

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.022:546.661

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИСУЛЬФАТА ЕВРОПИЯ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

© 2019 г. Ю. Г. Денисенко<sup>1,2,\*</sup>, Н. О. Азарипин<sup>1</sup>, Н. А. Хритохин<sup>1</sup>, О. В. Андреев<sup>1</sup>, С. С. Волкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тюменский государственный университет, Россия, 625003 Тюмень, ул. Володарского, 6

<sup>2</sup>Тюменский индустриальный университет, Россия, 625000 Тюмень, ул. Володарского, 38

\*e-mail: yu.g.denisenko@gmail.com

Поступила в редакцию 22.11.2017 г.

После доработки 18.01.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура оксисульфата европия. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки:  $a = 13.6952(1)$ ,  $b = 4.1929(4)$ ,  $c = 8.1393(2)$  Å,  $\beta = 107.455(4)^\circ$ , пр. гр.  $C2/c$ . Выделены три основных элемента структуры (атомы Eu, тетраэдры  $\text{SO}_4$ , атомы  $\mu\text{-O}$ ) и проанализировано их координационное окружение. Представлены оригинальные структурные элементы: неограниченные винтовые цепочки, состоящие из трехшапочных тригональных призм  $[\text{EuO}_9]$ ; заключенные в кубы из атомов европия сульфатные тетраэдры  $[(\text{SO}_4)\text{Eu}_8]$ ; неограниченные цепочки, состоящие из тетраэдров  $[\text{OEu}_4]$ . Обосновано расщепление полос поглощения, отвечающих колебаниям сульфатных групп в ИК-спектре.

**Ключевые слова:** оксисульфат европия, кристаллическая структура, координационное окружение, метод Ритвельда, нетипичные структурные элементы, инфракрасная спектроскопия

**DOI:** 10.1134/S0044457X19010045

#### ВВЕДЕНИЕ

Оксисульфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют набор достаточно интересных магнитных свойств. Так, оксисульфид гадолиния  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  является двумерным гейзенберговским антиферромагнетиком [1, 2].

Легированные оксисульфаты  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)_2\text{O}_2\text{SO}_4$  перспективны в качестве высокоэффективных люминофоров при возбуждении ультрафиолетовым или рентгеновским излучением. Данные люминофоры обладают как повышенной термической стабильностью, так и эффективными воспроизводимыми характеристиками люминесценции [3–7].

Наличие в оксисульфатах серы как окислительно-восстановительного центра определяет их потенциальное применение в качестве катализаторов процесса конверсии водяного газа [8, 9], твердооксидных топливных элементов и батарей [10, 11], материалов для хранения газообразного кислорода [12–14].

Оксисульфаты образуются при разложении соединений РЗЭ, содержащих в своем составе хотя бы одну сульфатную группу:  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  [15–18],  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$  [19, 20],  $\text{Ln}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4$  [21]. Также оксисульфаты можно получить разложением органических сульфонов различного строения [14]. Прямой метод синтеза заключается в темпе-

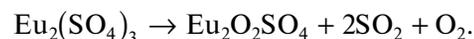
ратурной обработке оксидов в атмосфере оксида серы(IV) и кислорода [22].

Оксисульфат европия, по данным [23], кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр.  $Pmmm$ . Однако детальное рассмотрение структуры (индифференцирование методом Ритвельда) указывает на то, что модель ромбической элементарной ячейки не способна адекватно описать имеющиеся структурные элементы и их реальное расположение.

Цель настоящей работы – уточнение кристаллической структуры оксисульфата европия, анализ координационного окружения всех элементов структуры и их взаимосвязи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Оксисульфат европия  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  получали разложением сульфата европия(III)  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  при  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 25 ч:



Сульфат европия синтезировали из раствора  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , полученного растворением  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.995%) в концентрированной азотной кислоте (х. ч.), путем осаждения концентрированной серной кислотой (ос. ч. 15-3).

**Рентгеноспектральный анализ (РСпА)** проводили на растровом электронном микроскопе JEOL

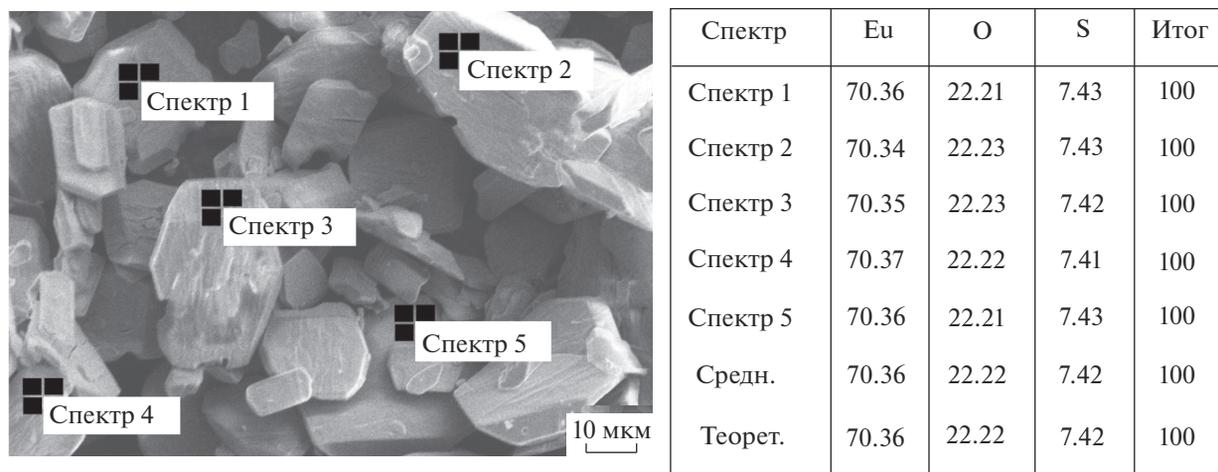


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок порошка оксисульфата европия  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  с указанием точки определения элементного состава, приведенного в таблице справа.

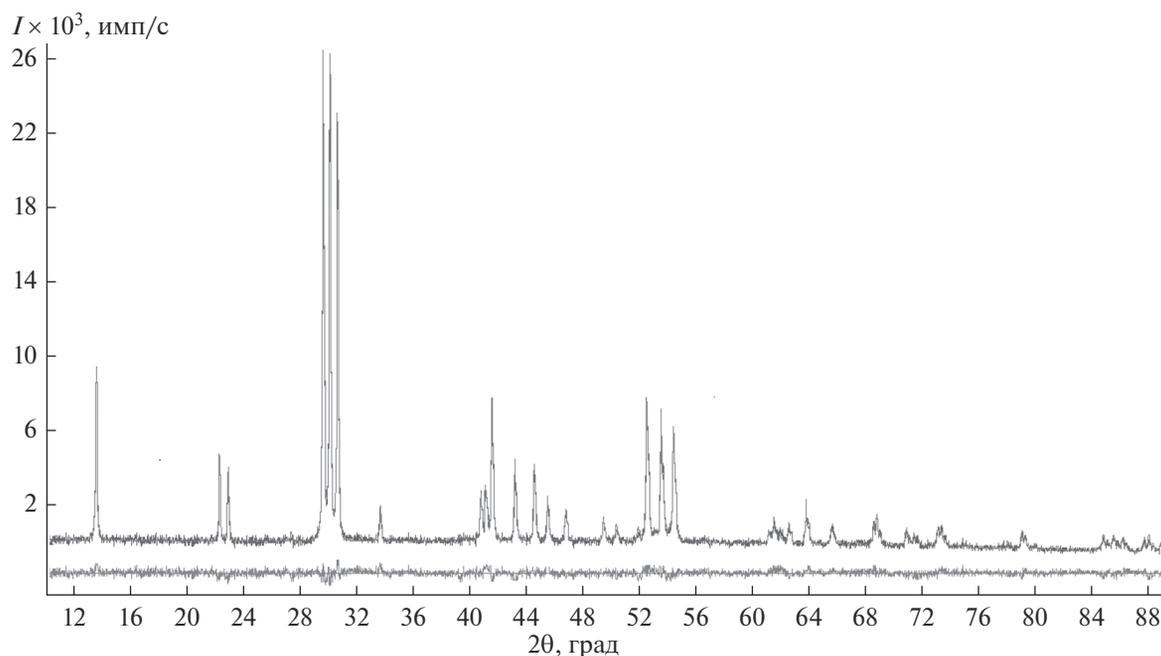


Рис. 2. Дифрактограмма оксисульфата европия после уточнения структуры.

JSM 6510 LV. Точность установления элементного состава  $\pm 0.2\%$ .

**Рентгенофазовый анализ** выполняли на дифрактометре Bruker D2 Phaser с линейным детектором Лупхеуе ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Структура уточнена методом Ритвельда в программе DIFFRAC.TOPAS. В качестве исходной структурной модели использовали данные изоструктурного соединения  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Для визуализации кристаллической структуры и ее основных элементов использовали пакет программ Diamond 3.

**Инфракрасную спектроскопию** проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Образец для исследования готовили в виде таблетки с прокаленным бромидом калия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСПА, распределение элементов в образце, полученном при разложении сульфата европия, соответствует стехиометрической фазе  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Данные, полученные в разных точках образца, сопоставимы по значениям (рис. 1).

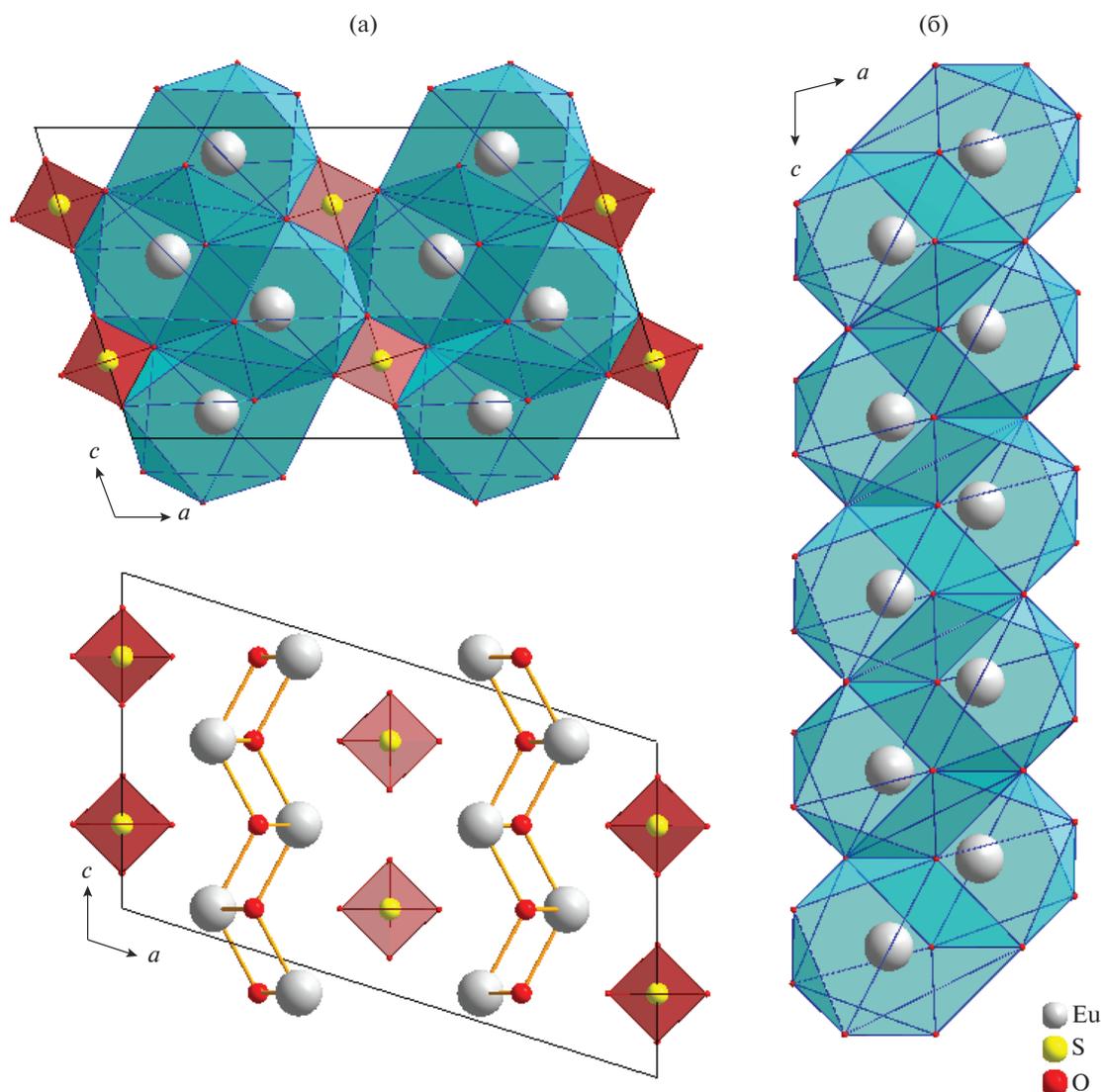


Рис. 3. Перспективные проекции структуры соединения  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (а) и строение зигзагообразных цепочек  $[\text{EuO}_9]_n$  (б).

Дифрактограмма оксисульфата европия проиндексирована в моноклинной сингонии (рис. 2). Кристаллографические параметры и основные межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Структура образована чередующимися катионными  $[\text{Eu}_2\text{O}_2^{2+}]_n$  и анионными слоями, состоящими из изолированных тетраэдров  $[\text{SO}_4]^{2-}$ . Оба слоя параллельны плоскости  $(100)$  (рис. 3а). Все атомы европия занимают идентичные кристаллографические позиции и координированы девятью атомами кислорода: пять атомов O принадлежат монодентатно связанным сульфатным группам, остальные атомы O мостиковые. Координированный полиэдр европия – трехшапочная тригональная призма (ТШП). Две шапки, соприкасаясь реб-

Таблица 1. Кристаллографические параметры оксисульфата европия  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Параметр	Значение
$M$	431.9894
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
$Z$	4
$a, \text{Å}$	13.6952(1)
$b, \text{Å}$	4.1929(4)
$c, \text{Å}$	8.1393(2)
$\beta$ , град	107.455(4)
$V, \text{Å}^3$	467.38
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	6.46
$T$ , К	120
$R(F)$ , %	6.16
$R_{\text{wp}}$ , %	5.91
$R_p$ , %	4.63

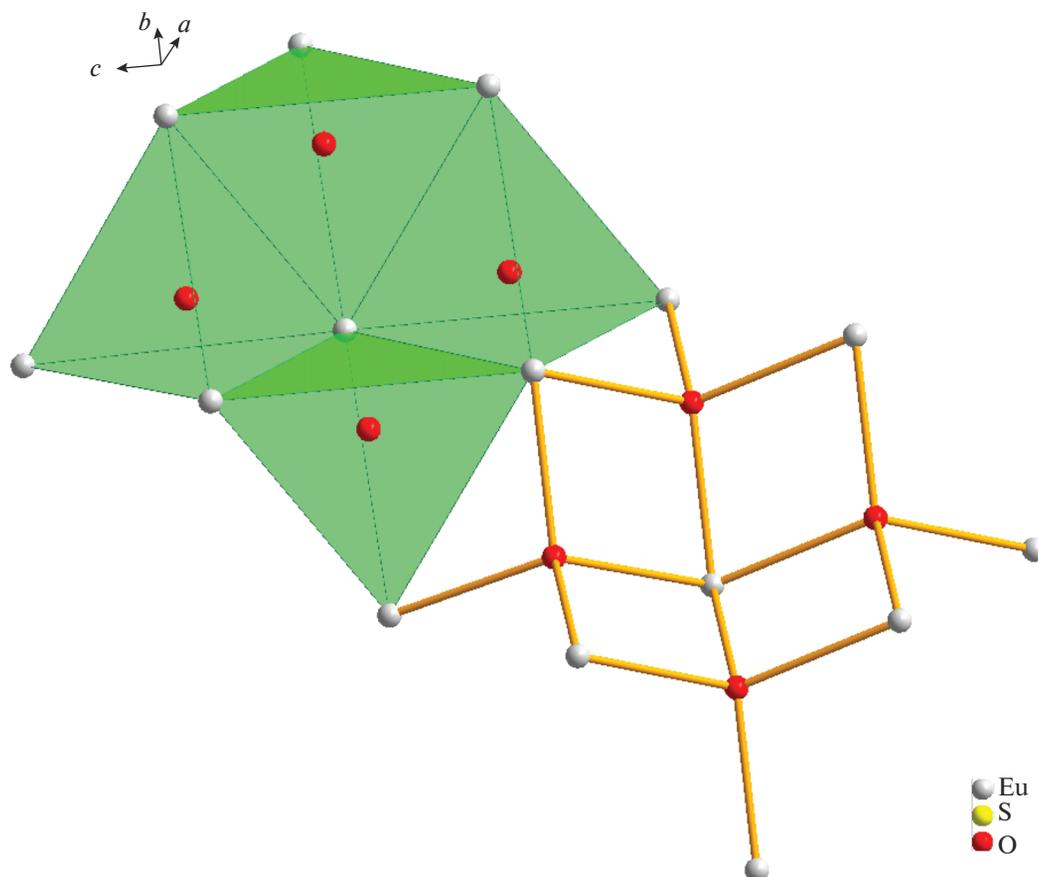


Рис. 4. Строение катионной сетки, образуемой сочленением тетраэдров  $[\text{OEu}_4]$ .

ром, формируют плоскость, состоящую из четырех атомов кислорода. ТПП в координационном многограннике деформирована из-за различия в длинах связей  $\text{Eu}-\text{O}$ . Одна из связей  $\text{Eu}-\text{O}$  существенно длиннее других ( $d(\text{Eu}-\text{O}(3)) = 3.1554(6) \text{ \AA}$ ), вследствие этого КЧ европия принято как  $8 + 1$ . Соединяясь, координационные многогранники образуют зигзагообразные 1D-цепочки вдоль направления  $c$  (рис. 3б).

Каждый мостиковый атом кислорода, находясь в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, связан с четырьмя атомами европия, в результате чего образуются тетраэдры  $[\text{OEu}_4]$ . Данные тетраэдры, последовательно попарно связываясь друг с другом, образуют зигзагообразные 1D-цепочки, которые, соединяясь между собой, образуют 2D-сетки (рис. 4).

Таблица 2. Межатомные расстояния в структуре  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Связь	$d, \text{ \AA}$	Преобразование координат атомов O	Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$
Eu–O(1)	2.2960(1)	$x, y, z$	S–O(2)	$2 \times 1.520(1)$	O(2)–O(2)	2.359(2)
	2.3059(7)	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$			O(2)–O(3)	2.419(3)
	2.3183(3)	$0.5 - x, 1.5 - y, -z$	S–O(3)	$2 \times 1.433(2)$	O(2)–O(3)	2.421(4)
	2.3454(2)	$x, -1 + y, z$				
Eu–O(2)	2.5622(1)	$-1 + x, y, z$				
	2.5651(1)	$1 - x, 1 - y, -z$				
Eu–O(3)	3.1554(7)	$0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$				
	2.7272(6)	$x, y, z$				
	2.7055(4)	$x, 1 - y, -0.5 + z$				

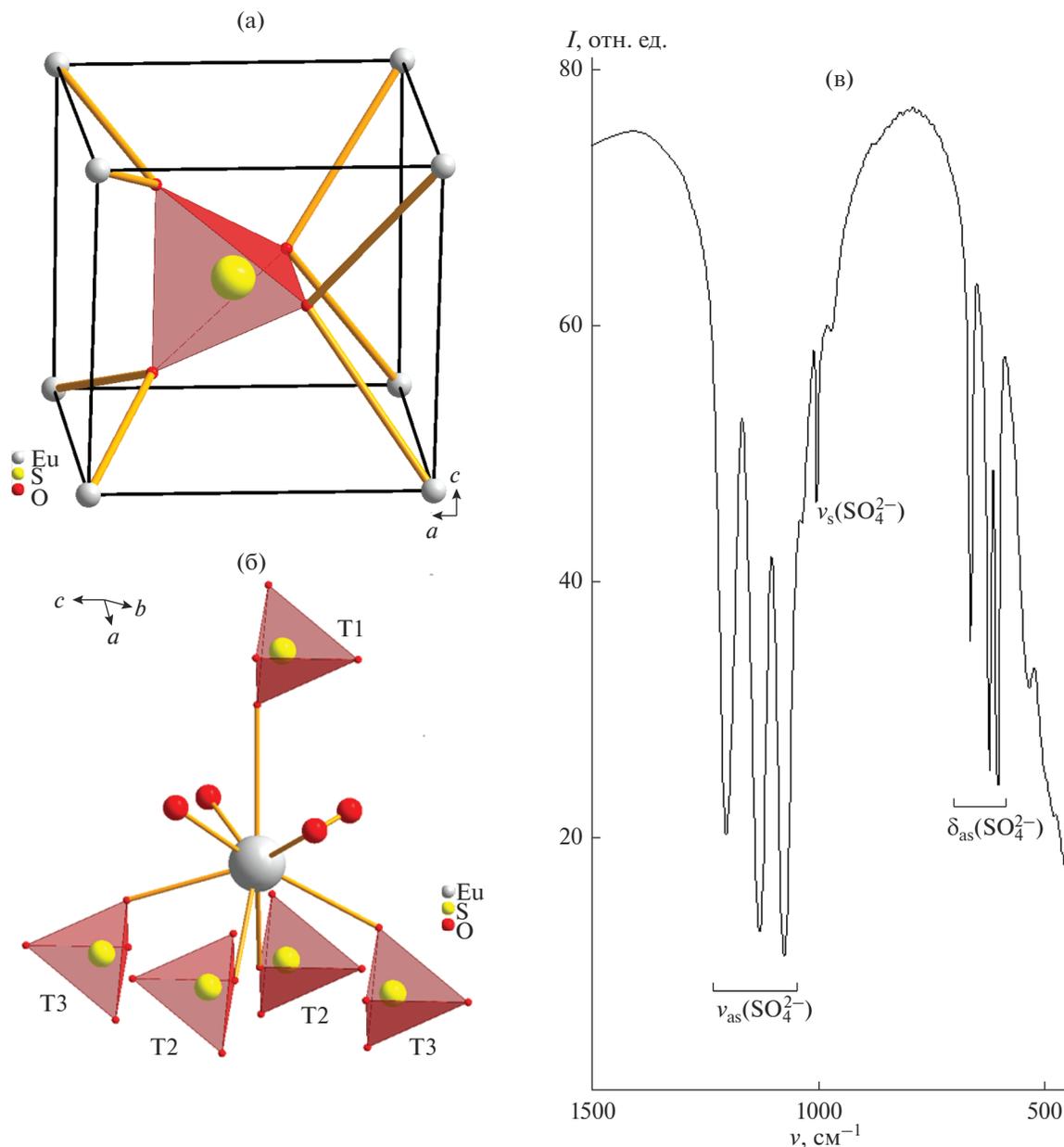


Рис. 5. Координация сульфатного тетраэдра атомами европия (а) и расщепление полос в ИК-спектре (в), вызванное различной координацией сульфатных тетраэдров к атомам европия (б).

Слои  $[\text{Eu}_2\text{O}_2]_n$  и цепочки тетраэдров  $[\text{OEu}_4]$  являются настолько прочными элементами структуры, что сохраняются в процессе восстановления  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  до  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ . В структуре  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$  при наложении слоев, состоящих из цепочек тетраэдров  $[\text{EuO}_4]$ , происходит образование тетраэдрических пустот [24].

В координации атомов кислорода групп  $\text{SO}_4^{2-}$  участвуют атомы европия. Сульфатный тетраэдр окружен восемью атомами Eu по вершинам почти идеального куба (рис. 5а). На расстоянии 3.115 Å от двух атомов кислорода располагаются допол-

нительные атомы европия, также участвующие в координации сульфатного тетраэдра, хотя и значительно слабее (“двухшапочный куб”). Таким образом, КЧ сульфатных групп принято как 8 + 2. Все сульфатные тетраэдры в структуре занимают одинаковые кристаллографические позиции. Однако данные ИК-спектроскопии (рис. 5в) указывают на наличие трех сортов групп  $\text{SO}_4^{2-}$  – полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям сульфатного тетраэдра, расщеплены на три составляющие. Действительно, детальное рассмотрение координации иона

$\text{Eu}^{3+}$  показывает, что сульфатные тетраэдры по-разному обращены к центру координации и образуют наборы сульфатных групп трех сортов (рис. 5б).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul W. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 87. P. 23.
2. Lian J., Sun X., Li X. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 125. P. 479. doi 10.1016/j.matchemphys.2010.10.029
3. Shoji M., Sakurai K. // J. Alloys Compd. 2006. V. 426. № 1. P. 244. doi 10.1016/j.jallcom.2005.12.110
4. Kijima T., Shinbori T., Sekita M. et al. // J. Luminescence. 2008. V. 128. № 3. P. 311. doi 10.1016/j.jlumin.2007.07.018
5. Srivastava A.M., Setlur A.A., Comanzo H.A. et al. // Optic. Mater. 2008. V. 30. № 10. P. 1499. doi 10.1016/j.optmat.2007.09.003
6. Porcher P., Svoronos D.R., Leskela M. et al. // J. Solid State Chem. 1983. V. 46. № 1. P. 101. doi 10.1016/0022-4596(83)90130-5
7. Lian J., Sun X., Liu Z. et al. // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 9. P. 1822. doi 10.1016/j.materresbull.2009.05.021
8. Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal., B. 2011. V. 106. № 1. P. 255. doi 10.1016/j.apcatb.2011.05.037
9. Tan S., Paglieri S.N., Li D. // Catal. Commun. 2016. V. 73. P. 16. doi 10.1016/j.catcom.2015.10.007
10. Loureiro F.J.A., Yang T., Stroppa D.G. et al. // J. Mater. Chem. 2015. V. 3. № 24. P. 12636. doi 10.1039/C4TA06640E
11. Dixini P.V.M., Celante V.G., Lelis M.F.F. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 260. P. 163. doi 10.1016/j.jpowsour.2014.03.006
12. Zhang W., Arends I.W.C.E., Djanashvili K. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2016. V. 45. № 36. P. 14019. doi 10.1039/C6DT01667G
13. Osseni S.A., Denisenko Yu.G., Fatombi J.K. et al. // J. Nanostruct. Chem. 2017. V. 7. P. 337. doi 10.1007/s40097-017-0243-4
14. Zhang D., Kawada T., Yoshioka F. et al. // ACS Omega. 2016. V. 1. № 5. P. 789. doi 10.1021/acsomega.6b00262
15. Andreev O.V., Denisenko Yu.G., Sal'nikova E.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 296. doi 10.1134/S0036023616030025
16. Denisenko Yu.G., Khritokhin N.A., Andreev O.V. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 255. P. 219. doi 10.1016/j.jssc.2017.08.020
17. Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Kisilitsyn A.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 9. P. 1482. doi 10.1134/S0036024413080050
18. Sal'nikova E.I., Andreev P.O., Antonov S.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 8. P. 1280. doi 10.1134/S0036024413080207
19. Liang J., Ma R., Geng F. et al. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 21. P. 6001. doi 10.1021/cm102236n
20. Chen F., Chen G., Liu T. et al. // Scientific reports. 2015. V. 5. P. 17934.
21. Lian J., Liang P., Wang B. et al. // J. Ceramic Process. Research. 2014. V. 15. № 6. P. 382.
22. Xing T.H., Song L.X., Xiong J. et al. // Adv. Appl. Ceram. 2013. V. 112. № 8. P. 455. doi 10.1179/1743676113Y.0000000112
23. Berdowski P.A.M., Van Mens R., Blasse G. // J. Lumin. 1985. V. 33. № 2. P. 147. doi 10.1016/0022-2313(85)90013-4
24. Biondo V., Sarvezuk P.W.C., Ivashita F.F. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 54. P. 41. doi 10.1016/j.materresbull.2014.03.008