



СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Li–Eu–O

Г.А. Бузанов*, Г.Д. Нипан, Е.С. Турышев, К.Ю. Жижин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва *e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Фазы системы Li-Eu-O представляют значительный технологический интерес для создания перспективных магнитных иоптических материалов[1-4]. Ключевым условием получения функциональных материалов с воспроизводимыми свойствами, наряду с разработкой методов получения чистых образцов требуемого фазового состава, является детальное изучение фазовых равновесий в широком диапазоне параметров (температура, парциальное давление летучего компонента, также концентрации компонентов), в том числе с учётом возможности образования твёрдых растворов.

В настоящем исследовании в качестве исходных материалов были использованы Li₂CO₃, Eu₂O₃ особой чистоты, предварительно прокаленные при 400 и 900 °С. В качестве восстановителя былиспользован гидрид лития LiH (не менее 98%, по содержанию гидридного водорода). Смеси прекурсоров с заданным соотношением компонентов-металлов непосредственно перед отжигом подвергали механохимической активации (МХА)с использованием вибрационной мельницы Retsch MM400 (размольные стаканы V=25 мл и шары d=5 мм, ZrO₂) в течение 30 мин. при частоте колебаний размольных стаканов 30 Гц.Операции, требующие сухой и инертной атмосферы, проводили с использованием перчаточного бокса СПЕКС ГБ22М. Синтез на воздухе проводили в алундовых тиглях и в муфельной печи. Во избежание потерь лития алундовые тигли предварительно отжигали с Li₂CO₃ (500-550 °C). Для синтеза в среде высокочистых Ar, H₂ или смеси Ar+5%H₂ применяли цилиндрические алундовые тигли ($d_{ghvmp} = 7$ мм, $d_{BHEWH} = 9$ мм, l = 35мм) и проточную кварцевую трубку-реактор, герметизируемую при помощи шлифовых соединений и обогреваемую трубчатой печью; образцы, отожженные в трубчатой печи, охлаждали до комнатной температуры в токе соответствующего газа. Продолжительность отжига образцов, прошедших МХА, не превышала 2–3 часа, увеличение продолжительности отжига не приводило к изменению фазового состава.

Экспериментальные дифрактограммы прекурсоров и образцов, синтезированных в настоящей работе, приведены на рис. 1.

Фундаментальные и прикладные аспекты электрохимической энергетики



Рисунок 1. Экспериментальные дифрактограммы: 1–Eu₂O₃, 2– Li₂CO₃, 3– LiH, 4– Li₂CO₃ + 4Eu₂O₃ (1000 °C, 2 ч, воздух), 5– Li₂CO₃ + Eu₂O₃ (900 °C, 2 ч, воздух), 6– Eu₂O₃ + 2LiH (650 °C, 2 ч, Ar + 5% H₂), 7– Eu₂O₃ + 2LiH (700°C, 2 ч, Ar + 5% H₂), 8– Eu₂O₃ + 2.9–3LiH (700 °C, 2 ч, Ar); •– ssEu₂O₃,◊– β-Li₂Eu₅O₈,♦– ssEuO.

Так, было подтверждено существование фазы LiEuO₂ [1-2], которая образуется при отжигесмесей Li₂CO₃ и Eu₂O₃ на воздухе (850-900 °C) в соотношении не



менее 3:2, более низкое соотношение приводит к двухфазным смесям LiEuO₂и твердого раствора (ss, solidsolution) Li₂OвEu₂O₃ (рис. 1). При восстановлении Eu₂O₃ с помощью LiH в зависимости от количества введенного восстановителя, температуры и атмосферы отжига, в равновесиях, наряду с фазой твердого раствора на основе монооксида европия Eu(Li)O_{1-δ}, также присутствуют смешанновалентные (Eu^{II}+Eu^{III}) фазы Li₂Eu₅O_{8-γ} (α и β-модификации) [3] и LiEu₃O_{4-δ} [4] (рис. 1). Монооксид и сесквиоксид европия образуют протяженные твёрдые растворы с Li₂O, растворимость лития в которых оценочно составляет не менее 50 и 30 мол. %, соответственно. В условиях эксперимента образование Eu₃O₄ [6] зафиксировано не было, что, по-видимому, связано с образованием тройных фаз (Li₂Eu₅O₈ и LiEu₃O₄) при восстановлении Eu₂O₃ гидридом лития.

На основании полученных данных была построена х–у-проекция Р–Т–х–уфазовой диаграммы системы Li–Eu–O (рис. 2–3) [7].

Номера полей (рис. 3) соответствуют равновесиям: $1 - Li_2O_2 - Eu_2O_3$, $2 - LiEuO_2 - ssEu_2O_3 - Li_2Eu_5O_8$, $3 - ssEu_2O_3 - Li_2Eu_5O_8$, $4 - LiEu_3O_4 - Eu_2O_3 - Li_2Eu_5O_8$, $5 - ssEu_2O_3 - Li_2O_2$, $6 - LiEu_3O_4 - LiEuO_2 - Li_2Eu_5O_8$, $7 - ssEu_2O_3 - LiEuO_2 - Li_2O_2$, $8 - ssEuO - ssLiEu_3O_4$, $9 - LiEuO_2 - ssLiEu_3O_4$, $10 - LiEuO_2 - Li_2O - ssLiEu_3O_4$, $11 - LiEuO_2 - Li_2O_2 - Li_2O_2$, 12 - ssEuO - Li, $13 - Li_2O - ssLiEu_3O_4$, $14 - Li - Li_2O - ssEuO$, равновесию Li-Li_2O - Eu соответствует нижний правый треугольник на рис. 2.



Рисунок 2. Концентрационная (х-у) проекция *P-T-х-у*-фазовой диаграммы системы Li-Eu-O.





Рисунок 3. Детальная картина фазовых равновесий с участием твёрдых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

Список литературы

- 1. Hashimoto Y. et al. //Chem. Mater. 2002. V. 14(8). P. 3245-3251.
- 2. Cantwell J.R. et al. // Solid State Sci. 2011. V. 13(5). P. 1006–1012.
- 3. Nyokong T., Greedan J.E. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. N. 1. P. 398-401.

4. *Borukhovich A.S., Troshin A.V. //* Springer Ser. Mater. Sci. 2018. V. 265. Springer, Cham.189 p.

- 5. Bärnighausen H. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1970. V. 374. N. 2. P. 201.
- 6. Ahn K. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106(4). P. 043918.
- 7. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. Accepted manuscript.