

## СИНТЕЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТЕНГЕРИТА-(Y) С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИССЛЕДОВАНИЕМ ЕГО СВОЙСТВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Киришнева Е.А.<sup>1</sup>, Сайкова С.В.<sup>1,2</sup>, Куклин А.В.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, РФ, Красноярск

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, РФ, Красноярск

<sup>3</sup> Упсальский университет, Швеция, Уппсала

[eakirshneva@gmail.com](mailto:eakirshneva@gmail.com)

Синтетический тенгерит-Y с формулой  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2-3H_2O$  является представителем карбонатов редкоземельных элементов. Данный материал имеет орторомбическую кристаллическую решетку и относится к пространственной группе Bb21m [1]. Атомы иттрия в девятерной координации с карбонатными группами образуют гофрированные слои. Связь слоев между собой также обеспечивается за счет карбонатных групп. Благодаря особенностям структуры тенгерит-(Y) является перспективным прекурсором для синтеза как объемных, так и двухмерных люминесцентных материалов, путем допирования редкоземельными элементами.

Целью работы является получение порошков карбоната иттрия с применением методов анионообменного осаждения и гидротермального синтеза. А так-

же исследование полученного продукта теоретическими и физико-химическими методами.

Процесс анионообменного осаждения осуществлялся с применением анионитов АВ-17-8 и АН-31. АВ-17-8 представляет собой сильноосновный гелевый анионит, сополимер стирола и дивинилбензола с четвертичными триметиламмониевыми функциональными группами. Слабоосновный анионит АН-31 так же имеет гелевую структуру и является сополимером стирола и дивинилбензола, однако в качестве функциональных групп содержит вторичные и третичные аминогруппы. Перед проведением синтеза все аниониты были переведены в карбонатную форму, по методике, подробно описанной в работе [2].

Процесс синтеза включает в себя две

Таблица 1 – Условия проведения синтеза карбоната иттрия

№ образца	Тип анионита, применяемого на стадии анионообменного осаждения	Время гидротермальной обработки, ч	Фазовый состав продуктов синтеза
1		24	
2	АН-31	20	$Y_2(OH)_5(NO_3)_x nH_2O$
3		16	
4	АВ-17-8	16	$Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$

стадии: анионообменное осаждение гидроксокарбонатов иттрия и гидротермальную обработку продуктов осаждения.

Для проведения анионообменного осаждения 0.25М раствор нитрата иттрия приводили в контакт с навеской анионита. Процесс осаждения вели в течение 1 ч при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой. Полученный продукт осаждения вместе с контактным раствором отделяли от анионита с помощью сита, и помещали в тефлоновый вкладыш автоклава. Гидротермальную обработку проводили в течение различного времени (16-24 ч) при температуре 120 °С (табл.1).

Для определения фазового состава продукты синтеза были исследованы при помощи рентгенофазового анализа (рис. 1-2). Исходя из полученных данных образцы, полученные с применением слабоосновного анионита АН-31 кристаллизуются в гидроксонитрат иттрия, независимо от времени гидротермальной обработки. Это вероятно связано с неполным осаждением нитрата иттрия на стадии анионообменного осаждения. Тем не менее все образцы хорошо кристаллизованы, что позволяет сделать вывод о возможности проведения гидротермальной обработки в течение 16 ч.

Применение сильноосновного анионита на стадии анионообменного осаждения обеспечивает получение чистой фазы  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ , после гидротермальной обработки в течение 16 ч (рис. 2а). Кроме того, состав полученного в ходе синтеза образца 4 был подтвержден с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2б). Широкая линия поглощения в области  $3428 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колеба-

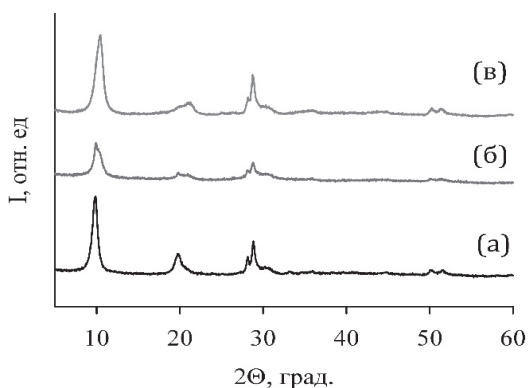


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов, полученных анионообменным осаждением с применением анионита АН-31 после гидротермальной обработки в течение: а – 24 ч, б – 20 ч, в – 16 ч. Все пики соответствуют фазе  $Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot nH_2O$

ниям ОН-групп. Полосы при  $1406-1521$  и  $844-1083 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $CO_3$ -групп. Слабовыраженная полоса поглощения  $667 \text{ см}^{-1}$  характерна для колебания Y-O.

Теоретическое исследование синтетического карбоната иттрия проводилось с помощью программного пакета VASP, в основе алгоритмов которого лежит теория функционала плотности. Для объемного материала была оптимизирована структура, а также рассчитаны электронные и оптические свойства.

Оптимизация структуры не приводит к значительным изменениям параметров решетки. Расчет зонной структуры материала проводился с применением функционала GGA-PBE. Исходя из полученных данных ширина запрещенной зоны карбоната иттрия составляет 5,51 эВ, что демонстрирует его изоляционные свойства. Также были рассчитаны оптические свойства карбоната иттрия. Исследуемый материал прозрачен в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне, а максимумом поглощения

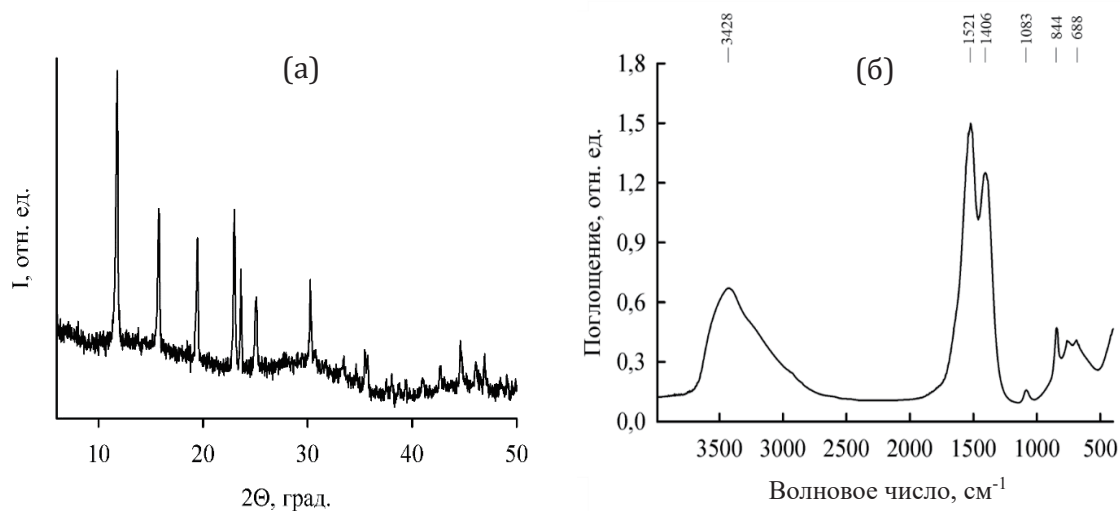


Рисунок 2

а – рентгенограмма образца, полученного анионообменным осаждением с применением анионита АВ-17-8 после гидротермальной обработки в течение 16 ч. Все пики соответствуют фазе  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ .  
 б – ИК-спектр  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$

достигается в УФ области спектра при длине волны  $\lambda=155$  нм.

Таким образом в ходе исследования было выявлено, что применение слабоосновного анионита не обеспечивает полного осаждения иттрия в процессе анионообменного осаждения, что приводит к формированию фазы  $Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot nH_2O$  на стадии гидротермальной обработки. Применение сильноосновного анионита АВ-17-8 в карбонатной форме на первой стадии синтеза обеспечивает получение свободной от примесей фазы

карбоната иттрия после гидротермальной обработки в течение 16 ч.

По результатам теоретического исследования синтетический тенгерит-(Y) представляет собой слоистый не ван-дер-Ваальсовый материал, ширина запрещенной зоны которого составляет 5,51 эВ при расчёте методом РВЕ, и максимумом поглощения в УФ области спектра при длине волны  $\lambda=155$  нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10047).

### Список литературы

- 1 Miyawaki R., Matsubara S. A // Bulletin of the National Science Museum Series C. 2004. Т. 30. С. 1-4.
- 2 Сайкова С. В., Киршнева Е. А., Пантелеева М. В., Пикурова Е. В., Евсевская Н. П. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 2. С. 177.

# SYNTHETIC TENERITE-(Y) SYNTHESIS WITH FURTHER STUDY OF ITS PROPERTIES BY PHYSICO-CHEMICAL AND QUANTUM-CHEMICAL METHODS

*Kirshneva E.A.<sup>1</sup>, Saikova S.V.<sup>1,2</sup>, Kuklin A.V.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

<sup>2</sup>The Siberian Federal University

<sup>3</sup>Department of Physics and Astronomy, Uppsala University

[ekirshneva@gmail.com](mailto:ekirshneva@gmail.com)

Synthetic tenerite-Y with the formula  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2-3H_2O$  is a representative of carbonates of rare earth elements. This material has an orthorhombic crystal lattice and belongs to the space group Bb21m [1]. Yttrium atoms in ninefold coordination with carbonate groups form corrugated layers. The connection between the layers is also provided by carbonate groups. Due to the structural features tenerite-(Y) is a promising precursor for the synthesis of both bulk and two-dimensional luminescent materials by doping with rare earth elements.

The goal of this work was to obtain powders of yttrium carbonate using the methods of anion-exchange precipitation and hydrothermal synthesis, and study of the resulting product by theoretical, physical and chemical methods.

In the present study the synthesis of tenerite-(Y) was carried out using the method of anion exchange resin precipitation to obtain yttrium hydroxocarbonates and hydrothermal treatment of precipitation products.

According to the data available from experiment (Table 1), it was revealed that the most optimal is to carry out anion exchange precipitation using the AB-17-8 anion exchange resin. In this case, hydrothermal treatment of precipitation products for 16 h leads to the formation of a pure yttrium carbonate phase.

Based on the results of a theoretical study, synthetic tenerite-(Y) is a layered non-van der Waals material with a band gap of 5.51 eV and an absorption maximum in the UV region of the spectrum at a wavelength of  $\lambda=155$  nm.

**Table 1 – Conditions for carrying out synthesis of yttrium carbonate**

No. of sample	Type of anion exchange resin	Hydrothermal treatment time, h	Phase composition of synthesis products
1		24	
2	AH-31	20	$Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot nH_2O$
3		16	
4	AB-17-8	16	$Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$

## References

- 1 Miyawaki R., Matsubara S. A // Bulletin of the National Science Museum Series C. 2004. T. 30. C. 1-4.