

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Соединения, принадлежащие к тройной системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (где Ln – лантаноид), представляют значительный интерес для исследователей. Карбонаты лантаноидов являются промежуточными фазами, которые образуются при эксплуатации материалов на основе Ln_2O_3 во влажном воздухе. Кроме того, кристаллогидраты простых карбонатов $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 8$ для La, 4 для Nd, 2–3 для Nd, Dy-Yb) встречаются в природе в виде минералов лантанита и тангерита. Гидроксокарбонаты $\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)$, принадлежащие к группе минералов бастнезита и козоита, являются одними из важнейших источников получения лантаноидов в мире. Также известно, что многие из перечисленных выше соединений являются современными функциональными материалами: катализаторами, люминесцентными биомаркерами, магнитами и т. д. Состав карбонатов лантаноидов очень зависит от условий их получения: температуры, давления, парциального давления воды и углекислого газа, кислотности реакционной среды. Таким образом, знание условий их кристаллизации и энергетики их образования важно как для минимизации их деградации в ходе эксплуатации, так и для оптимизации синтеза карбонатов лантаноидов заданного состава, кристалличности и размера частиц.

Настоящее исследование посвящено аморфным карбонатам лантана, неодима, диспрозия и иттербия. Соединения получали прямым осаждением из раствора соответствующего Ln^{3+} карбонатом натрия, а также гомогенным гидролизом мочевины. Их аморфный характер подтвержден рентгенофазовыми экспериментами, термическое разложение изучено методом дифференциальной

сканирующей калориметрии и термогравиметрии с масс-спектральным анализом выделяющихся газов. Мы установили, что все аморфные образцы имеют более низкое содержание CO_2 , чем гипотетический стехиометрический кристаллический простой карбонат $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, и более высокое, чем гидроксикарбонат $\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)$, поэтому мы назвали их аморфными прекурсорами, а не аморфными карбонатами.

Термохимические параметры определяли методом высокотемпературной дроп-калориметрии. На основе экспериментально определенных энтальпий растворения аморфных карбонатов лантаноидов в расплаве молибдата натрия при 700°C по соответствующим термоциклам были рассчитаны их энтальпии образования из оксидов и из элементов. Энтальпии образования из оксидов (рис. 1) становятся более отрицательными в ряду: $\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Nd}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{NdO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Nd-1 аморфный} \rightarrow \text{Nd-2 аморфный} \rightarrow 2\text{гекс-(NdOHCO}_3) \rightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

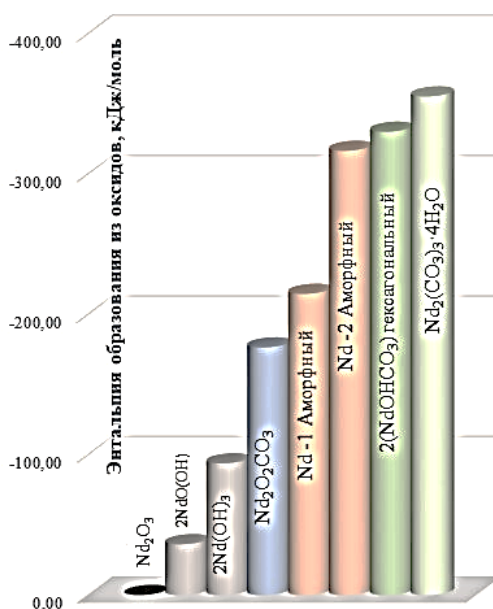


Рис. 1. Энтальпийная диаграмма для системы $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Аналогичные последовательности и энтальпийные диаграммы были получены для всех остальных объектов исследования [1, 2]. Очевидно

увеличение их энергетической стабильности по сравнению с бинарным оксидом, водой и двуокисью углерода по отдельности. Заметим, что введение H_2O и CO_2 связано со значительным уменьшением энтропии, поэтому для того, чтобы любая бинарная или тройная фаза была стабильной по свободной энергии, ее энтальпия образования должна быть экзотермической, и все измеренные значения удовлетворяют этому требованию. Фазы, содержащие только CO_2 или только H_2O , энергетически стабилизированы, но в меньшей степени, чем тройные фазы, содержащие Ln_2O_3 , H_2O и CO_2 . Во всех случаях аморфный прекурсор энергетически менее стабилен, чем любое из соответствующих кристаллических тройных соединений. Эти данные подтверждают, что аморфные фазы для всех исследованных Ln являются промежуточными по энтальпии между бинарными и тройными фазами и могут рассматриваться как истинные промежуточные фазы для образования гидратированных кристаллических фаз в изучаемой системе.

Рассчитаны энтальпии возможных превращений аморфных прекурсоров в кристаллические фазы и сделан вывод, о том, что, все реакции чувствительны к парциальному давлению углекислого газа и воды. Образование специфических фаз в тройной системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может быть результатом конкуренции термодинамических и кинетических факторов. Зависимость продуктов от температуры и парциального давления воды и углекислого газа определяется термодинамикой. Тройные фазы, содержащие как H_2O , так и CO_2 , тесно конкурируют друг с другом с точки зрения термодинамических движущих сил.

Полученный сложный энергетический ландшафт возможных фаз расширяет знания о процессах кристаллизации карбонатов, а также способствует обоснованию целенаправленного синтеза карбонатов заданного состава и кристалличности.

Список литературы

1. Koryttseva A., Navrotsky A. Energetic Insights into the Crystallization of Lanthanum Carbonate Amorphous Precursors // *Thermochimica Acta*. – 2020. – |V. 688. – P. 178605. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178605>.

2. *Koryttseva A. K., Navrotsky A.* Formation and energetics of amorphous rare earth (RE) carbonates in the $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ system // *Thermochimica Acta*. – 2020. – V. 692. – P. 178753. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178753>.