

**ПОЛУЧАВАНЕ И ТЕРМИЧНО ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

**Светлана Гениева, Румяна Янкова, Гинка Байкушева-Димитрова, Милувка Станчева\***

*Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Факултет по природни науки, 8010 Бургас,*

*\*Филиал на Русенски университет „Ангел Кънчев“, 7200 Разград, България*

[sgenieva@btu.bg](mailto:sgenieva@btu.bg)

**SYNTHESIS AND THERMAL CHARACTERIZATION OF  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

**Svetlana Genieva, Romyana Yankova, Ginka-Baikusheva-Dimitrova, Miluvka Stancheva\***

*Assen Zlatarov University, Department of Natural Sciences, 8010 Burgas,*

*\*Affiliate of “Angel Kanchev” University of Ruse, 7200Razgrad, Bulgaria*

[sgenieva@btu.bg](mailto:sgenieva@btu.bg)

**ABSTRACT**

The rare-earth selenites attract the attention of different researchers because its structure, properties and thermal stability are not studied enough. This class of compounds gradually extends its field of application as novel materials in instrumentation, in the production of luminophores and pigments, enamels and glazes for the ceramic industry. The thermal stability of  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , obtained by precipitation at 25°C of aqueous solutions of  $\text{ErCl}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  under non-isothermal conditions was studied. The powder diffraction analysis shown that the obtained compound is crystal, and IR- and thermogravimetric analyses registered a content of hydrated water molecules. The dehydration of the obtained selenite proceed in two steps at the temperature intervals 80–230°C and 250–330°C. An exothermic effect without weight loss is occurred at 430°C, which due to recrystallization of the selenite and its transformation to other polymorphic modification. Anhydrous  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$  gradually decomposed to  $\text{Er}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  at the temperatures 600, 746 and 900°C respectively.

*Keywords: rare-earth selenites, powder diffraction analysis, IR and thermogravimetric analysis*

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Редкоземните елементи и съединенията на тяхна база имат много важно значение независимо неговият си приложение в микроелектрониката, електротехниката, атомната и медицинската техника. Монокристалните редкоземни селениди се използват в качеството си на лазерни резонатори, тъй като притежават високи диелектрични свойства. Редица луминисцентни материали от оксиди, флуороксиди, фосфиди на редкоземните елементи и др. имат способността да се възбуждат от различни енергийни лъчения (от инфрачервени до рентгенови), като дават максимум в луминисцентния спектър, който съответства на оптимум в спектрална чувствителност на фотодатчика [1].

Селенитите на редкоземните елементи остават недостатъчно изследвани по отношение на структура, свойства и термична стабилност, въпреки че този клас съединения разширява постепенно областта си на приложение като нови материали в приборостроенето, в производството на луминофори и пигменти, емайли и глазури за керамичната промишленост. Предвид голямото разнообразие от области на приложение на редкоземните елементи, както и селенсъдържащите съединения, в частност селенитите, получаването и изследването на свойствата на селенитите на редкоземните елементи се явява актуално.

Селенитите на редкоземните елементи се получават чрез съвместно утаяване на водни разтвори на  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  и дадена сол на редкоземния елемент, например хлорид, като аморфните продукти съдържат различни количества вода. При нагряване в температурния интервал 60–165°C получените селениди губят хидратната си вода и преминават по-късно в кристална форма [6]. Отклоненията от обикновените условия на получаване водят до образуването на съответните хидрогенселениди или основни селениди, чийто състав зависи от концентрацията на  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , както и от атомния номер на редкоземния елемент [8].

Чрез разтваряне на  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в 20% разтвор на селенова киселина е получен прахообразен  $\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3$ , който е смесен с LiF в молно съотношение 1:2 [5]. Сместа е запечатана първо в

златна, след това в кварцова ампула, и нагрята до 870°C за 10 часа. Наблюдаваното значително разширяване на златната ампула след реакцията се дължи на отделянето на кислород и образуването на бледорозова кристална фаза от  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$ , притежаваща триклинна симетрия (P1) и кристалографски параметри  $a = 698.2(1)$  pm,  $b = 800.61(1)$  pm,  $c = 895.0(1)$  pm,  $\alpha = 71.38(1)^\circ$ ,  $\beta = 70.13(1)^\circ$ ,  $\gamma = 65.87(1)^\circ$  [5].

Други автори [3], чрез хидротермален синтез получават  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и установяват, че синтезираният от тях ербиев селенит притежава моноклинна симетрия (P2<sub>1</sub>/c) и параметри на кристалната решетка  $a = 17.0324$  Å,  $b = 9.7813$  Å,  $c = 11.9012$  Å,  $\beta = 105.97^\circ$ . Проведеният термогравиметричен анализ показва, че дехидратацията на селенита протича в температурния интервал 125–395°C с едностепенно отделяне на 4 mol кристализационна вода. Безводният  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$ , остава стабилен до 635°C, след което започва да се разлага с постепенно отделяне на 1 mol  $\text{SeO}_2$  и образуване на оксоселенит със състав  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$ . В температурния интервал 840–1000°C се отделя още 1 mol  $\text{SeO}_2$ , образува се оксоселенита  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SeO}_2$ , който при температури над 1100° се разлага до  $\text{Er}_2\text{O}_3$  с отделянето на последното количество селенов диоксид. Получените при термогравиметричния анализ фази от ербиеви оксоселенити са охарактеризирани чрез рентгенографски анализ, като за  $\text{Er}_2\text{SeO}_5$  ( $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SeO}_2$ ) е установена моноклинна симетрия с пространствена група P2/m и параметри на кристалната решетка  $a = 16.4608$  Å,  $b = 6.9318$  Å,  $c = 7.6944$  Å,  $\beta = 98.38^\circ$  [3].

Целта на научната разработка е при утаяване на водни разтвори на  $\text{ErCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  да бъде получен ербиев селенит, който от една страна да се изследва посредством различни физикохимични методи на анализ, а от друга – да се охарактеризира термичното му поведение в неизотермни условия на нагриване.

## МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  е получен чрез утаяване при 25°C на водни разтвори на стехиометрични количества  $\text{ErCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Разтворите с обем около 1 dm<sup>3</sup> бавно се разбъркват с пропиленна бъркалка (5 cm<sup>3</sup>/min). Утайката от получения селенит е оставена да съзре в матерния разтвор за 1 седмица, след което е филтрувана през шотов филтър (G4) под вакуум, промита е с дейонизирана вода и изсушена при стайна температура за още 1 седмица.

### *Химичен анализ*

Претеглени са 0,4±0,0001 g от получения  $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , поставени са в чаша с обем 50 cm<sup>3</sup> и е добавено ~1 cm<sup>3</sup> концентрирана HCl и малко количество дестилирана вода. Разтворът е нагрят до пълното разтваряне на селенита, след което прехвърлен количествено в мерителна колба от 100 cm<sup>3</sup> за анализиране съдържанието на  $\text{Se}^{4+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Съдържанието на Er(III) е определено чрез комплексонометрично титруване с индикатор ксиленолоранж [2], а това на Se(IV) чрез йодометричния метод на Котарски [4].

### *Рентгенографски анализ*

Кристалната структура е изследвана на прахов дифрактометър с Cu-Kα мишена и изчислена чрез X'Pert model Philips Material Research Diffractometer с записване на  $\theta$ -2 $\theta$  и  $\omega$  криви. Получените експериментални данни от изследването са в съответствие с описаните в литература [3].

### *ИЧ-спектроскопия*

Инфрачервеният спектър на получения ербиев селенит е снет на FT-IR спектрофотометър Bruker Tensor 27, Германия в диапазон 4000–400 cm<sup>-1</sup>, с вграждане на образците в KBr матрица. В ИЧ-спектри се регистрират ивици, характерни за валентните и деформационни колебания на водните молекули, както и такива за връзките  $\text{Se}^{4+}=\text{O}$  и  $\text{Er}-\text{O}$ .

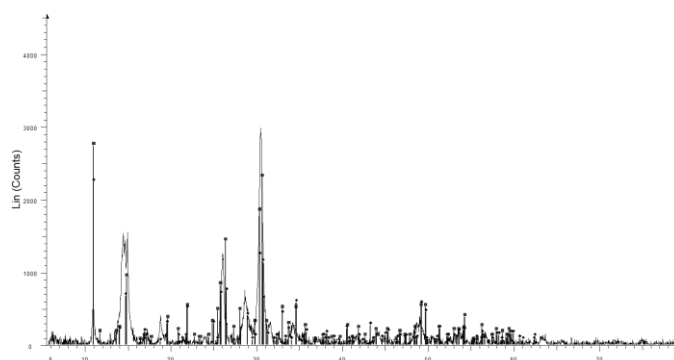
*Термогравиметричен анализ*

Термогравиметричният анализ е направен на апарат STA 449 F3 JUPITER (Netzsch), Германия със запис на TG-DTG/DSC криви при скорост на нагряване на образците 10°C/min от стайна температура до 900°C в поток от въздух (20 cm<sup>3</sup>/min).

**РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ**

Резултатите от проведения химичен анализ показват, че получената бледорозова фаза от ербиев селенит съдържа 49.7 mass% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 42.9 mass% SeO<sub>2</sub>, което отговаря на химичен състав Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

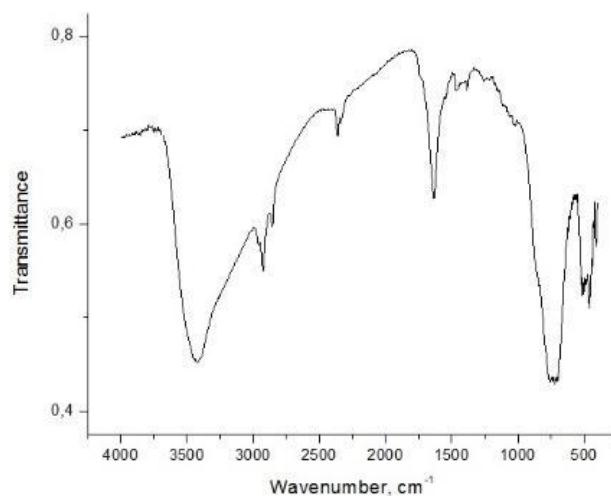
На фиг. 1 са показани експерименталните резултати от проведения рентгенографски анализ.



**Фиг. 1.** Рентгенографски анализ на Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

Данните анализ показват, че обработената след получаването фаза от ербиев селенит е кристална, притежава моноклинна симетрия с пространствена група P2<sub>1</sub>/m и кристалографски параметри  $a = 16.4613 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.9314 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6944 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,32^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 83.0 \text{ \AA}^3$ . Получените данни са в добро съответствие с известните за ербиев селенит от литературата [3, 7].

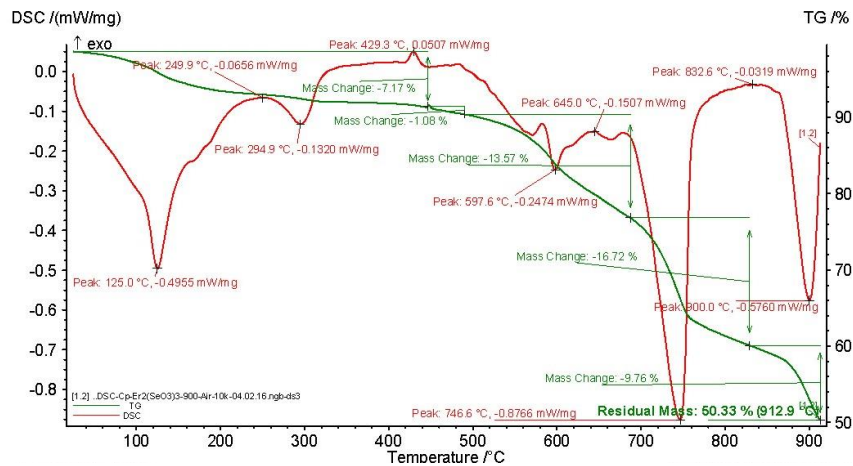
Инфрачервеноскопското изследване на получената фаза от Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O показва широка ивица на поглъщане при 3417 cm<sup>-1</sup> и ивица при 2924 cm<sup>-1</sup>, които се дължат на съответните валентни трептения на ОН-групите, а тази регистрирана при 1633 cm<sup>-1</sup> – на деформационните трептения на връзките във водните молекули (Фиг. 2).



**Фиг. 2.** ИЧ-спектър на получения Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

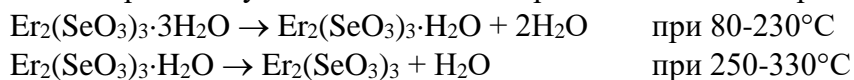
Регистрираните в ИЧ-спектър ивици в областта 800–400 cm<sup>-1</sup> се дължат се на трептенето на връзките в селенитния йон. Валентните трептения на връзката ν(Se–O) се появяват в областта 895–710 cm<sup>-1</sup>, а тези, дължащи се на ν(O–Se–O) в областта 525–355cm<sup>-1</sup> [7]. Характеристичните ивици на връзката Er–O не се отчитат в изследвания диапазон от дължина на вълната, тъй като както е известно от литературата, те се регистрират при около 300–250 cm<sup>-1</sup>.

Данните от проведения термогравиметричен анализ на Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O в неизотермни условия са представени на фиг. 3.



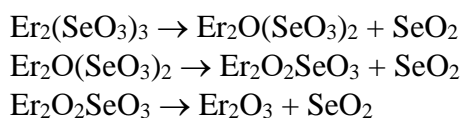
Фиг. 3. Термогравиметричен анализ на Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O в неизотермни условия

Дехидратацията на Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O протича двустадийно. Регистрираните два ендотермични ефекта с максимална скорост на дехидратация при температури съответно 125 и 295°C са доказателство за това. Стехиометрично изчисленото количество хидратна вода напълно отговаря на загубата на маса в експерименталната TG крива за двата стадия:



Тъй като и трите молекули вода се отделят при температури над 120°C в широк температурен интервал, същите не се отнасят като хидратни, а участват в координационна структура с Er<sup>3+</sup>.

Безводният Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> се оказва стабилен до около 500°C. При 430°C се наблюдава екзотермичен ефект без загуба на маса, който се дължи на рекристализацията селенита и преминаването му в друга полиморфна модификация с различен строеж. В интервала 500 – 660°C Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> се разлага с отделяне на 1 молекула SeO<sub>2</sub> и образуване на оксоселенита Er<sub>2</sub>O(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, който при 680 – 830°C губи още една молекула SeO<sub>2</sub> и се превръща в Er<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. За всеки процес на разлагане и отделяне на SeO<sub>2</sub> в DSC кривата се регистрира ендотермичен ефект. При 900°C с максимална скорост протича разлагане на оксоселенита, като при температура около 1100°C се образува Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цялостното разлагане на Er<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> може да се представи със схемата:



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дефинирането на процесите на образуване на междинен монохидрат при дехидратацията и междинни оксоселенити Er<sub>2</sub>O(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Er<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> при разлагането на

$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$  имат особено значение, тъй като в редукционна среда ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) същите се превръщат в съответните селениди, които притежават ценни полупроводникови свойства и намират приложение в полупроводниковата техника и микроелектрониката.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Яценко, С.П.1990: Яценко, С.П., Федорова Е.Г. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с *p*-металлами. Изд. „Наука“, Москва.
2. Chvarzenbach, G., G. Fliachka, *Komplexometrisches titrovanie*, Chimia, Moscow, 1970.
3. Gospodinov, G., M. Stancheva, *Monatshefte fur Chemie*, 130, 1999, pp. 725-730.
4. Kotarski, A., *Chemia Analyticzna*, 10, 1965, pp. 161-163.
5. Krugermann, I., M.S. Wickleder, *J. Solid State Chem.*, 167, 2002, pp. 113-118.
6. Maier, A.I., Yu.L.Suponitskii, M.Kh.Karapet'yants, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Khim. Tekhnol.*, 1971, 14, pp. 3-7.
7. Pedro, M., J.C. Trombe, A. Castro, *Journal of Materials Science Letters*, 14, 1995, pp. 994-997.
8. Savchenko, G.S., I.V.Tananaev, A.N. Volodina, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neotgan. Materialy*, 1968, 4, pp.1097-1107.