

УДК 661.8:661...532

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТА ЕВРОПИЯ (II) EuSO_4 **Денисенко Ю.Г., Пимнева Л.А.***ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень,
e-mail: yu.g.denisenko@gmail.com, pimnevala@tyuiu.ru*

Методом восстановления на цинково-ртутной амальгаме получен порошок сульфата европия (II) с хорошей структурой кристаллитов. Методом Ритвелда решена кристаллическая структура соединения. Установлено, что EuSO_4 кристаллизуется в ромбической сингонии, *пр. гр. Pnma* ($a = 8,387\text{\AA}$, $b = 5,344$, $c = 6,879$). В структуре все атомы европия восьмикоординированы и занимают идентичные кристаллографические позиции. Шесть сульфатных групп связывают ион европия монодентатно, а одна хелатно, в результате чего формируется координационный многогранник в форме двухшапочной тригональной призмы. Двухшапочные тригональные призмы $[\text{EuO}_8]$, попарно соединяясь ребрами, формируют зигзагообразные цепи в направлении b . В направлении с восьмивершинники $[\text{EuO}_8]$ связываются друг с другом через вершины двух сульфатных тетраэдров, формируя прямую цепь. Подобный механизм связывания координационных многогранников приводит к формированию трехмерной каркасной структуры. В инфракрасном спектре проявляются полосы, вызванные валентными колебаниями сульфатных групп. Соединение проявляет эффективную люминесценцию в области 317 нм, что соответствует межконфигурационному переходу в основное состояние $^8\text{S}_{7/2}$. Разработан метод синтеза порошка EuSO_4 , основанный на взаимодействии EuS с водным раствором серной кислоты в среде ультразвуковых колебаний.

Ключевые слова: сульфат европия, кристаллохимия, люминесценция, синтез**METHODS OF PREPARATION, CRYSTAL STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF EUROPIUM (II) SULFATE EuSO_4** **Denisenko Yu.G., Pimneva L.A.***Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tyumen Industrial University,
Tyumen, e-mail: yu.g.denisenko@gmail.com, pimnevala@tyuiu.ru*

By the reduction method on zinc-mercury amalgam, europium (II) sulfate powder with a good crystallite structure was obtained. The Rietveld method solved the crystal structure of the compound. It is established that EuSO_4 crystallizes in a rhombic syngony, *sp. gr. Pnma*, ($a = 8.387\text{\AA}$, $b = 5.344$, $c = 6.879$). In the structure, all europium atoms are eight-coordinated and occupy identical crystallographic positions. Six sulfate groups bind europium ion monodentate, and one chelate, resulting in the formation of a coordination polyhedron in the form of a two-capped trigonal prism. The two-cap trigonal prisms $[\text{EuO}_8]$, connecting in pairs by ribs, form zigzag chains in the b direction. In the c direction, eight-vertex $[\text{EuO}_8]$ bind to each other through the vertices of two sulfate tetrahedra, forming a straight chain. Such a mechanism for the binding of coordination polyhedra leads to the formation of a three-dimensional framework structure. In the infrared spectrum, bands caused by stretching vibrations of sulfate groups appear. The compound exhibits effective luminescence in the region of 317 nm, which corresponds to the interconfiguration transition to the ground state of $^8\text{S}_{7/2}$. A method for the synthesis of EuSO_4 powder was developed, based on the interaction of EuS with an aqueous solution of sulfuric acid in an ultrasonic vibration medium.

Keywords: europium sulfate, crystal chemistry, luminescence, synthesis

Соединения европия с тетраэдрическими анионами, обладая рядом весьма ценных свойств, в последние годы все чаще привлекают внимание исследователей [1–3]. Исследование люминесценции двухвалентного европия имеет как фундаментальное, так и практическое значение [4–6]. Соединения Eu^{2+} и системы с его участием можно использовать в создании сцинтилляторов обнаружения гамма-лучей [7] и в качестве излучающего центра в лазерных материалах [8]. Многообещающими являются заявления о возможности создания эффективных трехцветных люминофоров, содержащих соединения двухвалентного европия [9], а также систем контроля валентного состояния мультимодальных, чувствительных к окислению контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии [10, 11].

По своим свойствам ион Eu^{2+} подобен аналогичным ионам щелочноземельных металлов [3–5] и в особенности стронцию ($r(\text{Eu}^{2+}) = 0,112$ нм, $r(\text{Sr}^{2+}) = 0,127$ нм).

В то же время большинство исследований посвящено системам, в которых ион Eu^{2+} выступает в качестве легирующего, с достаточно низкой концентрацией. Неочевидность кристаллографических позиций излучающего иона затрудняет определение взаимосвязи между спектральными свойствами и локальным окружением в структуре. В результате чего актуальна разработка экспериментальной и теоретической базы для создания самоактивированных люминофоров, в которых координация излучающего иона может быть точно описана при помощи методов современного рентгеноструктурного анализа [12–14].

Цель исследования: разработка методов получения сульфата европия (II), исследования его кристаллической структуры и ее взаимосвязи с люминесцентно-спектральными свойствами, а также изучение термической устойчивости соединения и определение его термохимических характеристик.

Материалы и методы исследования

Поликристаллический препарат сульфата европия (II) получали восстановлением раствора хлорида европия (III) в редуторе Джонса на цинковой амальгаме в 8N серной кислоте в инертной атмосфере.

Сульфид европия (II) получали методом высокотемпературной обработки оксида европия Eu_2O_3 в атмосфере сероуглерода.

Для увеличения скорости взаимодействия сульфид европия (II) с водным раствором серной кислоты применяли ультразвуковую ванну с частотой ультразвука 42 кГц.

Растровая электронная микроскопия проведена на электронном микроскопе JEOL JSM 6510 LV.

Рентгеноструктурный анализ (PCA) проведен на дифрактометре BRUKER D2 PHASER с линейным детектором LYNXEYE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Уточнение структуры производилось методом Ритвельда в программе DIFFRAC.TOPAS. Для визуализации кристаллической структуры и ее основных элементов использован пакет программ Diamond 3.

Инфракрасная спектроскопия проведена на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Образец для исследования готовили в виде таблетки с прокаленным бромидом калия.

Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции при комнатной температуре регистрировали на спектрометре Shimadzu RF-5301. Источником света в приборе является ксеноновая лампа мощностью 150 Вт.

Результаты исследования и их обсуждение

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 1) образец сульфата европия (II), полученный восстановлением на редуторе Джонса, в основном состоит из ограниченных частиц с размерами 10–50 мкм. В строении частиц прослеживается ромбоэдрический мотив.

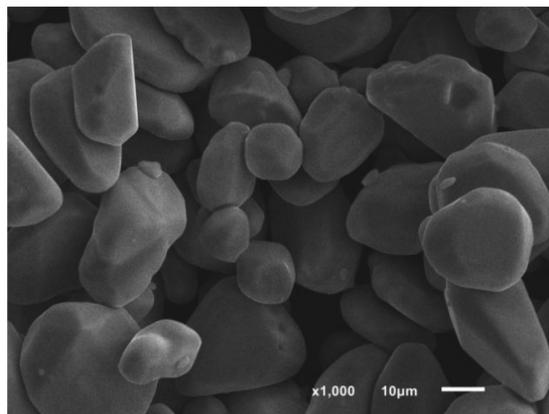


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок порошка сульфата европия (II)

По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2) сульфат европия (II) EuSO_4 кристаллизуется в ромбической сингонии, основные кристаллографические характеристики приведены в таблице.

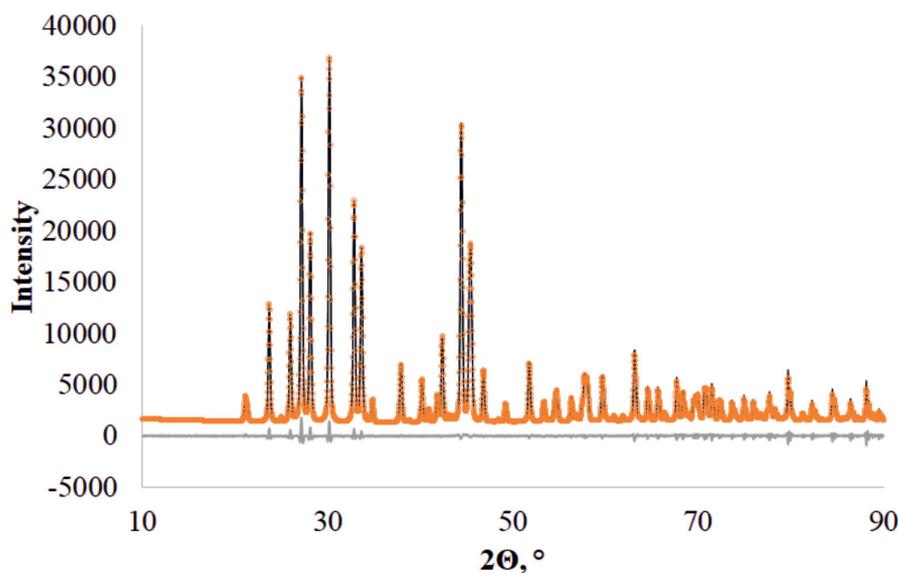


Рис. 2. Диффрактограмма EuSO_4 , после уточнения методом Ритвельда

Кристаллографические параметры
 сульфата европия (II)

Формула	EuSO_4
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	$Pnma$
Z	4
$a, \text{Å}$	8,387
$b, \text{Å}$	5,344
$c, \text{Å}$	6,879
$V, \text{Å}^3$	308,318
R(F)	4,11
$R_{\text{вр}}$	3,96
$R_{\text{р}}$	2,16

В структуре (рис. 3) все атомы европия восьмикоординированы и занимают идентичные кристаллографические позиции. Шесть сульфатных групп связывают ион европия монодентатно, а одна хелатно, в результате чего формируется координационный многогранник в форме двухшапочной тригональной призмы. Хелатные связи существенно длиннее монодентатных, в результате чего координационное число европия следует принимать как $6 + 2$.

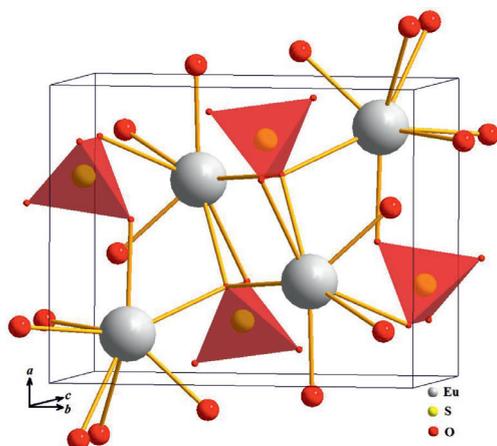
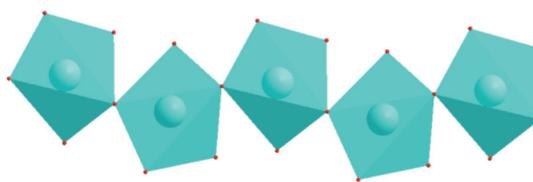
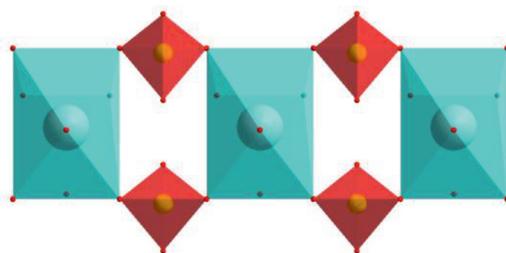


Рис. 3. Перспективная проекция кристаллической структуры EuSO_4

Двухшапочные тригональные призмы $[\text{EuO}_8]$, попарно соединяясь ребрами, формируют зигзагообразные цепи в направлении b (рис. 4, а). В направлении c восьмивершинники $[\text{EuO}_8]$ связываются друг с другом через вершины двух сульфатных тетраэдров, формируя прямую цепь (рис. 4, б). Подобный механизм связывания координационных многогранников приводит к формированию трехмерной каркасной структуры.



а)



б)

Рис. 4. Строение цепей координационных многогранников $[\text{EuO}_8]_n$ (а) и $\{[\text{EuO}_8](\text{SO}_4)_2[\text{EuO}_8]\}_n$ (б)

В инфракрасном спектре (рис. 5, а) соединения наблюдаются только характеристические полосы валентных колебаний сульфатных групп. Разрешенные полосы в области $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ относятся к несимметричным валентным колебаниям группы SO_4 . Узкая полоса в области 980 см^{-1} отнесена к полностью симметричному валентному колебанию сульфатной группы. Разрешенные полосы в области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ вызваны несимметричными деформационными колебаниями сульфатной группы.

На рис. 5, б, приведен спектр возбуждения (голубая линия) и спектр излучения фотолюминесценции (красная линия). Спектр люминесценции показывает эффективное излучение в области 317 нм , при длине волны возбуждения 291 нм , что соответствует межконфигурационным $d \rightarrow f$ излучательным переходам. Излучение возникает при переходе электрона с нижнего уровня $4f^6 5d^1$ в основное состояние $4f^7 5d^0$.

Разработан метод получения мелкодисперсных порошков сульфата европия (II) основанный на взаимодействии моносульфида европия EuS с водными растворами серной кислоты.

Установлено, что взаимодействие моносульфида европия с 10%-ным раствором H_2SO_4 протекает по уравнению



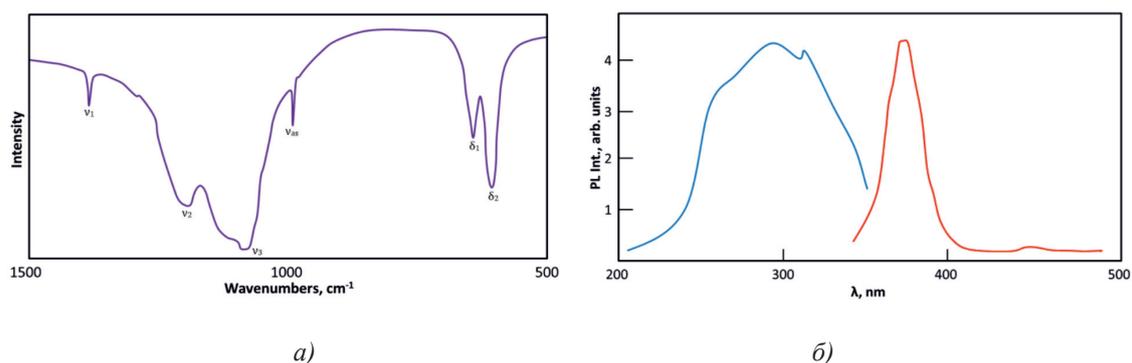


Рис. 5. ИК-спектр (а) и спектр люминесценции (б) сульфата европия (II)

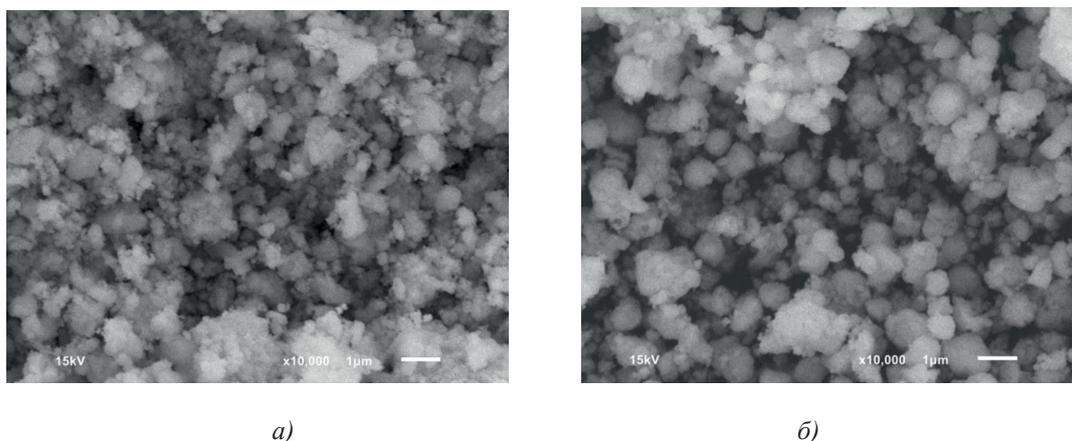


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения частиц EuSO_4 , полученных по реакции взаимодействия моносulfида европия с серной кислотой: а) при перемешивании; б) при воздействии ультразвуковых колебаний

Реакция при комнатной температуре протекает очень медленно. Для полного растворения навески EuS массой 0,50 г требуется ~30 мин. По данным РФА, поликристаллический продукт реакции, окрашенный в белый цвет, представляет собой сульфат европия (II) EuSO_4 . Рефлексы на дифрактограмме значительно уширены и имеют маленькую интенсивность. По данным электронной микроскопии, порошок EuSO_4 , полученный при взаимодействии моносulfида европия с раствором серной кислоты, преимущественно сформирован частицами с размером от 100 нм до 1 мкм (рис. 6, а). Объединяясь, частицы образуют агломераты размером до 5 мкм.

На скорость растворения sulfидов в серной кислоте преимущественно влияют два фактора:

– образование в процессе реакции затрудняющего слоя нерастворимого соединения на поверхности частиц;

– структурное затруднение, связанное с гораздо большей симметричностью и плотностью шаровой упаковки в структуре моносulfида европия, по сравнению, например, с полуторными sulfидами редкоземельных элементов, которые с легкостью взаимодействуют с водными растворами кислот, в том числе и серной, с широким диапазоном концентрации кислоты и несмотря на образование нерастворимых продуктов реакции.

Для снижения влияния данных факторов принято решение проводить реакцию взаимодействия порошка sulfида с 10%-ным раствором H_2SO_4 при воздействии ультразвуковых колебаний. Установлено, что в ультразвуке взаимодействие протекает гораздо быстрее. Для полного растворения навески потребовалось примерно 2 мин.

По данным рентгенофазового анализа поликристаллический препарат, полученный в результате взаимодействия, как

и в предыдущем случае, является соединением EuSO_4 , однако, судя по виду дифрактограммы, порошок состоит из еще более мелких частиц: рефлексы на дифрактограмме просматриваются еще слабее. По данным электронной микроскопии, порошок сульфата европия (II) EuSO_4 сформирован преимущественно сферическими частицами с размером от 0.5 до 1 мкм. Так же в образце присутствуют более мелкие частицы и их агрегаты (рис. 6, б)

Заключение

Таким образом, установлено, что сульфат европия (II) кристаллизуется в ромбической сингонии, пр.гр. $R\bar{m}2a$. Каркасная структура образована пересечением цепей $[\text{EuO}_8]_n$ и $\{[\text{EuO}_8](\text{SO}_4)_2[\text{EuO}_8]\}_n$. Оптические свойства соединения находятся в полной согласованности со структурной моделью.

Разработан метод синтеза мелкодисперсных порошков сульфата европия (II) EuSO_4 , заключающийся во взаимодействии моносульфида европия с водными растворами серной кислоты. Установлено, что проведение реакции в среде ультразвуковых колебаний приводит к существенному увеличению скорости процесса.

Список литературы

1. Denisenko Yu.G., Aleksandrovsky A.S., Atuchin V.V., Krylov A.S., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S., Shestakov N.P., Andreev O.V. Exploration of structural, thermal and spectroscopic properties of self-activated sulfate $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ with isolated SO_4 groups. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. vol. 68. P. 109–116.
2. Denisenko Yu.G., Atuchin V.V., Molokeev M.S., Aleksandrovskiy A.S., Krylov A.S., Oreshonkov A.S., Volkova S.S., Andreev O.V. Structure, thermal stability, and spectroscopic properties of triclinic double sulfate $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$ with isolated SO_4 groups. *Inorganic Chemistry*. 2018. vol. 57. no. 21. P. 13279–13288.
3. Atuchin V.V., Aleksandrovskiy A.S., Bazarov B.G., Bazarova J.G., Chimitova O.D., Denisenko Yu.G., Gavrilova T.A., Krylov A.S., Maximovskiy E.A., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S., Pugachev A.M., Surovtsev N.V. Exploration of structural, vibrational and spectroscopic properties of self-activated orthorhombic double molybdate $\text{RbEu}(\text{MoO}_4)_2$ with isolated MoO_4 units. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. vol. 785. P. 692–697.
4. Rubio O. Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. vol. 52. P. 101–174.
5. Tanner P.A. Luminescence in solids: In: *Lanthanide Luminescence*. Berlin: Springer – Verlag, Heidelberg, 2010. 536 p.
6. Gahane D.H., Kokode N.S., Muthal P.L., Dhopte S.M., Moharil S.V. Luminescence of some Eu^{2+} activated bromides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. vol. 484. P. 660–664.
7. Pustovarov V.A., Ogorodnikov I.N., Goloshumova A.A., Isaenko L.I., Yelissev A.P., *Optical Materials*. 2012. vol. 34. P. 926–930.
8. Yen W.M., Shionoya S., Yamamoto H. *The Phosphor Handbook*, Boca Raton: CRC Press. 2007. 1052 p.
9. Kim J.S., Jeon P.E., Choi J.C., Park H.L., Mho S.I., Kim G.C. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *Applied Physics Letters*. 2004. vol. 84. P. 2931.
10. Basal L.A., Yan Y., Shen Y., Haacke E.M., Mohammadi M., Allen M.J. Oxidation-responsive, Eu^{III} -based, multimodal contrast agent for magnetic resonance and photoacoustic imaging. *ACS Omega*. 2017. vol. 2. P. 800–805.
11. Tsuchida S., Nagasaki S., Suzuki A. Photochemical separation and co-precipitation of lanthanides in nitric acid solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997. vol. 106. no. 1. P. 57–60.
12. Reshak A.H., Alahmed Z.A., Bila J., Atuchin V.V., Bazarov B.G., Chimitova O.D., Molokeev M.S., Prosvirin I.P., Yelissev A.P., Exploration of the electronic structure of monoclinic $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$: DFT-based study and X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. vol. 120. P. 10559–10568.
13. Zhao D., Ma F.X., Liu B.Z., Fan Yu.Ch., Han X.F., Zhang L., Nie C.K. Syntheses, crystal structures and photoluminescence properties of two rare-earth molybdates $\text{CsLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2018. vol. 233. P. 73–79.
14. Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S., Bazarov B.G., Bazarova J.G., Gavrilova T.A., Krylov A.S., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S., Stefanovich S.Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric self-activated borate $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ with B_5O_{10} units, *Materials & Design*. 2018. vol. 140. P. 488–494.