол. % Dy ₂ S ₃	93 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 7 мол. % Dy ₂ O ₃	90 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 10 мол. % Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₂ S	0,3802	0,6588
				Dy ₂ O ₃	1,0663	
15	75 мол. % Dy ₂ O ₃ , 25 мол. % Dy ₂ S ₃	75 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 25 мол. % Dy ₂ O ₃	77 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 23 мол. % Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₂ S	0,3801	0,6582
				Dy ₂ O ₃	1,0663	
16	80 мол. % Dy ₂ O ₃ , 20 мол. % Dy ₂ S ₃	60 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 40 мол. % Dy ₂ O ₃	62 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 38 мол. % Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₂ S	0,3801	0,6590
				Dy ₂ O ₃	1,0675	
17	90 мол. % Dy ₂ O ₃ , 10 мол. % Dy ₂ S ₃	30 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 70 мол. % Dy ₂ O ₃	30 мол. % Dy ₂ O ₂ S + 70 мол. % Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₂ S	0,3803	0,6592
				Dy ₂ O ₃	1,0670	
18	Dy ₂ O ₃	компонент	100% Dy ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	1,0670	

При дифференциальной сканирующей калориметрии образца 20 мол. % Dy₂O₃ зафиксирован пик плавления эвтектики при 1791 ± 5 К (рис. 5.5.2, табл. 5.5.2). В форме пика в его стадии до максимума имеется явно выраженный линейный участок, что согласуется с неинвариантными фазовыми равновесиями для эвтектического состава.

По данным МСА, состав эвтектики принят равным 20 мол. % Dy₂O₃. Составу эвтектики соответствует следующее соотношение фаз, образующих эвтектику: 0.7 Dy₂S₃ + 0.3 Dy₂O₂S (табл. 5.5.3).

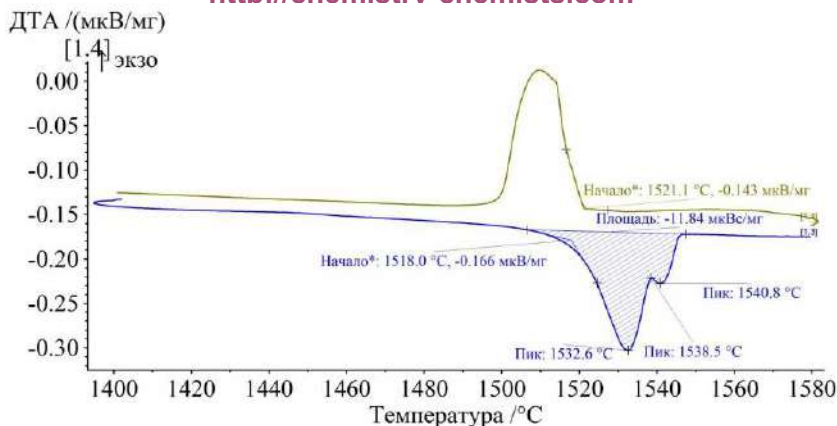


Рис. 5.5.2. Зависимость дифференциальной сканирующей калориметрии образца системы $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ состава 20 мол. % Dy_2O_3

Система $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S-Dy}_2\text{O}_3$ эвтектического типа. Соединение Dy_2O_3 имеет кубическую сингонию $a = 10,67 \text{ \AA}$, $z = 16$, *пр. гр. Ia3*, плотность — $7,81 \text{ г/см}^3$. Имеются данные о модификации Dy_2O_3 моноклинной сингонию $a = 13,97 \text{ \AA}$, $b = 3,519 \text{ \AA}$, $c = 8,661 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ$, $z = 6$, *C2/m*; плотность — $8,16 \text{ г/см}^3$. Температура плавления Dy_2O_3 составляет 2408°C [25].

Таблица 5.5.2

Данные ДСК, термогравиметрия для образца системы $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$

Характеристики	Параметры
Состав образцов	20 мол. % Dy_2O_3
Масса пробы, мг	101,20
Уменьшение массы при термообработке Δm , мг	0,03
Принятое значение $T_{\text{пл}}$ эвтектики, К	1791 ± 5
Площадь пика плавления эвтектики S , мкВс/мг	11,84
Энтальпия плавления ΔH , Дж/г	135,8

**Уравнения фазовых превращений при плавлении эвтектик
в системе Dy_2S_3 - Dy_2O_3**

Вид фазового превращения	Координаты не- вариантных точек		Уравнение фазовых превращений	ΔH , Дж/г
	Состав	T, K		
Плавление эвтектики	20 мол. % Dy_2O_3	1780	$0.7 Dy_2S_3 + 0.3 Dy_2O_2S \leftrightarrow Ж$ (0.2 Dy_2O_3 ; 0.8 Dy_2S_3)	136
Конгруэнтное плавление соединения Dy_2O_2S	66,67 мол. % Dy_2O_3	2350	Dy_2O_2S (поликристаллич.) \leftrightarrow Ж	-
Плавление эвтектики	81 мол. % Dy_2O_3	2270	$0.57 Dy_2O_2S + 0.43 Dy_2O_3 \leftrightarrow Ж$ (0.81 Dy_2O_3 ; 0.19 Dy_2S_3)	-

В серии образцов системы Dy_2O_2S - Dy_2O_3 , отожженных при 2000 К, зафиксированы рефлексы только сопряженных фаз Dy_2O_2S и Dy_2O_3 (рис. 5.5.3, табл. 5.5.1). Значения параметров э. я. для каждого из исходных соединений Dy_2O_2S и Dy_2O_3 при их совместном нахождении в образцах различных химических составов в пределах ошибок измерений не изменяются.

При МСА образцов системы Dy_2O_2S - Dy_2O_3 выделены интервалы образования первичных кристаллов фаз Dy_2O_2S и Dy_2O_3 . Кристаллы фазы Dy_2O_2S имеют светло-коричневую окраску, их микротвердость — $H = 650$ HV. Первичные зерна фазы Dy_2O_2S присутствуют в образцах, содержащих 68, 70, 75, 78 мол. % Dy_2O_3 . Первичные зерна фазы Dy_2O_3 имеют темно-коричневатый цвет, присутствуют в образцах составов 82, 83, 85, 90 мол. % Dy_2O_3 в виде кристаллов прямоугольной формы 30×90 мкм. Эвтектика представлена чередующимися мелкодисперсными зернами фаз Dy_2O_2S и Dy_2O_3 в виде вытянутых продолговатых зерен, размерами $2 \cdot 10 \times 5 \cdot 10$ мкм. Эвтектика имеет состав 81 мол. % Dy_2O_3 , которому соответствует следующее соотношение фаз, находящихся в равновесии в эвтектике $0,57 Dy_2O_2S \cdot 0,43 Dy_2O_3$. Температура эвтектики, образующейся между фазами Dy_2O_2S и Dy_2O_3 , определена методом ВПТА и составляет 2290 К.

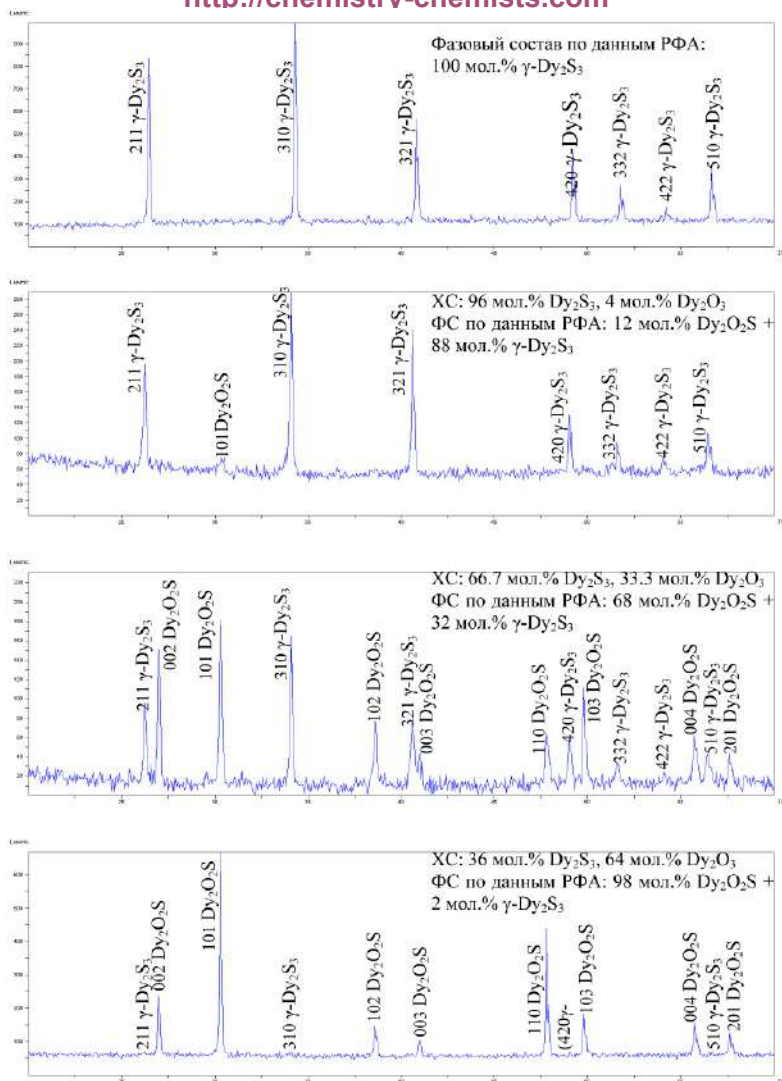


Рис. 5.5.3. Дифрактограммы образцов подсистемы Dy_2S_3 - $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$.
Химический (ХС) и фазовый (ФС) составы образцов указаны на дифрактограммах

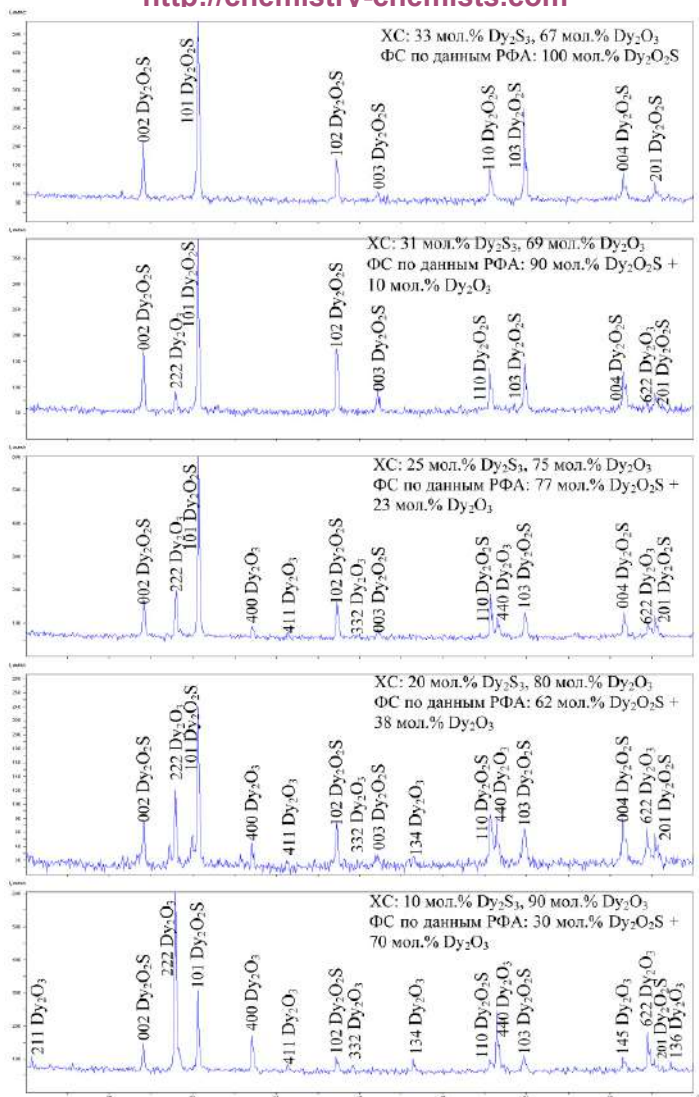


Рис. 5.5.4. Дифрактограммы образцов подсистемы $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ - Dy_2O_3 . Химический (XC) и фазовый (FC) составы образцов указаны на дифрактограммах

5.6. Построение фазовой диаграммы системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ и энтальпии фазовых превращений

Фазовые равновесия в системе $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ изучены при температурах 1320, 1720 и 2000 К. В системе методом ДСК определены температуры, энтальпии плавления соединения Lu_2S_3 , а также эвтектики, образованной фазами Lu_2S_3 и $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$. По результатам физико-химического анализа синтезированных образцов построена фазовая диаграмма системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ (рис. 5.6.1, табл. 5.6.1) [26].

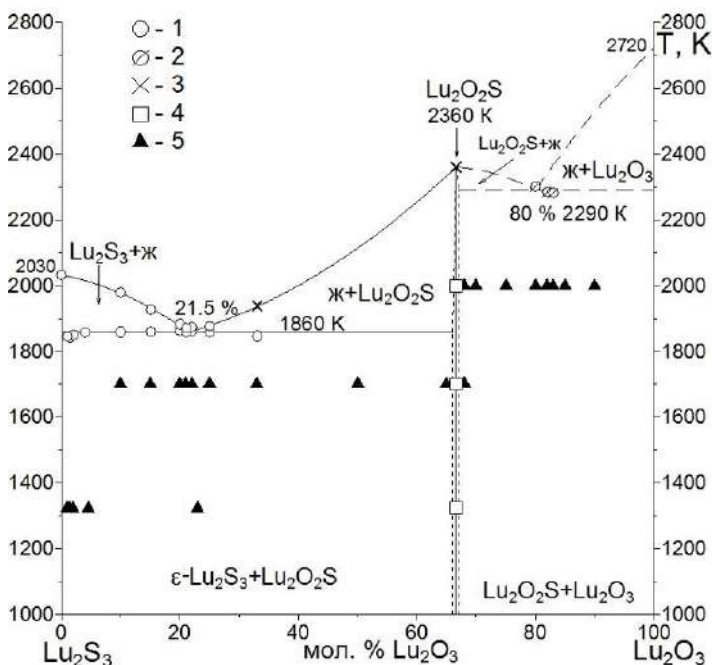


Рис. 5.6.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$. Результаты методов физико-химического анализа: 1 — дифференциальная сканирующая калориметрия; состояние образцов по данным методов РФА, МСА: 2 — однофазный, 3 — двухфазный

**Химические, фазовые составы образцов и параметры э. я. фаз
в системе $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$**

№	Химический состав задан массами навесок	Фазовый состав образцов		Параметры э. я. фаз		
		из положения образца в системе $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ в соответствии с его химическим составом	по данным РФА	фаза	$a = b, \bar{A}$	c, \bar{A}
Система $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_2\text{S}$						
1	Lu_2S_3	компонент	100% Lu_2S_3	Lu_2S_3	6.726	18.163
2	10 мол. % Lu_2O_3 , 90 мол. % Lu_2S_3	85 мол. % Lu_2S_3 + 15 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	81 мол. % Lu_2S_3 + 19 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.713	6.482
				Lu_2S_3	6.727	18.179
3	20 мол. % Lu_2O_3 , 80 мол. % Lu_2S_3	70 мол. % Lu_2S_3 + 30 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	65 мол. % Lu_2S_3 + 35 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.715	6.483
				Lu_2S_3	6.722	18.183
4	33 мол. % Lu_2O_3 , 67 мол. % Lu_2S_3	50 мол. % Lu_2S_3 + 50 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	49 мол. % Lu_2S_3 + 51 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.713	6.489
				Lu_2S_3	6.725	18.167
5	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	компонент	100% $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.714	6.492
Система $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S-Lu}_2\text{O}_3$						
6	68 мол. % Lu_2O_3 , 32 мол. % Lu_2S_3	96 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 4 мол. % Lu_2O_3	93 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 7 мол. % Lu_2O_3	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.710	6.489
				Lu_2O_3	10.393	
7	70 мол. % Lu_2O_3 , 30 мол. % Lu_2S_3	90 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 10 мол. % Lu_2O_3	92 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 8 мол. % Lu_2O_3	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.713	6.483
				Lu_2O_3	10.397	
8	80 мол. % Lu_2O_3 , 20 мол. % Lu_2S_3	60 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 40 мол. % Lu_2O_3	50 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 50 мол. % Lu_2O_3	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.709	6.480
				Lu_2O_3	10.397	
9	85 мол. % Lu_2O_3 , 15 мол. % Lu_2S_3	45 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 55 мол. % Lu_2O_3	41 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 59 мол. % Lu_2O_3	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.711	6.479
				Lu_2O_3	10.396	
10	90 мол. % Lu_2O_3 , 10 мол. % Lu_2S_3	30 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 70 мол. % Lu_2O_3	34 мол. % $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ + 66 мол. % Lu_2O_3	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	3.708	6.477
				Lu_2O_3	10.398	
11	Lu_2O_3	компонент	100% Lu_2O_3	Lu_2O_3	10.399	

Полуторный сульфид лютеция $\varepsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ в виде порошка синтезирован при воздействии потока сульфидирующих газов H_2S , CS_2 на прекурсор Lu_2O_3 . После сплавления образца в графитовом тигле, при индукционном нагреве получен литой образец, который, по данным МСА и РФА, является однофазным. Значения параметров э. я. составили $a = 6.730 \text{ \AA}$, $c = 18.171 \text{ \AA}$. Зерна фазы Lu_2S_3 имеют плотную кристаллитную структуру, травятся HCl , имеют светлую окраску. Микротвердость кристаллитов фазы Lu_2S_3 — $H = 5100 \text{ HV}$. Методом ДСК определена температура конгруэнтного плавления соединения $\varepsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$, которая составляет $2030 \pm 10 \text{ K}$. В пределах сумм ошибок определения результат согласуется с данными работ [24, 27, 28], в которых приводится значение $(2000 \pm 25) \text{ K}$.

Плотные, спеченные образцы соединения $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ $a = 0,3714 \text{ нм}$, $c = 0,6492 \text{ нм}$ получены спеканием порошка в танталовых тиглях при $2200\text{--}2300 \text{ K}$. По данным МСА образцы состоят из зерен светло-коричневатого цвета средних размеров $30\text{--}70 \text{ мкм}$. Усредненное значение микротвердости фазы составляет $H = 675 \pm 5 \text{ HV}$. Температура конгруэнтного плавления $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ определена методом ВПТА и равна $2360 \pm 40 \text{ K}$.

Имеются различия в значениях параметров э. я. фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ при ее нахождении в образцах составов $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Lu}_2\text{S}_3$. для параметра a , $\Delta a = 0,0003 \text{ нм}$, по параметру c , $\Delta c = 0,0009 \text{ нм}$. Незначительное превышение в изменении параметра э. я. $\Delta c = 0,0009 \text{ нм}$ сумм двух ошибок определений $\Delta = 0,0006 \text{ нм}$ свидетельствует о существовании на основе соединения $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ узкой области твердого раствора, которая нанесена на диаграмме пунктиром.

Конгруэнтно плавящееся соединение $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ разделяет систему $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3$ на две подсистемы с диаграммами эвтектического типа $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{--Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S--Lu}_2\text{O}_3$.

В системе $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{--Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ синтезированы две серии образцов. Серия образцов получена при сульфидировании Lu_2O_3 в потоке $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ при 1320 K . Фазовые составы образцов с различных этапов обработки шихты установлены методом РФА и указаны на фа-

зовой диаграмме (рис. 5.6.1, табл. 5.6.1). В процессе сульфидирования параметры элементарных ячеек находящихся в шихте соединений $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2S_3 в пределах ошибок определений не изменились, что также свидетельствует об отсутствии заметных областей твердых растворов между соединениями.

Серия образцов получена из навесок исходных веществ $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2S_3 . Образцы переведены в расплав, закристаллизованы и отожжены при 1720 К в течение 0,7 ч. Образцы получены в виде плотных слитков. На дифрактограммах образцов присутствуют только рефлексы фаз $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2S_3 . С изменением химического состава образцов закономерно изменяется соотношение интенсивности рефлексов фаз (рис. 5.6.2, табл. 5.6.1).

На шлифах литых образцов зерна фаз $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2S_3 различаются по цвету, виду поверхности, значениям микротвердости, характеру вытравления при воздействии разбавленной HCl (1:100). Зерна фазы Lu_2S_3 имеют светло-желтоватую окраску, их микротвердость — $H = 470 \pm 5 \text{ HV}$. Кристаллы фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют серовато-коричневый оттенок, $H = 675 \pm 5 \text{ HV}$.

Первичные зерна фазы Lu_2S_3 присутствуют в образцах 1,5; 2; 4; 10; 15; 20; 21 мол. % Lu_2O_3 . Зерна имеют прямоуглыно-овальную форму с линейными размерами от 10 до 60 мк. В образцах 20, 21 мол. % Lu_2O_3 зерна фазы Lu_2S_3 имеют уже продолговатую форму $5-15 \times 30-150 \text{ мк}$. Характер эвтектики во всех образцах доэвтектических составов подобен. Эвтектика образована мелкодисперсными чередующимися зернами фаз Lu_2S_3 и $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ с линейными размерами 1-10 мкм.

При воздействии на поверхность шлифа HCl (1:100) проявляется протравление эвтектических зерен Lu_2S_3 , эвтектическая смесь кристаллов фаз $\text{Lu}_2\text{S}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ становится более контрастной, при дальнейшем травлении эвтектические зерна фазы Lu_2S_3 вытравляются. Поверхность первичных зерен фазы Lu_2S_3 становится волнистой. В больших до травления зернах (размерами 30-100 мкм) появляются поперечные трещины. Выявляется, что зерно образовано из цепочки зерен, имеющих овально-продолговатую форму.

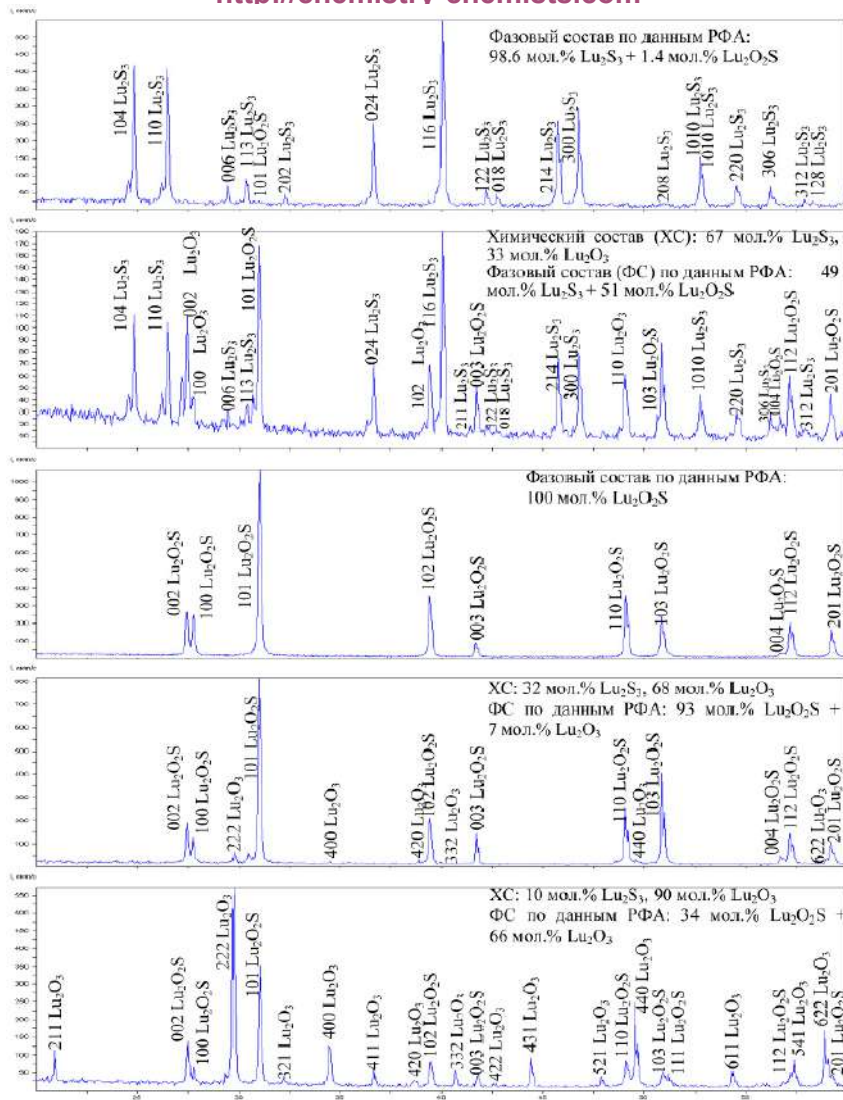


Рис. 5.6.2. Дифрактограммы образцов системы Lu_2S_3 - Lu_2O_3 .
Химический и фазовый составы образцов указаны на дифрактограммах

Образцы 20, 21 мол. % Lu_2O_3 более чем на 95-98% состоят из эвтектических зерен. На шлифах образцов имеются несколько продолговатых зерен фазы Lu_2S_3 , шириной 8-15 мкм и длиной до нескольких сотен микрон. В образце 22 мол. % Lu_2O_3 в явном виде присутствуют первичные зерна фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$, имеющие игольчатую форму с толщиной иглоек от 5-10 до 20-30 мкм, длиной от 20-50 до 1000 мкм. Игольчатые кристаллы фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ находятся во всех частях образца. Структура зерен фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ плотная, грани игольчатых кристаллов явно выражены. При действии слабой HCl поверхность зерен фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ удаляется от налета и становится гладкой. В формировании эвтектических кристаллов проявляются волны от мелких кристаллов (1-5 мкм) до более крупных (7-12 мкм).

Состав эвтектики, по данным МСА, принят равным 21,5 мол. % Lu_2O_3 . Составу соответствует следующее соотношение фаз $0.6775 \text{Lu}_2\text{S}_3 \cdot 0.3225 \text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$, находящихся в равновесном состоянии в составе эвтектики.

С увеличением содержания в образцах фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ изменяются форма и размеры первичных зерен фазы. В образце 30 мол. % Lu_2O_3 игольчатые кристаллы имеют уже размер по длине до 150-200 мкм, появляются продолговато-прямоугольные кристаллы 30-60 мкм, которые доминируют в образце 50 мол. % Lu_2O_3 .

По данным ДСК, форма пиков тепловых эффектов перехода образцов в расплав полностью соответствует их фазовому и зерненному составам (рис. 5.6.3). Пик теплового эффекта плавления эвтектики $0.6775 \text{Lu}_2\text{S}_3 \cdot 0.3225 \text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ проявляется при усредненной температуре 1860 К. В форме пика имеется линейный участок, образец переходит в расплав в интервале 15 К. Форма пика свидетельствует о том, что он вызван протеканием только одного процесса — плавления эвтектики. Эвтектике на фазовой диаграмме соответствует неинвариантное фазовое равновесие, форма пика также соответствует процессу плавления образца состава неинвариантного фазового равновесия. В пике кристаллизации образца 22 мол. % Lu_2O_3 имеется наложение пиков кристаллизации первичных кристаллов, а затем уже эвтектических кристаллов. Температуры эвтектики и ликвидус указаны на фазовой диаграмме системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_2\text{S}$. Исходя из значений энтальпии плавления эвтектик,

в образцах, содержащих 2; 4; 10; 20; 21; 22; 25; 33 мол. % Lu_2O_3 , построен треугольник Таммана, вершина которого приходится на состав 21,5 мол. % Lu_2O_3 (табл. 5.6.2, рис. 5.6.3). Такой же состав принят эвтектическим по данным МСА образцов системы. Составлено балансное уравнение плавления эвтектики (табл. 5.6.3).

Таблица 5.6.2

Данные термического анализа проб образцов соединений системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$

Характеристики	Параметры				
Состав образцов	15 мол. % Lu_2O_3	20 мол. % Lu_2O_3	21 мол. % Lu_2O_3	22 мол. % Lu_2O_3	25 мол. % Lu_2O_3
Масса пробы, мг	100,1	100,46	99,86	100,54	101,56
Уменьшение массы при термообработке Δm , мг	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Принятое значение $T_{\text{пл}}$ эвтектики, К	1858 ± 5	1864 ± 5	1859 ± 5	1861 ± 5	1860 ± 5
Площадь пика плавления эвтектики S , мкВс/мг	9,216	12,49	13,4	13,56	12,59
Энтальпия плавления ΔH , Дж/г	108,2	146,8	158,1	159,2	147,7
Температурный интервал плавления первичных кристаллов	(Lu_2S_3)	(Lu_2S_3)		$(\text{Lu}_2\text{O}_3) S$	

На зависимостях дифференциальной сканирующей калориметрии образцов 10, 15, 20, 21, 22, 25 мол. % Lu_2O_3 зафиксированы тепловые эффекты температур ликвидус. Ветвь ликвидус от температуры плавления фазы Lu_2S_3 2030 К до координаты эвтектики проведена при аппроксимации экспериментальных данных полиномом второй степени.

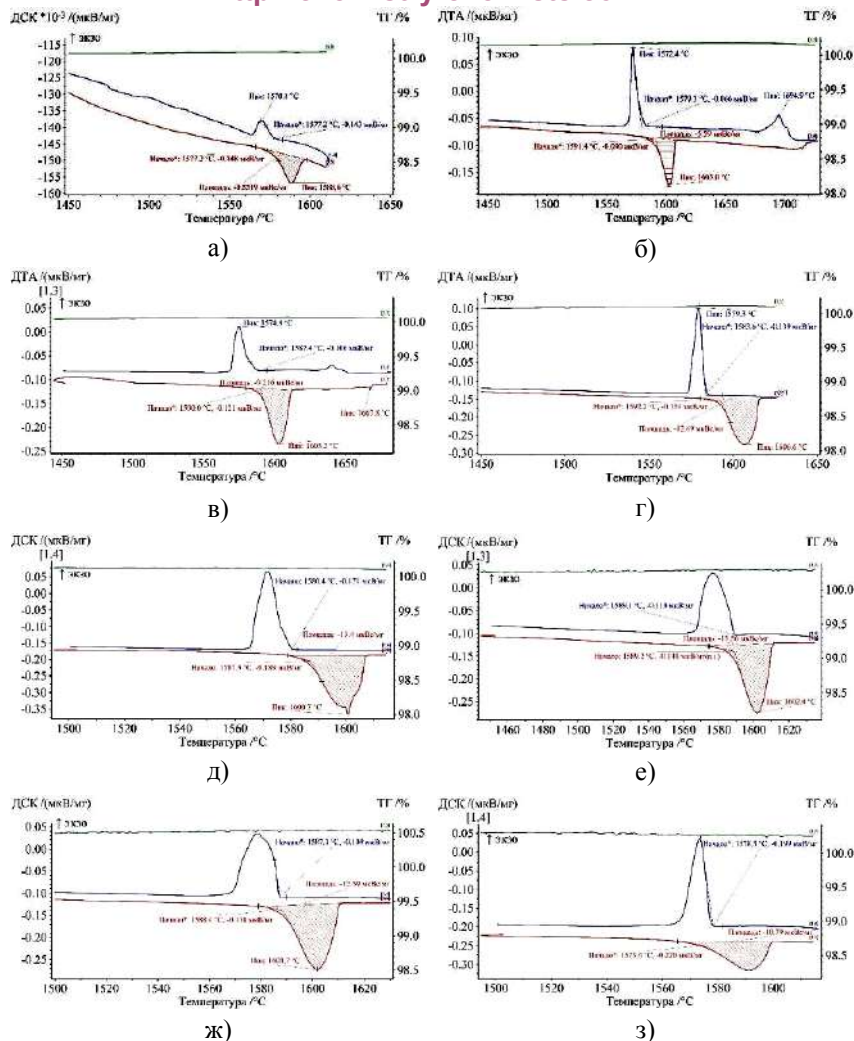


Рис. 5.6.3. Зависимости ДСК, термической гравиметрии образцов системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_2\text{S}$; составы образцов: а) 2; б) 10; в) 15; г) 20; д) 21; е) 22; ж) 25; з) 33 мол. % Lu_2O_3

**Балансные уравнения фазовых превращений
в системе $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$**

Вид фазового превращения	Координаты не- вариантных точек		Уравнение фазовых превращений	ΔH , Дж/г
	Состав	T, K		
Плавление эвтектик	21,5 мол. % Lu_2O_3	1860	$0.6775 \text{ Lu}_2\text{S}_3 + 0.3225 \text{ Lu}_2\text{O}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Ж} (0.215 \text{ Lu}_2\text{O}_3; 0.785 \text{ Lu}_2\text{S}_3)$	159
Конгруэнтное плавление соединения $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	66,67 мол. % Lu_2O_3	2390	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S} (\text{поликристаллич.}) \leftrightarrow \text{Ж}$	
Плавление эвтектик	80 мол. % Lu_2O_3	(2170)	$0.60 \text{ Lu}_2\text{O}_2\text{S} + 0.4 \text{ Lu}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{Ж} (0.8 \text{ Lu}_2\text{O}_3; 0.2 \text{ Lu}_2\text{S}_3)$	--

Система $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S-Lu}_2\text{O}_3$ эвтектического типа.

Соединение Lu_2O_3 имеет кубическую сингонию $a = 10,39 \text{ \AA}$, $z = 16$, *пр. гр. Ia3*, плотность — $9,424 \text{ г/см}^3$. Кубическая модификация Lu_2O_3 переходит в моноклинную $a = 13,70 \text{ \AA}$, $b = 3,410 \text{ \AA}$, $c = 8,425 \text{ \AA}$, $b = 100,22^\circ$, $z = 6$, *пр. гр. C2/m*; плотность — $10,16 \text{ г/см}^3$. Температура плавления Lu_2O_3 составляет 2450°C .

В серии образцов, отожженных при 2000 K, зафиксированы рефлексy только сопряженных фаз $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S-Lu}_2\text{O}_3$ (рис. 5.6.2, табл. 5.6.1). Значения параметров э. я. для каждого из исходных соединений $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2O_3 при их совместном нахождении в образцах различных химических составов в пределах ошибок измерений не изменяются.

При МСА образцов системы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S-Lu}_2\text{O}_3$ в явном виде выделены области образования первичных кристаллов фаз $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2O_3 , а также эвтектика, образующаяся между фазами. Кристаллы фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют светло-коричневую окраску, их усредненная микротвердость — $H = 675 \text{ HV}$. Первичные зерна фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ присутствуют в образцах, содержащих 68, 70, 75, 78 мол. % Lu_2O_3 . Первичные зерна фазы Lu_2O_3 имеют темно-коричневатый цвет,

присутствуют в образцах составов 82, 83, 85, 90 мол. % Lu_2O_3 либо в виде кристаллов прямоугольной формы, шириной 20 мкм, длиной до 90 мкм, либо сросшихся зерен овальной формы с линейными размерами 10-15 мкм. Усредненная микротвердость фазы Lu_2O_3 — $H = 750 \text{ HV}$. Эвтектика в образцах представлена либо чередующимися мелкодисперсными зернами фаз $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2O_3 в виде продолговатых червячков размерами 2-4×5-10 мкм, либо более крупными зернами овальной формы фаз $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2O_3 , размерами 10-15 мкм. Эвтектическим является состав 80 мол. % Lu_2O_3 или 0,6 $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S} \cdot 0,4 \text{ Lu}_2\text{O}_3$. Температура эвтектики, образующейся между фазами $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и Lu_2O_3 , определена методом ВПТА и составляет 2290 К.

5.7. Закономерности фазовых равновесий и физико-химических свойств фаз в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$)

Впервые от 1000 К до расплава и во всем интервале концентраций построены фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$), пять фазовых диаграмм из возможных пятнадцати для всего ряда РЗЭ, включая иттрий.

В системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ образуются оксисульфиды составов $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, Ln_2OS_2 (табл. 5.7.1)

Таблица 5.7.1

Образование оксисульфидных фаз в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$

Фазы	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	тетр. син. $I41/acd$					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$	гексагональная сингония $P3$														
Ln_2OS_2	-	-	-	-	моноклинная сингония $P2_1/c$										-

Фаза $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ существует в виде твердого раствора как в разрезе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, так и в системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_3\text{S}_4\text{-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. В ряду $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O-Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ термическая стабильность фазы существенно понижается. Фаза $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ получена только в процессе твердофазного отжига. Тенденция позволяет прогнозировать более широкие области твердого раствора и повышенную термическую стабильность фаз $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ для ПЗЭ начала ряда: La, Ce, Pr. Безансон также указывалось на образование непрерывного твердого раствора $\beta\text{-La}_2\text{S}_3\text{-La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ [2]. Для всех последующих ПЗЭ (Eu-Lu) фазы $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ не существует.

Соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ образуются для всего ряда ПЗЭ. На основе соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Lu}$) не обнаружено существование протяженных твердых растворов. Однофазными являются только образцы из области составов 66–68 мол. % Ln_2O_3 . В ряду соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ закономерно уменьшаются параметры э. я., ввиду уменьшения $r \text{Ln}^{3+}$, как результат $4f$ -сжатия. Уменьшение параметров э. я. коррелирует с возрастанием микротвердости соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Зависимость микротвердости от $r \text{Ln}^{3+}$ не является линейной (рис. 5.7.1).

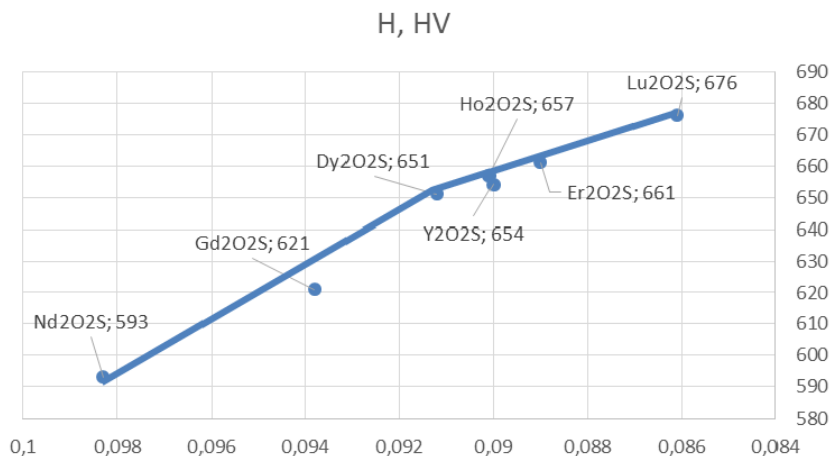


Рис. 5.7.1. Зависимость микротвердости соединений систем $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ от $r \text{Ln}^{3+}$

Соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ плавятся конгруэнтно, имеют явно выраженный максимум плавления. Температуры плавления соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, установленные методом ВПТА, в ряду La-Lu мало изменяются и по данным различных авторов находятся в интервале 2260-2395 К (1990-2100 °С). Интервал ошибок в методе ВПТА составляет $\pm 30\text{-}40$ К, что позволяет считать результаты различных авторов сопоставимыми. Близкие значения температур плавления соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ связаны с тенденциями изменения температур плавления компонентов систем соединений Ln_2S_3 и Ln_2O_3 .

Температуры плавления соединений Ln_2S_3 в ряду La-Lu понижаются ввиду уменьшения ионной составляющей химической связи. В ряду соединений Ln_2S_3 для элементов цериевой и иттриевой подгрупп проявляется внутренняя периодичность, а для элементов иттриевой подгруппы — тетрадный эффект (рис. 5.7.2) [29-31].

В ряду соединений Ln_2O_3 проявляется противоположно направленная зависимость — температуры плавления соединений Ln_2O_3 в ряду РЗЭ возрастают. В закономерности имеется тетрадный эффект (рис. 5.7.2).

В системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ температуры плавления соединений Ln_2S_3 понижаются, а температуры плавления соединений Ln_2O_3 повышаются. Ввиду проявления данных противоположно направленных зависимостей температуры плавления соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ мало изменяются.

Соединения Ln_2OS_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) получены по реакции прекурсора LnOCl с серой при 800 °С в запаянной танталовой ампуле в течение 7 дней.

При изучении фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) синтез образцов проводился из прекурсоров Ln_2S_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, Ln_2O_3 , при сплавлении которых соединения Ln_2OS_2 не были получены. Соединения Ln_2OS_2 не обнаружены также в процессе длительного (более 1000 ч) отжига образцов при 800 °С.

Только в системе $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при спекании прекурсоров Y_2S_3 и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ получено соединение Y_2OS_2 , которое плавится инконгруэнтно при 1775 К, по схеме: $\text{Y}_2\text{OS}_2 \leftrightarrow \text{Y}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ж}$.

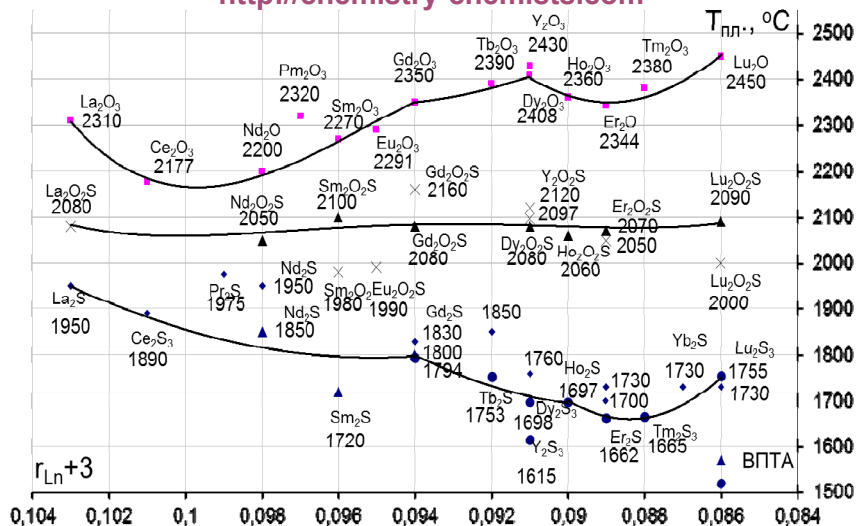


Рис. 5.7.2. Зависимости температур плавления соединений Ln_2S_3 , Ln_2O_2S , Ln_2O_3 от $r_{Ln^{3+}}$. Условные обозначения: ■ — температуры плавления Ln_2O_3 по данным [32]; ✕ — Ln_2O_2S [1]; ◆ — Ln_2S_3 [работы Васильевой, Соколова]; ▲ — Ln_2O_2S , Ln_2S_3 данные авторов, метод ВПТА; ● — Ln_2S_3 данные авторов, метод ДСК [24]

Соединение Y_2OS_2 образуется при кристаллизации расплава в области образования его первичных кристаллов, в интервале 0-14,5 мол. % Y_2S_3 .

Диаграммы состояния отражают стабильные фазовые равновесия. Исходя из положений ФХА, соединения Ln_2OS_2 следует предварительно рассматривать как неустойчивые. Не проведены исследования по термической стабильности соединений в процессе отжига, не определены температуры их плавления или твердофазного распада. Не составлены балансные уравнения инконгруэнтного плавления.

По количеству оксисульфидов, образующихся в системах Ln_2S_3 - Ln_2O_3 , следует выделить три основных типа фазовых диаграмм систем.

В системах для $Ln = La-Sm$ образуются два соединения $Ln_{10}S_{14}O$, Ln_2O_2S . В ряду соединений $Ln_{10}S_{14}O$ от La до Sm понижается термическая устойчивость соединений и для последующих РЗЭ (Eu-Lu) соединение не образуется.

Противоречивые данные имеются о фазовых равновесиях в системе $La_2S_3-La_2O_3$. В работе [7] сообщается об образовании в системе конгруэнтно плавящегося соединения La_2OS_2 , структурные данные для которого не приводятся. Актуально построение диаграммы состояния системы.

Фазовые диаграммы систем для $Ln = Gd, Dy, Er, Lu$ качественно подобны. В системах образуется только одно соединение Ln_2O_2S . Подобный тип фазовой диаграммы скорее всего будет присущ для всех РЗЭ иттриевой подгруппы. Экспериментально необходимо определить характер фазовых равновесий в системах $Ho_2S_3-Ho_2O_3$, $Er_2S_3-Er_2O_3$ в области составов 15-35 мол. % Ln_2O_3 на предмет возможности образования соединения Ln_2OS_2 .

В системе $Y_2S_3-Y_2O_3$ существуют два оксисульфида составов: Y_2OS_2 и Y_2O_2S . Соединение Y_2OS_2 плавится инконгруэнтно при 1775 ± 7 К.

В ряду систем $Ln_2S_3-Ln_2O_3$ ($Ln = Gd, Ho, Er, Lu$) не проявляется строго закономерного изменения координат инвариантных точек (табл. 5.7.2).

Таблица 5.7.2

**Координаты инвариантных точек в системах $Ln_2S_3-Ln_2O_3$
($Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Lu$)**

Система	Температуры, энthalпии плавления соединений Ln_2S_3		Состав, температура, энthalпия плавления эвтектик, образованных фазами Ln_2S_3 и Ln_2O_2S			Температура, вычисленная энthalпия плавления соединений Ln_2O_2S		Состав температура эвтектик, образованных фазами Ln_2O_2S и Ln_2O_3		Температура плавления соединений Ln_2O_3
	T, K	ΔH Дж/г	X мол. % Ln_2O_3	T, K	ΔH Дж/г	T, K	ΔH Дж/г	X мол. % Ln_2O_3	T, K	T, K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$Nd_2S_3-Nd_2O_3$	2120	-	23	1820	145	2320		82	2245	2470

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sm ₂ S ₃ - Sm ₂ O ₃	2070	-	20,5	1815	(130)	2370		80	2290	2540
Gd ₂ S ₃ - Gd ₂ O ₃	2067	137.2	20,5	1830	135	2350		81	2260	2620
Dy ₂ S ₃ - Dy ₂ O ₃	1971	135.4	20	1780	136	2350		81	2270	2680
Lu ₂ S ₃ - Lu ₂ O ₃	2028	120.2	21,5	1860	159	2395		80	(2170)	2720

Список литературы

1. Супоницкий, Ю. Л. Оксосульфиды редкоземельных элементов / Ю. Л. Супоницкий, Г. М. Кузьмичева, А. А. Елисеев // Успехи химии. — 1988. — Т. LVII, вып. 3. — С. 367-383.
2. Besancon, P. Teneur en Oxygene et formule exacte d'une famille de composés habituellement Appelés "variété β " ou "phase complexe" des sulfures des terres rares / P. Besancon // J. of Solid State Chem. — 1973. — V. 7. — P. 232-240.
3. Аносов, В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. А. Фиалков. — М.: Наука, 1976. — 503 с.
4. Ярембаш, Я. И. Халькогениды редкоземельных элементов / Я. И. Ярембаш, А. А. Елисеев. М.: Наука, 1975. — 260 с.
5. Urones-Garrote, E. Solid solutions Ln₁₀S_{14+x}O_{1-x} (Ln: Ce, Nd) as possible pigments / E. Urones-Garrote, A. Gomes-Herrero, A. R. Landa-Ganovas, F. Fernandez-Martinez, R. Barajas-Garcia, L. C. Otero-Diaz // Journal of Alloys and Compounds. — 2002. — № 344 — P. 199-202.
6. Васильева, И. Г. О β -модификации La₂S₃ / И. Г. Васильева, Б. А. Колесова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1986. — Т. 22, № 11. — С. 1786-1789.
7. Верховец, М. Н. Исследование диаграмм плавкости систем La₂S₃-La₂O₃, La₂S₃-LaF₃, La₂O₃-LaF₃: автореф. дис ... канд. хим. наук / М. Н. Верховец. — Новосибирск, 1973. — 18 с.

8. Кузьмичева, Г. М. Теоретический расчет областей гомогенности твердых растворов оксосульфидов редкоземельных элементов / Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, А. А. Елисеев // Журн. неорг. химии. — 1987. — Т. 32, № 3. — С. 741-745.
9. Елисеев, А. А. Рентгенографическое изучение активированных образцов оксосульфида лантана / А. А. Елисеев, В. А. Ефремов, Г. М. Кузьмичева, Е. М. Логинова, И. В. Перепелкин, Н. М. Пономарев // Журн. неорг. химии. — 1982. — Т. 27, № 6. — С. 2208-2215.
10. Бородуленко, Г. П. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов оксосульфида лантана, активированного неодимом / Г. П. Бородуленко, А. А. Елисеев, В. А. Ефремов, Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, Н. М. Пономарев // Кристаллография. — 1989. — Т. 34, вып. 2. — С. 487-490.
11. Кузьмичева, Г. М. Об обнаружении двух типов оптических центров в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Nd}$ / Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, Н. В. Поротников, Д. С. Холодный // Журн. неорг. химии. — 1985. — Т. 30, вып. 11. — С. 2981-2983.
12. Кузьмичева, Г. М. К вопросу о существовании кристаллохимических катионов $(\text{LnO})^+$ и $(\text{LnS})^+$ / Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, А. А. Елисеев // Журн. неорг. химии. — 1984. — Т. 29, № 10. — С. 2690-2692.
13. Бородуленко, Г. П. О дефектообразовании в оксосульфиде лантана / Г. П. Бородуленко, А. А. Елисеев, В. А. Ефремов, Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, Н. М. Пономарев // Журн. неорг. химии. — 1985. — Т. 30, № 9. — С. 2208-2215.
14. Бородуленко, Г. П. Механизм диффузии в оксосульфиде лантана / Г. П. Бородуленко, А. А. Елисеев, Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, Н. М. Пономарев // Журн. неорг. химии. — 1986. — Т. 31, вып. 3. — С. 567-570.
15. Бородуленко, Г. П. Изучение области гомогенности оксосульфида лантана / Г. П. Бородуленко, А. А. Елисеев, Г. М. Кузьмичева, И. В. Перепелкин, Н. М. Пономарев // Журн. неорг. химии. — 1984. — Т. 29, вып. 1. — С. 198-201.
16. Васильев, М. В. Сравнительный анализ некоторых уравнений для расчета кривых ликвидус в двойных системах эвтектического типа / М. В. Васильев // Журн. физ. химии. 1979. — Т. LIII, № 5. — С. 1138-1141.
17. Ганеев, А. А. Разработка методики расчета эвтектических концентраций и температур диаграмм состояния / А. А. Ганеев, А. Р. Халиков, Р. Р. Кабиров // Вестник УГАТУ. — 2008. — Т. 11, № 2. — С. 116-122.

18. Халиков, А. Р. Определение эвтектических концентраций бинарных и многокомпонентных систем / А. Р. Халиков // Сб. ст. IV Всерос. зимн. шк.-семинара аспирантов и молодых ученых. — Уфа: Диалог, 2009. — С. 390-393.
19. «Eutektos»: свид. о гос. регист. программы для ЭВМ № 2014610691 Российская Федерация / Ф. Н. Колов, П. О. Андреев, И. Г. Захарова, А. В. Елышев; правообладатель ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет» — заявка 18.10.13; регист. 16.02.14.
20. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ / О. В. Андреев, А. С. Высоких, В. Г. Ваулин // Журн. неорг. химии. — 2008. — Т. 53, № 8. — С. 1414-1418.
21. Золотова, Е. С. Синтез и рентгенографическое исследование твердых растворов $\beta\text{-(La, Ce)}_2\text{S}_3$, $(\text{La, Ce})_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Ca(La, Ce)}_2\text{S}_4$ / Е. С. Золотова, Е. И. Беляева, С. Ф. Солодовникова, В. В. Соколов // Журн. неорг. химии. — 2003. — Т. 48, № 3. — С. 404-406.
22. Андреев П. О. Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy}$) / П. О. Андреев, П. П. Федоров // Журн. неорг. химии. — 2013. — Т. 58, № 6. — С. 1188-1193.
23. Mikami, M. Electronic structure of rare-earth sesquioxides and oxysulfides / M. Mikami, S. Nakamura // Journal of Alloys and Compounds. — 2006. — V. 408-412. — P. 687-692.
24. Елышев, А. В. Энтальпии плавления соединений Dy_2S_3 , Y_2S_3 , Lu_2S_3 / А. В. Елышев, Ю. Г. Денисенко, П. О. Андреев, А. А. Полковников // Вестник Тюменского государственного университета. — 2014. — № 5. — С. 122-132.
25. Vali, R. Electronic, dynamical, and dielectric properties of lanthanum oxysulfide / R. Vali // Computational Materials Science. — In Press, Corrected Proof, Available online 14 October 2005.
26. Ковенский, И. М. Фазовая диаграмма системы $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$, энтальпии фазовых превращений / И. М. Ковенский, П. О. Андреев, А. В. Елышев, А. А. Полковников // Вестник Тюменского государственного университета. — 2014. — № 5. — С. 133-144.
27. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{Lu-Lu}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков, Г. М. Кузьмичева, С. С. Секерин // Журн. неорг. химии. — 1999. — Т. 44, № 6. — С. 1024-1027.
28. Андреев, О. В. Система $\text{Lu-Lu}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков // Неорган. материалы. — 1991. — Т. 27, № 12. — С. 2511-2515.

29. Треславский, С. Г. Закономерности изменения двойных диаграмм состояния РЗЭ с халькогенами и кислородом / С. Г. Треславский // Неорган. материалы. — 1984. — Т. 20, № 8. — С. 1354-1357.
30. Треславский, С. Г. Периодичность в ряду РЗЭ и строение диаграмм состояния систем из их оксидов / С. Г. Треславский // Неорган. материалы. — 1984. — Т. 20, № 3. — С. 440-445.
31. Джуринский, Б. Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов / Б. Ф. Джуринский // Журн. неорг. химии. — 1980. — Т. 25, № 1. — С. 79-86.
32. Coutures, J. P. Melting temperatures of refractory oxides: part I. Lanthanoid sesquioxides / J. P. Coutures, M. H. Rand // International union of pure and applied chemistry. — 1989. — V. 61, № 8. — Pp. 1461-1482.
33. Федоров, П. П. Определение продолжительности отжигов при изучении фазовых равновесий в твердом состоянии бинарных систем / П. П. Федоров // Журн. неорг. химии. — 1992. — Т. 37, вып. 8. — С. 1891-1894.
34. Федоров, П. П. Об одном правиле физико-химического анализа / П. П. Федоров, П. И. Федоров // Журн. неорг. химии. — 1995. — Т. 40, № 3. — С. 504-506.
35. Mikami, M., Shinichiro Nakamura, S., Minora Itoh, M., Nakajima, K. and Shishido, T. Lattice dynamics and optical properties of yttrium oxysulfide // Journal of Luminescence. — 2003. — V. 102-103. — P. 7-12.
36. Llanos, J. Synthesis, physical and optical properties, and electronic structure of the rare-earth oxysulfides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$) / J. Llanos, V. Sanchez, C. Mujica A. Buljan // Materials Research Bulletin. — 2002. — V. 37, Issue 14. — P. 2285-2291.
37. Raukas, M. Electronic structure and associated properties of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{+}$ / M. Raukas, K. C. Mishra, C. Peters, P. C. Schmidt, K. H. Johnson, J. Choi, U. Happek // Journal of Luminescence. — 2000. — V. 87-89. — P. 980-982.



АНДРЕЕВ Олег Валерьевич

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Тюменского государственного университета.

Под руководством О. В. Андреева подготовлены 27 кандидатских диссертаций. Научный консультант докторской диссертации. Имеет более 550 публикаций. В журналах базы данных Web of Science представлена 81 статья.

Член диссертационных советов.

Основные научные направления исследований: физико-химический анализ природных и технических систем; состав, структура и свойства новых химических соединений, термоэлектрических материалов; соединения редкоземельных элементов; наукоемкие материалы; теоретические изыскания и компьютерное моделирование.

За крупный вклад в развитие физико-химического анализа награжден памятной медалью «Академик Николай Семенович Курнаков» Института общей и неорганической химии РАН. Награжден почетным нагрудным знаком Тюменской областной Думы, Почетной грамотой Министерства образования и науки Российской Федерации.

Ученик В. Г. Бамбурова.

Oleg V. Andreyev

Ph.D. in Chemistry, Professor, Chair of the Department of Inorganic and Physical Chemistry in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Tyumen State University". O.V. Andreyev is a scientific adviser of 25 Ph. D. (candidate) theses and 1 doctoral thesis. Doctor Andreyev is the author of more than 550 publications. More than 81 articles are published in the scientific jour-

nals of the Web of Science base. O.V. Andreyev is a member of two Dissertation Councils.

Doctor Andreyev is a chief of the government grants of Ministry of Education and Science, Russian Fund of Federal Property, Russian Universities, governor of Tyumen region, Federal Targeted Program, the State Assignment Rendering of Services (State research task), Engineering Center.

General scientific research directions are Physico-Chemical Analysis of Natural and Technical Systems; Composition, Structure and Properties of New Chemical Compounds and Thermoelectric Materials; Rare-Earth Compounds; Science-Based Materials; Phase Diagrams and Computer Modelling.

Doctor Andreyev was awarded by service medal "Academician Nikolay Semenovich Kurnakov" of the Institute of General and Inorganic Chemistry RAS for the scientific contribution to the development of Physico-Chemical Analysis, as well as commendation of Ministry of Education. He is a disciple of V.G. Bamburov.



ДЕНИСЕНКО Юрий Григорьевич

Инженер кафедры неорганической и физической химии Института химии Тюменского государственного университета. Руководитель студенческой научной лаборатории «Неорганический синтез». Выпускник ТЮмГУ.

Научную работу на кафедре неорганической и физической химии выполняет с 2010 г. Имеет 26 публикаций, из которых 2 статьи в журналах базы данных Web of Science и 4 статьи в РИНЦ.

Область научных интересов: химия элементов; избранные вопросы химии редкоземельных элементов: кристаллохимия соединений редкоземельных элементов с комплексными анионами, химия редкоземельных элементов с переменной валентностью.

Является призером (III место, 2011 г.) и победителем (I место, 2014 и 2015 гг.) Регионального конкурса студенческих научных работ. Победитель XXV Менделеевского конкурса студентов-химиков. Победитель программы «УМНИК» (2013 г.). Присуждено

почетное звание «Гордость Университета» в номинации «Научная деятельность» (2016 г.).

Yuriy G. Denisenko

Engineer of the Department of Inorganic and Physical Chemistry of Chemistry Institute in Tyumen State University. Head of student science laboratory named "Inorganic Synthesis". TSU graduate. He carry out scientific researches in Department of Inorganic and Physical Chemistry since 2010. Yu.G. Denisenko is the author of 26 scientific articles, with 2 of them published in the scientific journals of the Web of Science base, and 4 represented in Russian Science Citation Index.

Yu.G. Denisenko have the field of scientific interests in chemistry of elements and selected topics of rare earth elements chemistry such as crystal chemistry of rare earth elements with complex anions and chemistry of rare earth elements with variable valence.

He was a prizewinner (III place, 2011) and a winner (I places, 2014, 2015) of Regional competition of student scientific researches. Yu.G. Denisenko is a winner of XXV Mendeleev competition of chemist-students (2015). He is a winner of program Participant of youth scientific innovative competition (2013). Yu.G. Denisenko was awarded by honorary degree "Pride of the University" in category "Scientific activities" (2016).



ОССЕНИ Семью Айеле

Ph.D, научный сотрудник кафедры неорганической и физической химии Тюменского государственного университета. Автор 4 статей в журналах базы данных Web of Science с высоким IF и 1 патента. В 2007 г. получил степень магистра фундаментальной химии в университете Эль-Манар (Тунис). В 2012 г. получил степень Ph.D. в области материаловедения и инженерии (Тулуза, Франция).

Область научных интересов: неорганическая химия, химия материалов, наноматериалы, химическое модифицирование поверхности, природные неорганические материалы.

Выполнял научные исследования в лабораториях Неорганических материалов и Физической химии поверхности (Сан-Паулу, Бразилия), Химии и биологии металлов (Гренобль, Франция).

Sèmiyou Ayélé Osseni

Is a Associate Researcher of the department of inorganic and physical chemistry. He is an author of 4 articles with high IF published in the scientific journals of the Web of Science base and 1 patent. He take's a master's degree in fundamental chemistry in Tunis El Manar University in 2007. Sèmiyou Ayélé Osseni earn Ph.D. in such field as material science and engineering (Toulouse, France, 2012).

Field of scientific interests: inorganic chemistry, chemistry of materials, nanomaterials, chemical modification of the surface, natural inorganic materials.

He carry out scientific researches in laboratory of inorganic materials and physical chemistry of surface (São Paulo, Brazil) and in laboratory of chemistry and biology of metals (Grenoble, France).



БАМБУРОВ Виталий Григорьевич

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Института химии твердого тела Уральского отделения РАН. Автор и соавтор 9 монографий, более 400 научных работ, 53 авторских свидетельств и патентов. Подготовил 18 кандидатов и 4 доктора наук.

Основные научные направления исследований под его руководством: взаимодиффузия в гетерогенных системах; теория и практика ионно-протонного приповерхностного модифицирования и связанная с ней возможность упрочнения материалов и изделий, синтез и исследование сложно-оксидных, фторидных и халькогенидных соединений $3d$ - и $4f$ -переходных элементов. На основании научных достижений в области функционального материаловедения получен ряд важных в прикладном отношении результатов, отмеченных грамотами и поощрениями.

В 1996-2003 гг. возглавлял Институт химии твердого тела УрО РАН. В настоящее время главный научный сотрудник ИХТТ,

является членом трех научных советов по защита диссертаций, участвует в системе подготовки инженерных и педагогических кадров в Уральском федеральном университете им. Б. Н. Ельцина. За достигнутые успехи в области науки и образования, многолетнюю плодотворную работу и большой вклад в укрепление дружбы и научного сотрудничества между учеными разных стран награжден орденом Дружбы.

Vitaliy G. Bamburov

V.G. Bamburov is a corresponding member of RAS, Ph.D. in Chemistry, Professor of the Institute of Chemistry of Solids of the UB RAS. Pr. Bamburov is a scientific adviser of the Department of Inorganic and Physical Chemistry at Tyumen State University. He is both the author and coauthor of 9 monographs, more than 400 scientific papers, 53 author's certificates and patents. Pr. Bamburov trained and advised 18 Candidates of Science (PhD) and 4 DSc.

General scientific research directions under his tenure are the following:

Interdiffusion in Heterogeneous Systems; Theory and Practice of the Ionic-Protic Subsurface Inoculation and Possibilities of the Materials and Products Age-Hardening; Synthesis and Investigation of the Complex-Oxide, Fluoride and Chalcogenide Compounds of the 3d- and 4th-Transition Elements. By virtue of the scientific achievements in the field of functional materials chemistry a variety of results, being of practical significance, were awarded by diplomas and incentives.

Doctor Bamburov headed the Institute of Chemistry of Solids of the UD RAS in 1996-2003. At present Pr. Bamburov is the Chief Scientific Officer in the Institute of Chemistry of Solids, a member of three Dissertation Councils. He participates in the system of the engineering and pedagogical staff training in the Ural Federal University n.a. B. N. Eltsin.

For good achievements in science and education, long service, great contribution to strengthening of scientific collaboration and friendly ties between the scientists of various countries V.G. Bamburov was awarded by Order of People's Friendship.



САЛЬНИКОВА Елена Ивановна

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии Института химии Тюменского государственного университета.

В 1979 г. окончила химический факультет ТюмГУ. В 2012 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему «Кинетика фазовых превращений $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Er, Y}$), $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{-H}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$)» (научный руко-

водитель О. В. Андреев).

Имеет 55 научных публикаций, в т. ч. 8 статей в журналах базы Web of Science, 12 — в журналах базы РИНЦ, является автором патента «Способ получения порошков соединений диоксосульфидов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и твердых растворов на их основе $\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S-Ln}''_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln, Ln}', \text{Ln}'' = \text{Gd-Lu, Y}$)».

Научный руководитель работ — победителей и призеров на региональных конкурсах студенческих научных работ (I место, 2010 г.; III место, 2011 г.; I место, 2015 г.) и конкурсов на лучшую квалификационную работу (I место, 2011 и 2015 гг.).

Elena I. Salnikova

Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic and Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Tyumen State University.

In 1979 she graduated the Faculty of Chemistry, TSU. In 2012 she defended her thesis "The kinetics of phase transformations $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Er, Y}$), $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{-H}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) (scientific director O.V. Andreev). She has 55 scientific publications, including 8 articles in the database Web of Science journals, 12 articles in journals RISC base, she is the author of the patent "Method of obtaining powders dioxosulfides compounds of rare earth elements $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ and solid solutions based on them $\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S-Ln}''_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln, Ln}', \text{Ln}'' = \text{Gd-Lu, Y}$)".

Read courses: "General and Inorganic Chemistry" (1 course of Institute of Biology, Institute of Earth Sciences), "Heterogeneous chemical

reactions", "Physical-Chemical Processes in Ecosystems" (4 courses) for students preparing directions 04.03.01 "Chemistry".

She is a adviser of works — winners of the regional competition of student researches (1st place in 2010, 3rd in 2011, 1st place in 2015), and contests for the best qualifying work (1 place in 2011 and 2015).



ХРИТОХИН Николай Александрович

Кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии Института химии Тюменского государственного университета.

В 1975 г. окончил химический факультет МГУ. Там же, по окончании аспирантуры в 1979 г., защитил кандидатскую диссертацию на тему «Физико-химическое исследование компонентов в волокнистых углеалюминиевых композитах».

В журналах базы данных Web of Science представлены 10 статей, в РИНЦ — 31 статья.

Руководитель гранта Министерства образования и науки РФ, единый заказ-наряд, тема 75-02, 2004 г. «Разработка метода прогнозирования фазообразования и фазовых превращений в квазибинарных системах на основе анализа отклонений растворов от идеальности».

Области проводимых научных исследований: физика и химия твердого тела, термодинамическое описание физико-химических свойств в многокомпонентных системах, неорганический синтез, кинетика фазообразования в топохимических системах, кинетика и термодинамика разложения сульфатов переходных элементов, классификация ионных структур, структурная неорганическая химия, термодинамика сорбционных процессов, химия окружающей среды.

Nikolay A. Khritokhin

Ph.D., Professor of the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Institute of Chemistry of TSU.

In 1975 he graduated from the Faculty of Chemistry, Moscow State University. There at the end of post-graduate master's thesis on the sub-

ject in 1979: "Physics-chemistry study of the interaction of components in carbon-aluminum fiber composites". In journals Web of Science database is represented by 10 articles, 31 articles in the RISC.

Head of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, a single purchase order, the topic 75-02, 2004. "Development of a method of forecasting the phase formation and phase transitions in quasi-binary systems based on the analysis of solutions of deviations from the ideal."

Research interests: physics and chemistry of solid state, the thermodynamic description of the physical and chemical properties of multi-component systems, inorganic synthesis, kinetics of phase formation in topochemical systems, kinetics and thermodynamics of decomposition of the transition elements of sulfates, the classification of ionic structures, structural inorganic chemistry, thermodynamics of sorption processes, environmental chemistry.

The basic read courses: "General Chemistry", "Inorganic Chemistry", "Crystal Chemistry", "Structural Inorganic Chemistry", "Thermodynamic analysis", "Methods of Mathematical Statistics in Chemistry".



АНДРЕЕВ Петр Олегович

Старший преподаватель кафедры механики многофазных систем Тюменского государственного университета. Очно окончил математический и экономический факультеты ТюмГУ.

Имеет 10 статей в журналах базы данных Web of Science.

Область научных интересов: фазовые равновесия в солевых тугоплавких системах, компьютерное математическое моделирование фазовых диаграмм, синтез соединений и материалов с заданными свойствами.

Peter O. Andreev

Andreev P. O. is a senior professor of the department of mechanical science and multiphase system in TSU. He had intramural graduate of mathematical and economic faculties of TSU. He is an author of 10 articles published in the scientific journals of the Web of Science base.

Field of scientific interests: phase equilibria in saline refractory systems, computer and mathematic simulation of phase diagrams, synthesis of compounds and materials with prescribed properties.



ПОЛКОВНИКОВ Алексей Александрович

Аспирант кафедры неорганической и физической химии Тюменского государственного университета.

Выпускник ТЮмГУ. Окончил бакалавриат в 2013 г., магистратуру — в 2015 г.

Имеет 9 публикаций, из которых 2 статьи в журналах базы данных Web of Science и 3 статьи в РИНЦ.

Победитель программы «УМНИК» (2015 г.) в направлении «Современные материалы и технологии их создания».

Aleksei A. Polkovnikov

Doctoral student of the department of inorganic and physical chemistry of the Tyumen State University. Graduate from TSU. He was trained at the bachelor in 2013, awarded a Master's degree for chemistry in 2015.

He have 9 publication, 2 articles are published in the scientific journal of the Web of Science base, 3 articles are represented in Russian Science Citation Index.

Medalist of regional program "Member of the Youth Research and Innovation Competition" (2015) in referral "Modern materials and technologies of their creation".

Научное издание

СУЛЬФАТЫ И ОКСИСУЛЬФИДЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Монография

Редактор

Ю. Ф. Евстигнеева

Компьютерная верстка

С. Ф. Обрядова

Компьютерный дизайн
обложки

Е. Г. Шмакова

Печать электрографическая

А. В. Баширов

Печать офсетная

В. В. Торопов, С. Г. Наумов



Подписано в печать 19.06.2017. Тираж 550 экз.
Объем 16,74 усл. п. л. Формат 60×84/16. Заказ 430.

Издательство Тюменского государственного университета
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10
Тел./факс: (3452) 59-74-68, 59-74-81
E-mail: izdatelstvo@utmn.ru