

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

Авторский коллектив:

О. В. Андреев, Ю. Г. Денисенко, С. А. Оссеви, В. Г. Бамбуров, Е. И. Сальникова, Н. А. Христовин, 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 $Ln_2O_3-Ln_2S_3$, 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., Оссеви С. А.,
Бамбуров В. Г., Сальникова Е. И., Христовин Н. А.,
Андреев П. О., Полковников А. А., 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
1. СУЛЬФАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ	12
1.1. Методы получения сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Sc, Y}$)	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 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1+9$).....	26
1.5. Структурная химия кристаллогидратов сульфатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1+9$).....	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 ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Yb}$) 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 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) с водородом	93
3.3. Возможный механизм образования кристаллов фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ в реакции соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$) 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 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) с водородом	107
3.6. Виды кинетических схем химических превращений при взаимодействии $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm}$) 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 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) с водородом	125
3.9. Получение соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Y, Er, Lu}$) в потоке водорода, сероводорода	127
3.10. Синтез твердых растворов $(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$ 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 ПРИВИБКИ БИОМОЛЕКУЛ	155
4.1. Введение в наномедицину	155
4.2. Различные наночастицы оксидов и оксисульфидов 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 оксисульфидов для диагностической визуализации	165
4.5. Синтез и характеристики люминесцентных наночастиц $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Ho}$)	170
4.6. Наночастицы оксисульфида гадолиния как многофункциональные диагностические агенты для Т2-взвешенной МРТ, рентгеновской томографии и фотолюминесценции	178
4.7. Химическое модифицирование поверхности наночастиц оксисульфидов	183
4.7.1. Покрытие наночастиц оксисульфида гадолиния слоем аммосиликагеля	185
4.7.2. Покрытие наночастиц оксисульфида гадолиния слоем мезопористого силикагеля	191
Список литературы	195
5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Lu}$), ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ	201
5.1. Синтез образцов в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Lu}$)	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 энтальпии 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 $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$)	266
Список литературы	271
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	275