



# Исследовательский проект: Гидридное восстановление поливалентных ионов лантаноидов в оксидных системах

Подготовила: Савина Виктория, СУНЦ МГУ, 11И класс

Научный руководитель: Бузанов Г.А., к.х.н., с.н.с.,  
Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров

Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН,

Координатор проекта: Морозова Н. И.



# Положение лантаноидов в периодической системе Менделеева

Группа→ ↓Период	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br		36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I		54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At		86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts		118 Og

Лантаноиды

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Актиноиды

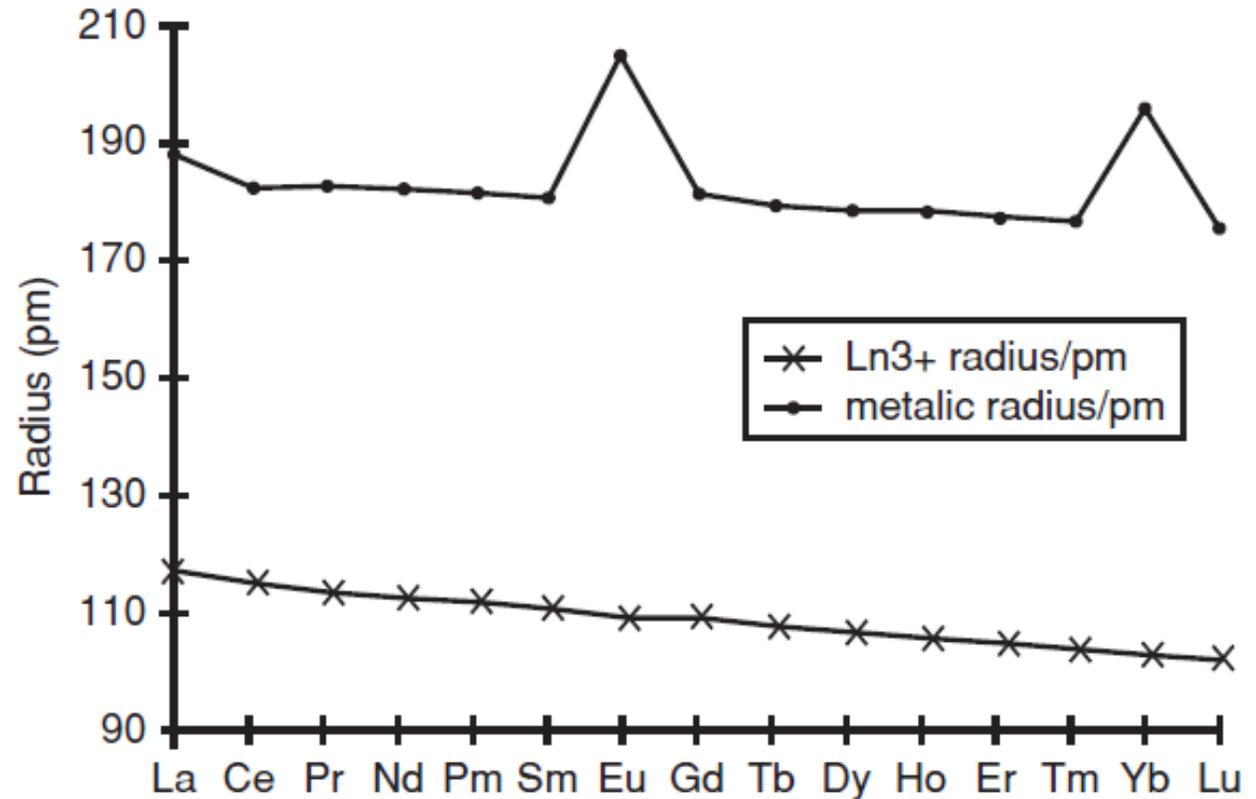
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

# Электронная конфигурация и радиусы атомов и ионов $Ln^{x+}$

	АТОМ	$Ln^{3+}$	$Ln^{4+}$	$Ln^{2+}$
<b>La</b>	$[Xe]5d^16s^2$	$[Xe]$		
<b>Ce</b>	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	$[Xe]$	
<b>Pr</b>	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$	
<b>Nd</b>	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^4$
<b>Pm</b>	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$		
<b>Sm</b>	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$		$[Xe]4f^6$
<b>Eu</b>	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$		$[Xe]4f^7$
<b>Gd</b>	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$		
<b>Tb</b>	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^7$	
<b>Dy</b>	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^{10}$
<b>Ho</b>	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$		
<b>Er</b>	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$		
<b>Tm</b>	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$		$[Xe]4f^{13}$
<b>Yb</b>	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$		$[Xe]4f^{14}$

# Зависимость радиуса атома от атомного номера лантаноида

	Атом	$Ln^{3+}$
<b>La</b>	187,7	103,2
<b>Ce</b>	182,5	101,0
<b>Pr</b>	182,8	99,0
<b>Nd</b>	182,1	98,3
<b>Pm</b>	181,0	97,0
<b>Sm</b>	180,2	95,8
<b>Eu</b>	204,2	94,7
<b>Gd</b>	180,2	93,8
<b>Tb</b>	178,2	92,3
<b>Dy</b>	177,3	91,2
<b>Ho</b>	176,6	90,1
<b>Er</b>	175,7	89,0
<b>Tm</b>	174,6	88,0
<b>Yb</b>	194,0	86,8



\* *Lanthanide and Actinide Chemistry*, S. Cotton. John Wiley & Sons, Ltd. 2006. p. 14

# Цели и задачи исследования

**Цель:** разработка методики получения однофазных образцов тройных фаз типа  $\text{LiLnO}_2$  (= La-Lu) на примере Eu для последующего гидридного восстановления до низковалентного состояния Eu.

*В традиционных методиках получения твёрдых соединений  $\text{Eu}^{2+}$  в качестве прекурсора европия используется  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , который обладает очень устойчивой кристаллической решеткой. Это приводит к необходимости использования жестких условий. Использование менее стойких соединений может облегчить реализацию препаративных методик. Это определяет актуальность данного исследования.*

## Конкретные задачи работы:

- Разработка и апробация методики синтеза с использованием механохимической активации смеси прекурсоров
- Изучение превращений, происходящих в смеси реагентов, при отжиге в широком диапазоне температур (700-1000 °C)
- Определение фаз, присутствующих в равновесии в исследуемом диапазоне температур
- Оптимизация препаративной методики на основе полученных данных
- Гидридное восстановление однофазных образцов  $\text{LiEuO}_2$  и изучение протекающих при этом превращений

# Применение LiLnO<sub>2</sub>

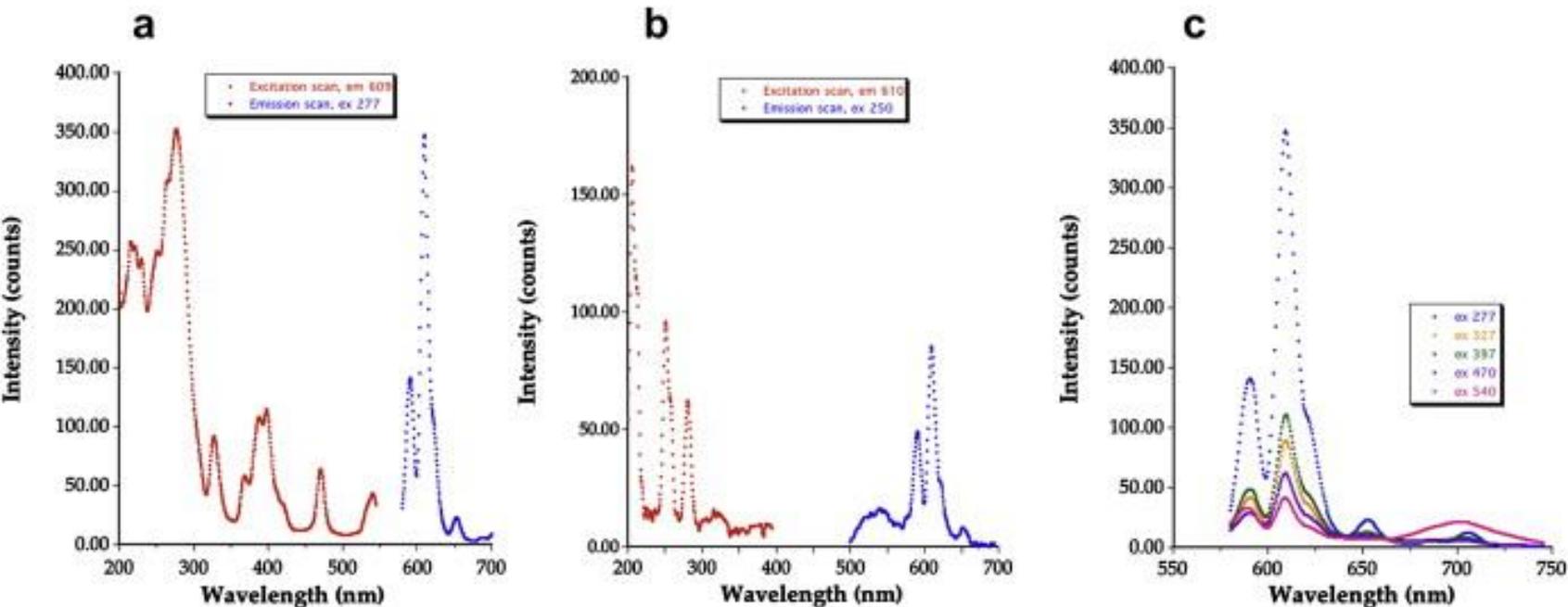


Рис.: а) спектры возбуждения и испускания LiEuO<sub>2</sub>. б) спектры возбуждения и испускания LiGdO<sub>2</sub>. в) спектры излучения LiEuO<sub>2</sub> в зависимости от длины волны возбуждения.

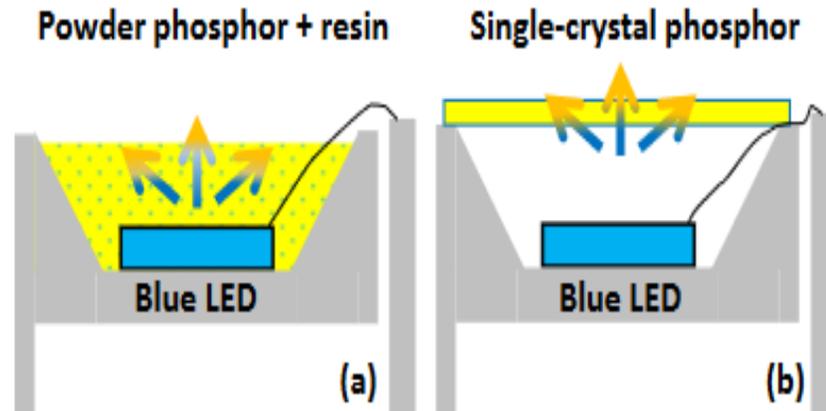
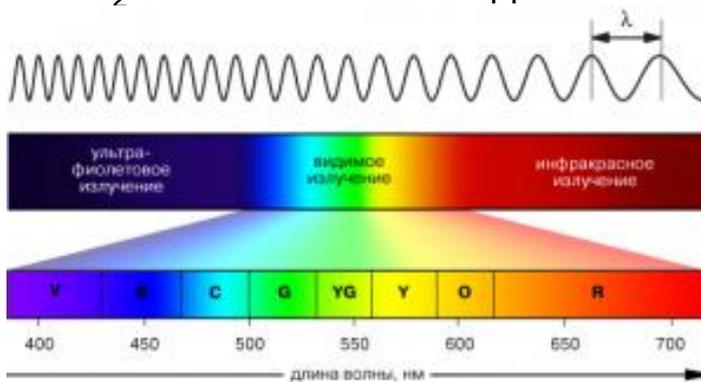
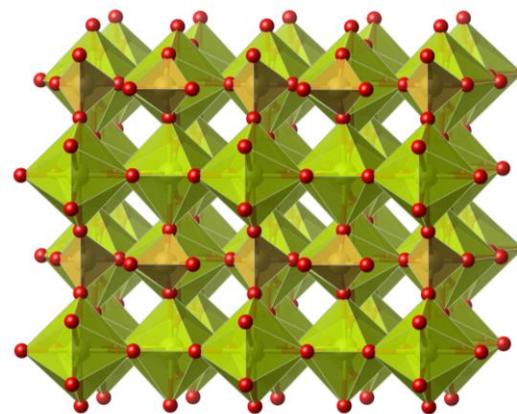
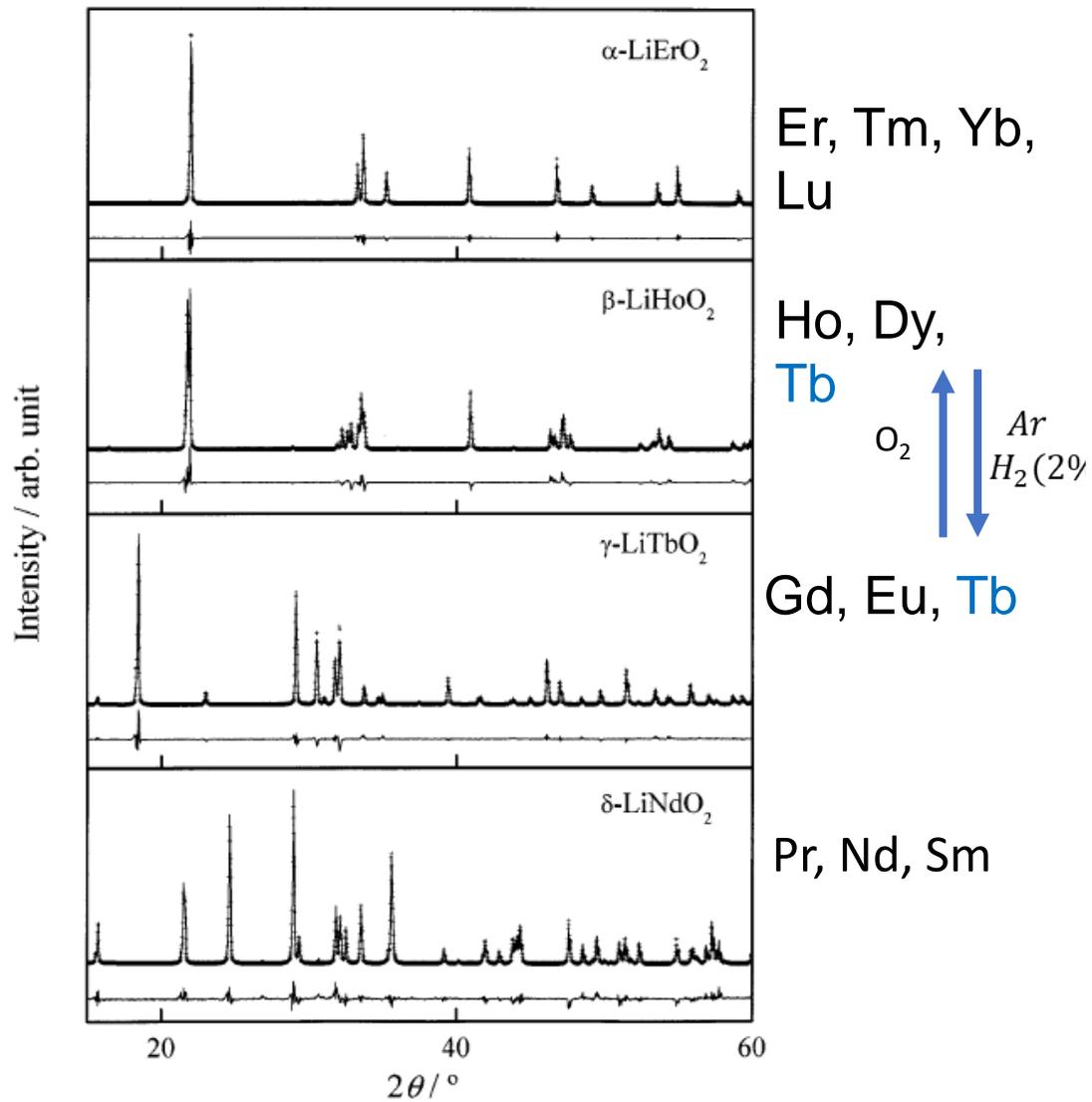


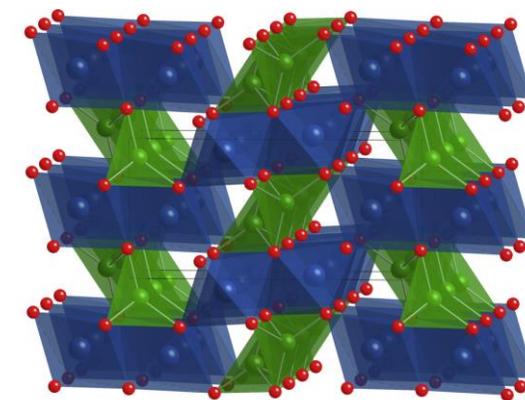
Схема устройства светодиода с композитным светотрансформирующим составом (слева) и монокристаллической вставкой (слева).



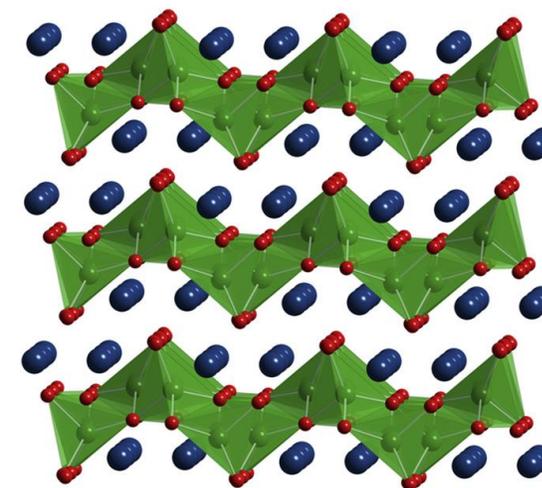
# Полиморфизм в ряду $\text{LiLnO}_2$



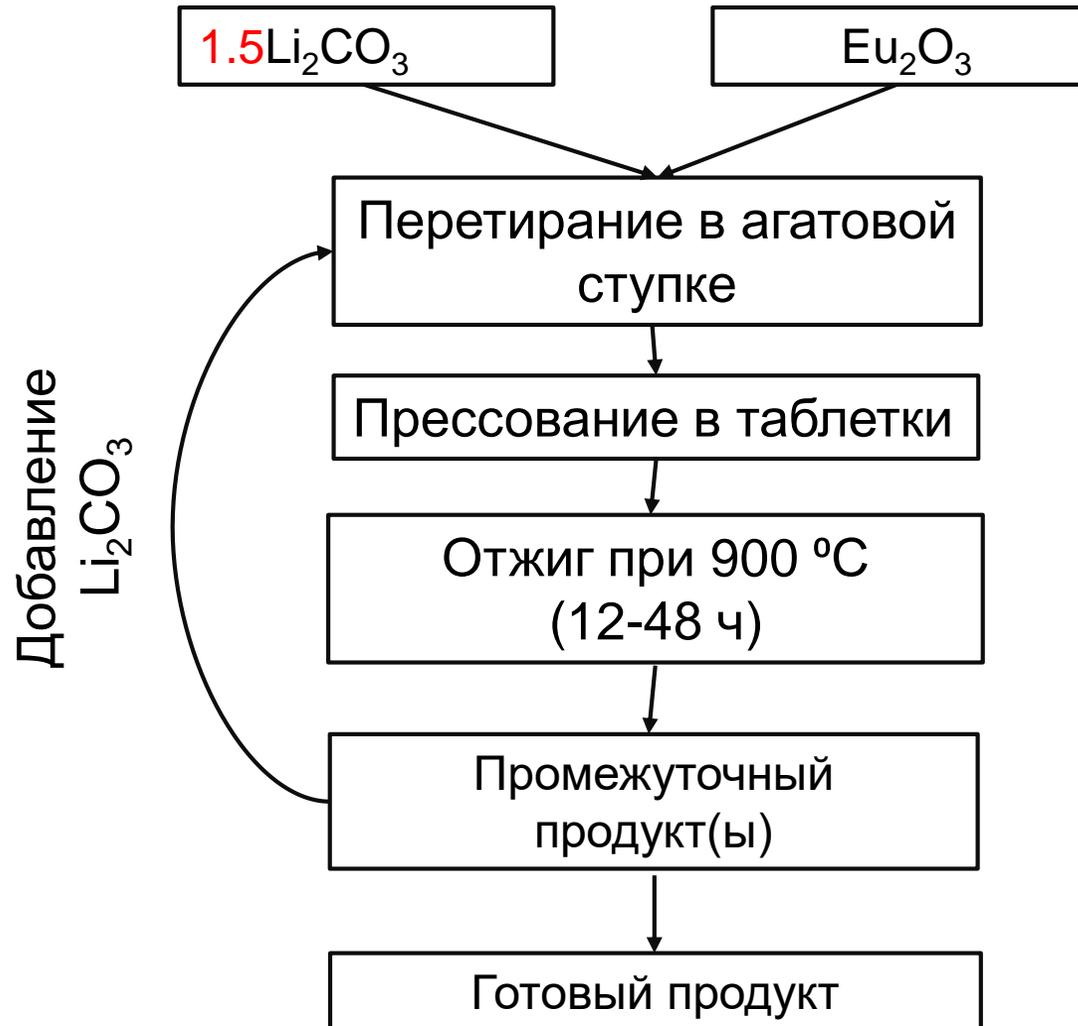
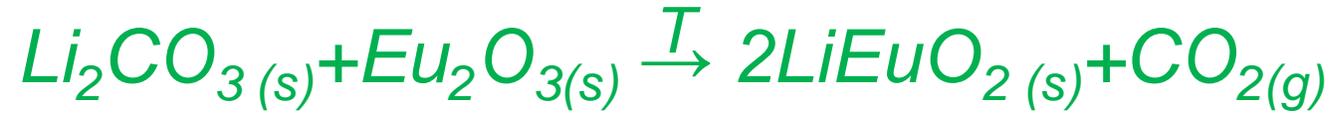
$\alpha\text{-тип}$



$\beta, \delta\text{-тип}$



# Предложенный синтез $\text{LiEuO}_2$



Таблеточный пресс



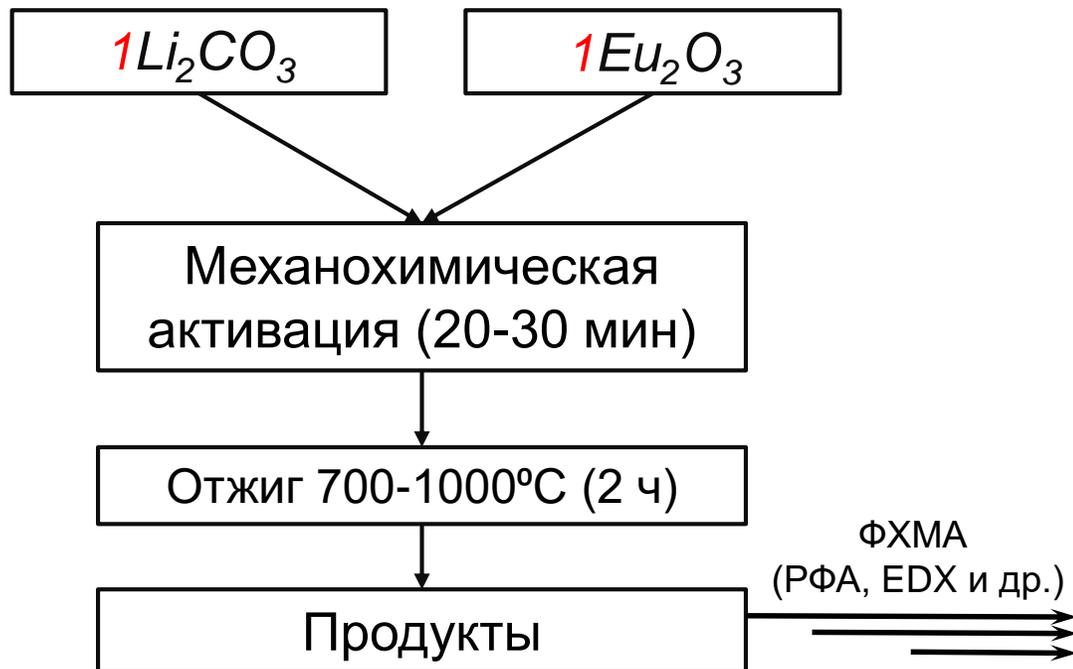
Пресс-форма

## Недостатки:

- Высокие время- и энергозатраты
- Неточное соотношение прекурсоров
- Невозможность масштабировать синтез

Hashimoto, Y., Wakeshima, M., Matsuhira et al. 2002. Structures and Magnetic Properties of Ternary Lithium Oxides  $\text{LiRO}_2$  ( $R = \text{Rare Earths}$ ). *Chemistry of Materials*, 14(8), 3245–3251. doi:10.1021/cm010728u

# Предложенный метод синтеза



## Преимущества предлагаемого подхода:

- сокращение время- и энергозатрат
- Возможность масштабировать
- Увеличение автоматизации процесса

# Техника эксперимента: прекурсоры

## Прекурсоры:

- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (особой чистоты), предварительно прокален при  $400\text{ }^\circ\text{C}$
- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,98%), предварительно прокален при  $900\text{ }^\circ\text{C}$

## Реакционные сосуды:

- Алундовые тигли ( $V = 5, 10\text{ мл}$ )



*Аналитические весы Sartorius*



*Муфельная печь НАКАЛ 12,5/10*

# Техника эксперимента: механохимическая активация



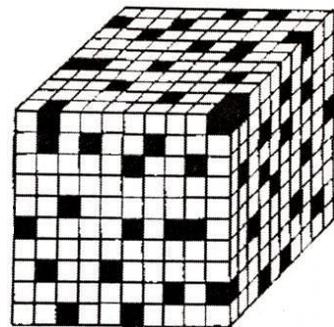
*Вибрационная шаровая мельница Retsch MM400*



*Нерж. сталь*

*Размольные стаканы и шары*

**Упрощенная  
модель частицы  
механокompозита**

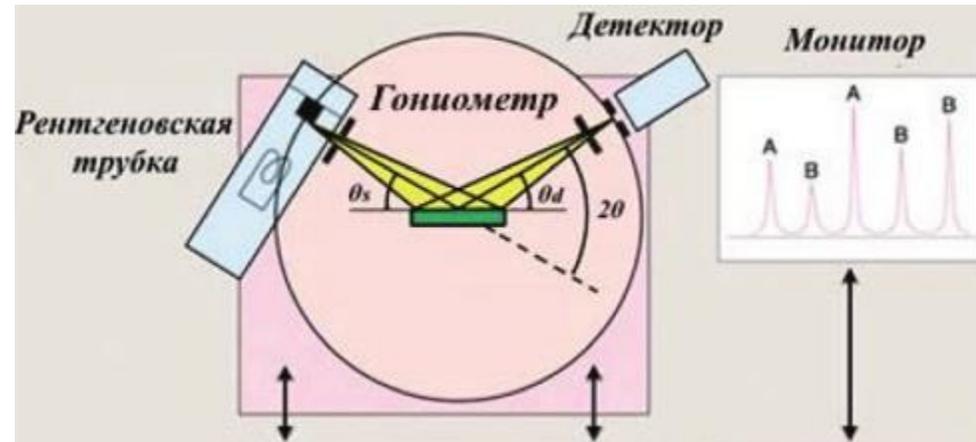


*Активированные домены фаз прекурсоров*

# Техника эксперимента: рентгенофазовый анализ



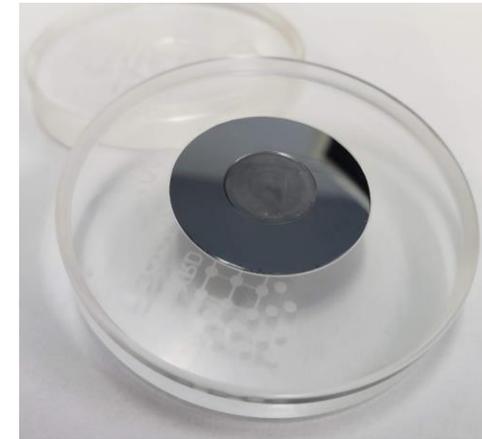
Рентгеновский дифрактометр  
Bruker D8 ADVANCE (Cu-излучение)



Принципиальная схема дифрактометра

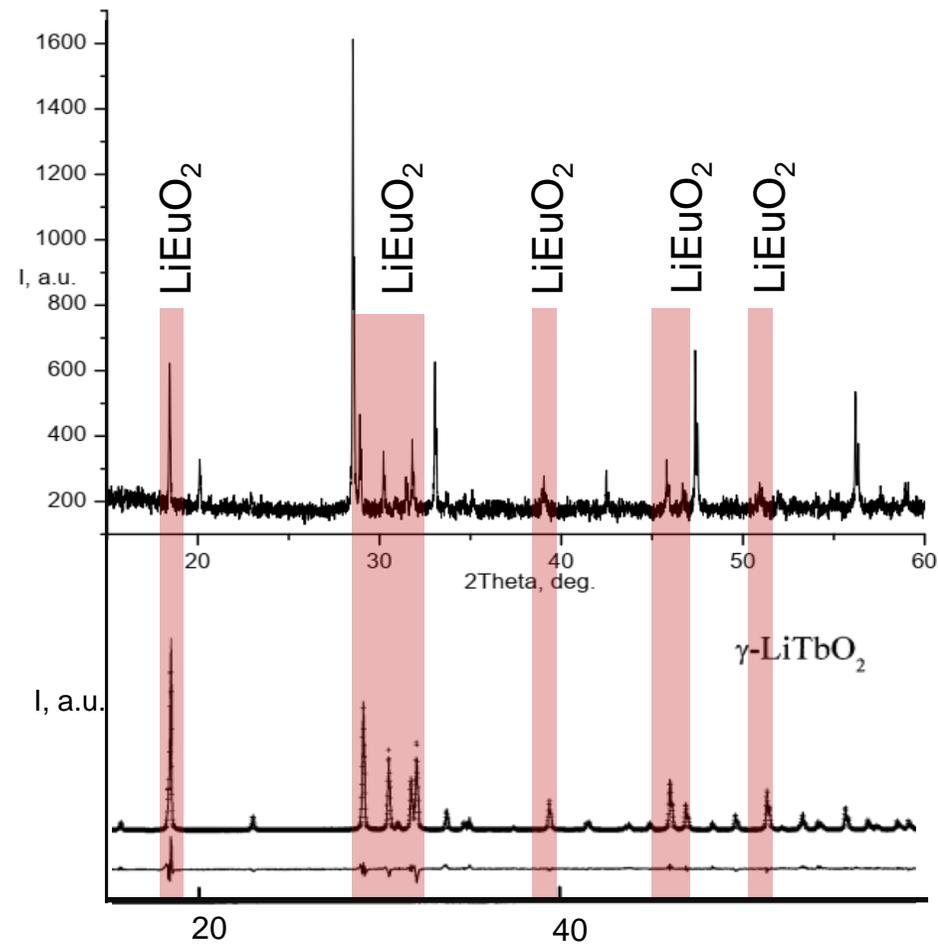
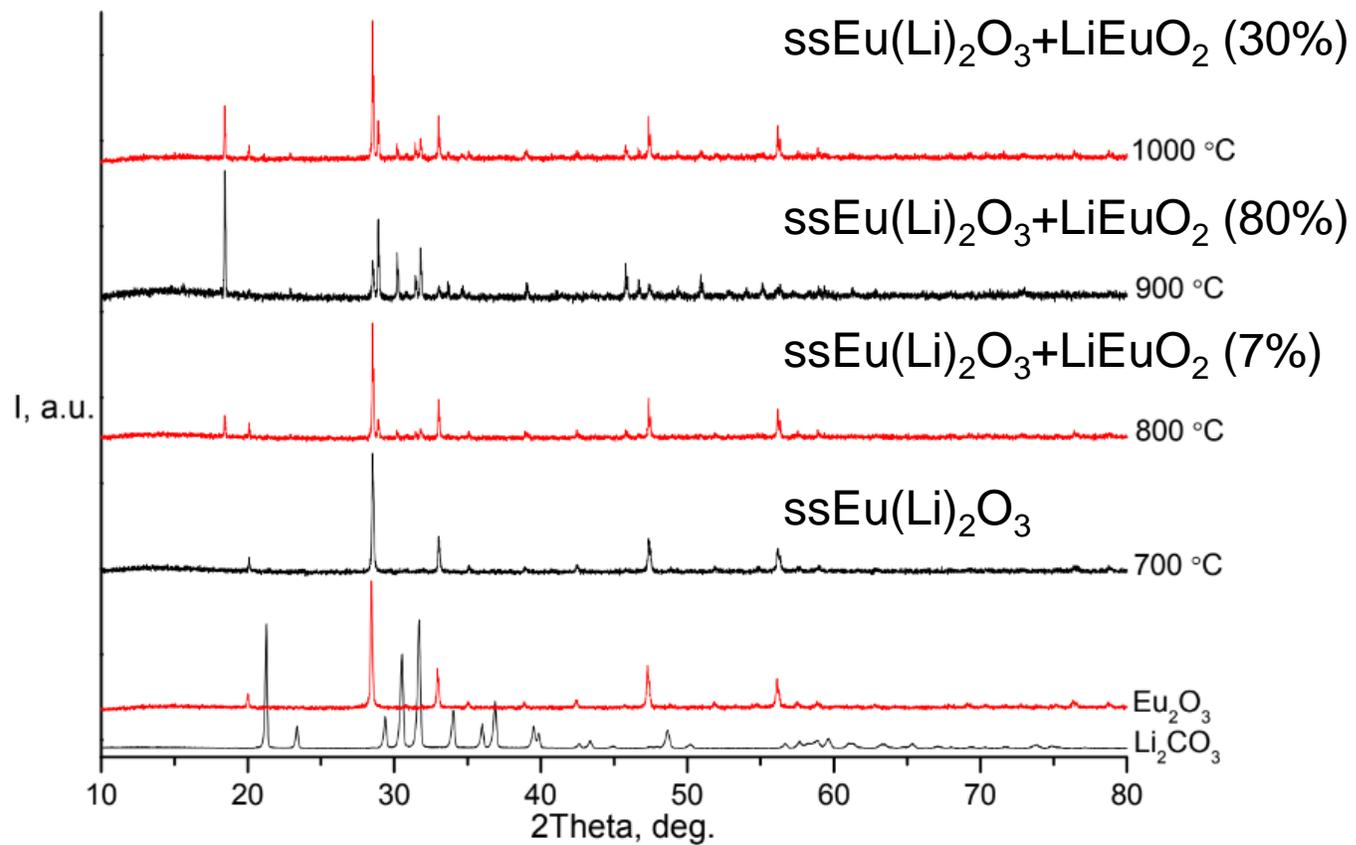


Агатовая ступка  
для пробоподготовки



Кювета для  
дифрактометрии

# Полученные результаты



## Выводы

- При подготовке механокомпозитов прекурсоров к отжигу оптимальными параметрами МХА является обработка в течении 30 мин при 30 Гц и отношении массы шаров к массе смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на уровне 20-25 : 1
- При отжиге смеси прекурсоров ( $\text{Li} : \text{Eu} = 1 : 1$ ) ниже  $800\text{ }^\circ\text{C}$  фазовый состав представлен твердым раствором  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{Eu}_2\text{O}_3$   
В данных условиях растворимость  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  можно оценить в 50 мол. %. Это было обнаружено впервые.
- Синтез  $\text{LiEuO}_2$  начинается при  $T \geq 800\text{ }^\circ\text{C}$  и наиболее полно протекает при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  основной фазой, присутствующей в равновесии является  $\text{ss}(\text{Li})_2\text{O}_3$ . Это явление было обнаружено впервые

Возможные причины:

- распад  $\text{LiEuO}_2$
- сублимация  $\text{Li}_2\text{O}$  (уход из зоны реакции)
- ретроградная растворимость  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

## План дальнейшей работы

- Получить однофазовый образец по предложенной методикой
- Восстановить полученный образец

# Литература

- *Hashimoto, Y., Wakeshima, M., Matsuhira et al. 2002. Structures and Magnetic Properties of Ternary Lithium Oxides LiRO<sub>2</sub> (R= Rare Earths). Chemistry of Materials, 14(8), 3245–3251. doi:10.1021/cm010728u*
- *Lanthanide and Actinide Chemistry, S. Cotton. John Wiley & Sons, Ltd. 2006. p. 14*
- *Cantwell, J. R., Roof, I. P., Smith, M. D. et al. (2011). Crystal growth and optical properties of lithium–lanthanide oxides: LiLnO<sub>2</sub> (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd and Dy). Solid State Sciences, 13(5), 1006–1012. doi:10.1016/j.solidstatesciences.201*

**Спасибо за внимание!**