

ОКСОИОДИДЫ ЛАНТАНИДОВ

Н.С. Рукк[@], доцент, Р.М. Закалюкин^{*}, доцент, А.Ю. Скрыбина, аспирант*Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского***Кафедра автоматики, электротехники и электроники им. А.В. Нетушила**Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия**@ Автор для переписки, e-mail: roukkn@inbox.ru*

В обзоре рассмотрены и обобщены различные методы синтеза оксоидидов РЗЭ, а также данные по их строению и термической устойчивости. Представлены имеющиеся в литературе фазовые диаграммы с участием оксоидидов РЗЭ и иодидов щелочных металлов и серебра. Приведены и обобщены структурные данные для оксоидидов РЗЭ, в том числе и для оксоидидов, образованных атомами РЗЭ с различными степенями окисления (La, Sm, Eu). Рассмотрены спектры люминесценции оксоидидов РЗЭ, допированных катионами Ce, Pr, Nd, Sm.

Ключевые слова: *редкоземельные элементы (РЗЭ), иодид, оксоидиды, фазовые равновесия, кристаллическая структура.*

LANTHANIDE OXYIODIDES

N.S. Rukk[@], R.M. Zakalyukin, A.Yu. Skryabina*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia**@ Corresponding author e-mail: roukkn@inbox.ru*

The present review is devoted to consideration and generalization of a number of synthetic methods for lanthanide oxoiodides preparation as well as to consideration of their structural particularities and thermal stability. Phase diagrams with the participation of REE oxoiodides, alkaline metal iodides or silver iodide are given and discussed. All the systems are characterized by the solid solution formation on the basis of the pure compounds, while the systems with the participation of alkaline metal iodides are characterized by the formation of incongruent melting compounds. Structural data concerning oxoiodides of lanthanides with different oxidation states and with the participation of some other elements (carbon, nitrogen, barium, osmium, etc) are present and overviewed. Possible areas of application (catalysis, X-ray detectors, medical diagnostics) including distinct luminescent properties of Ce-, Pr-, Nd-, Sm-doped REE oxoiodides are underlined.

Keywords: *rare earth elements (REE), iodide, oxoiodides, phase equilibria, crystal structure.*

Введение

Соединения лантанидов, прежде всего, их галогениды и оксогалогениды, в частности, иодиды, весьма перспективны для изготовления металлогалогенных ламп, более эффективных, по сравнению с лампами накаливания, и не имеющих альтернативы при мощности, превышающей 5 кВт. Металлогалогенные лампы обладают высокими значениями световой отдачи (до 100 лм/Вт) и индекса цветопередачи (~ 95), а их срок службы составляет около 20000 ч [1–3]. Ln³⁺-допированные (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) оксогалогениды редкоземельных элементов харак-

теризуются перспективными сцинтилляционными свойствами и, в отличие от соответствующих галогенидов, они менее гигроскопичны и более устойчивы [4–8]. Для практического применения кристаллов оксоидидов лантанидов в качестве быстрых сцинтилляторов важны разрешенные 5d-4f-переходы, с которыми и связано наблюдаемое свечение [6–8]. Сцинтилляторы могут использоваться: в качестве детекторов рентгеновского излучения, для позитронно-эмиссионной томографии ПЕТ и однофотонной позитронно-эмиссионной компьютерной томографии СПЕКТ. Сцинтилляционные кристаллы, активированные ионами РЗЭ, применяются в гамма-кар-

тажных детекторах для геологоразведки и медицины [5, 7].

Известно также [9, 10], что иодиды лантанидов, в частности, иодид самария(II), который в большинстве случаев используют в растворе тетрагидрофурана (THF) в виде $[\text{Sm}(\text{THF})_2\text{I}_2]$, являются сильными кислотами Льюиса и активными катализаторами в синтетической органической химии. Можно предположить, что и другие иод- и кислородсодержащие соединения РЗЭ смогут найти применение для получения соединений различного состава и с заданным набором свойств.

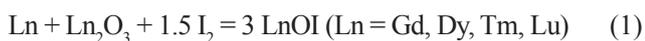
В свете вышесказанного большое значение приобретает установление оптимальных условий синтеза, структурных особенностей, фазового состава и устойчивости оксиоидов и родственных соединений.

В литературе имеется достаточно много сведений, касающихся галогенидов лантанидов, хотя по-прежнему иодиды РЗЭ остаются наименее изученными [11–43]. Соответствующие оксогалогениды известны менее ста лет, активное изучение их началось только в 60–70-х годах прошлого столетия, причем наиболее изученными в настоящее время являются оксохлориды и оксобромиды РЗЭ.

Цель настоящего обзора – систематизация и обобщение разрозненных данных по условиям получения, строению, термической устойчивости и некоторым свойствам оксиоидов лантанидов и других родственных соединений.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИОИДИДОВ ЛАНТАНИДОВ СОСТАВА LnOI

I. Получение оксиоидов лантанидов при взаимодействии металла, его оксида и кристаллического иода по суммарной реакции [14–16]:



Для снижения температуры протекания реакции и увеличения выхода продукта предварительно получают мелкодисперсные порошкообразные металлы



Все подготовительные операции выполняют в «сухом» боксе в инертной атмосфере.

Разновидностью метода является ударный синтез оксиоидов, когда реакцию стехиометрической смеси оксида, порошкообразного металла и иода инициируют за счет двукратного подрыва [17, 18]. Состав полученных оксиоидов LnOI ($\text{Ln} = \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Lu}$) точно соответствует стехиометрическому, однако низкий выход продукта и технологическая сложность процесса ударного синтеза препятствуют широкому распространению этого метода в лабораторной практике.

путем гидрирования и последующего дегидрирования слитков соответствующего лантанида. Гидрирование проводят в токе водорода в температурном интервале 600–650°C в течение 5 ч. Получившиеся хрупкие гидриды растирают в ступке и подвергают дегидрированию в вакууме при температуре 700–750°C в течение 3 ч [14–16]. Далее в атмосфере инертного газа готовят смеси стехиометрических количеств мелкодисперсного металла, иода и соответствующего оксида. Синтез проводят в предварительно вакуумированных и отпаянных кварцевых ампулах. Образование оксиоидов лантанида протекает в интервале температур 500–550°C как результат двух последовательных процессов:



Показано [14, 15], что при 155–160°C иод начинает взаимодействовать с мелкодисперсным порошком металлического лантанида, а при 180–190°C происходит бурное горение металла в иоде с образованием иодида и оксиоидов лантанида. При 250°C реакция несколько замедляется и практически прекращается уже при 300°C, но в интервале температур 350–420°C вновь происходит взаимодействие ранее получившегося иодида лантанида с его оксидом и образование конечного продукта – оксиоидов. На основании термографических исследований разработан методика синтеза оксиоидов лантанидов, согласно которой синтез проводится в течение 3 ч при 500–550°C [14, 15].

Получение оксиоидов РЗЭ, активированных другими лантанидами (празеодимом, неодимом, самарием и европием), проводят аналогично синтезу неактивированных образцов из предварительно полученных активированных оксидов, мелкодисперсных порошков металлов и элементарного иода [5]. Синтез проводят в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500–550°C в течение 3 ч:

II. Взаимодействие оксидов лантанидов с иодидом аммония [17, 19–22]. Взаимодействие оксидов лантанидов с иодидом аммония начинается при 260–265°C и протекает в две стадии. На первой стадии образуется комплекс состава $\text{LnI}_3 \cdot 3\text{NH}_3$:



который далее взаимодействует с неизрасходованным оксидом Ln_2O_3 с образованием оксиоидов – это вторая стадия процесса:



Выявлены оптимальные условия синтеза LnOI (Ln = Gd): соотношение $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{I} = 1:4$, температура отжига 370°C , время выдерживания образца в печи 2 ч [22]. При меньшей температуре и большем содержании иодида аммония увеличивается время отжига. Показано [19, 22], что температура начала образования оксоиодидов лантанидов возрастает в ряду La–Gd–Ho и составляет: $300, 330$ и 345°C , соответственно, тогда как температура их разложения в том же ряду уменьшается от 440 (Ln = La) до 400 (Ln = Gd) и 390°C (Ln = Ho). Отмечено [21], что взаимодействие оксида иттрия и иодида аммония протекает бурно и в одну стадию, причем образующийся оксоиодид иттрия практически сразу же разлагается.

Описан синтез оксоиодида лантана при взаимодействии La_2O_3 и NH_4I , взятых в мольном отношении $1:2$, при нагревании [17, 19]. Оксоиодид лантана получается также при нагревании смеси La_2O_3 и LaI_3 при 750°C в течение 10 ч [23]. Реакции следует проводить в темноте, в вакуумированных кварцевых ампулах, а все манипуляции с исходными веществами и продуктами реакций – в инертной атмосфере (аргон).

III. Окисление иодидов лантанидов кислородом [17, 24].

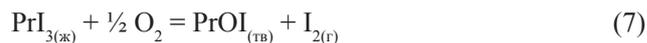
Однофазный оксоиодид празеодима получают по реакции:



Конечным продуктом является смесь состава $\text{YOI} + \text{Y}_2\text{O}_3$ [29]. Аналогично можно получить оксоиодиды самария, тулия и иттербия при нагревании кристаллогидратов их иодидов в потоке воздуха [28]. При обезвоживании гексагидрата иодида европия(III) в высоком вакууме сначала получают иодид европия(II), который выдерживают в потоке влажного воздуха при 100°C до прекращения выделения иода, а затем нагревают в вакууме, либо выдерживают при 750°C в течение 8 ч в атмосфере азота. В последнем случае получают микрокристаллы оксоиодида европия [28]. Аналогичным образом получают оксоиодид диспрозия (прокаливание иодида диспрозия в потоке воздуха с последующим выдерживанием его при 200°C в вакууме).

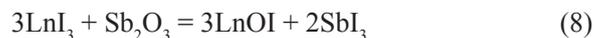
VI. Испарение водного раствора иодида лантанида

В некоторых случаях применяют водный раствор, насыщенный по отношению к иодиду аммония. Водные растворы испаряют досуха, а сухой остаток нагревают до 550°C для удаления летучих побочных продуктов. Так можно получить оксоиодиды самария, туллия и иттербия [17, 30].



Иодид празеодима расплавляют в графитовом контейнере (для предотвращения взаимодействия PrI_3 с кварцем), с последующим продуванием кислородом при его парциальном давлении около 0.133 Па [24].

IV. Взаимодействие иодидов лантанидов с оксидом сурьмы(III) [26–28]:



Стехиометрическую смесь безводного иодида лантанида и оксида сурьмы, приготовленную в боксе в отсутствие влаги и кислорода, помещают в кварцевый реактор, вакуумируют до остаточного давления около 1 Па и запаивают. Реактор медленно нагревают в трубчатой печи до 400°C , а затем выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов для удаления летучего трииодида сурьмы, который конденсируется в холодной части кварцевой трубки. В ряде случаев для улучшения кристалличности образцов получившийся оксоиодид нагревают до 700°C без его дальнейшего разложения.

V. Термическое разложение кристаллогидратов иодидов лантанидов [29].

Процесс разложения можно представить в следующем виде:

VII. Твердофазный синтез путем взаимодействия оксида лантанида с его иодидом по реакции [4, 28]:



Смесь иодида и оксида соответствующего лантанида, полученную в «сухом» боксе в атмосфере аргона, нагревают в закрытой кварцевой ампуле при 1000°C в течение 10 ч. Оксоиодид эрбия получают аналогично в танталовой лодочке при 1050°C [30].

Основные способы получения оксоиодидов лантанидов представлены на рис. 1.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОИОДИДОВ ЛАНТАНИДОВ В НИЗКИХ И/ИЛИ РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Для получения указанных соединений в систему необходимо вводить восстановитель, например, металлический натрий или барий, органические соединения (например, тиокарбамид) и т.д. Реакции лучше протекают в присутствии катализатора, например, цианамид лития [31–34].