

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Janina WYSOCKA-LISEK, Stanisław RADZKI

Preparatyka kryształofosforów w oparciu o borany pierwiastków ziem rzadkich.

I. Otrzymywanie boranów pierwiastków ziem rzadkich

Препаратика кристаллофосфоров на основе боратов редкоземельных элементов.

I. Получение боратов редкоземельных элементов

The Preparation of Crystalphosphors Based on Rare Earth Borates.

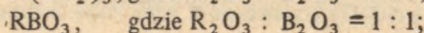
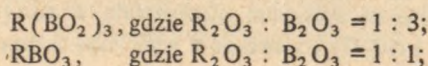
I. The Preparation of Rare Earth Borates

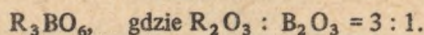
Zjawisko luminescencji pierwiastków ziem rzadkich znane jest od dawna, jednak dopiero w ostatnich latach luminofory, w których pierwiastki ziem rzadkich są użyte bądź jako matryce, bądź też jako aktywatory, znajdują olbrzymie zastosowanie w licznych dziedzinach nauki i techniki [1].

Foto- i katodoluminescencja samaru, europu, terbu, dysprozu, erbu i tulu w boraksie obserwowana była już w r. 1925 przez Nicholisa [2]. Od tego czasu badania nad układami boranowymi stanowią pewną część niezwykle licznych prac nad kryształofosforami wykorzystującymi pierwiastki ziem rzadkich. Sekine [3] badał termoluminescencję boranu litu aktywowanego manganem. Różne borany wapniowców w charakterze matryc luminoforowych opisane są przez Witzmanna i współprac. [4, 5], Verstegea [6], Leonowa [7], Natha [8], Chenota [9] i innych autorów [10, 11]. Niektóre z tych kryształofosforów były aktywowane lantanowcami, np. cerem, samarem [7], europem [9, 10] i terbem [3, 6, 10, 11].

Badaniom luminoforów, w których matrycami były borany pierwiastków ziem rzadkich aktywowane lantanowcami, poświęcono stosunkowo mało uwagi. Należy wymienić tu prace Borchardta [12], Smirnowej i współprac. [13, 14] oraz Yokoty [15].

Na podstawie badań wykresów fazowych układów $R_2O_3 - B_2O_3$ [16] (R – pierwiastek ziem rzadkich) stwierdzono istnienie następujących boranów pierwiastków ziem rzadkich:





Preparatyka tych boranów możliwa jest bądź przez stapianie tlenków pierwiastków ziem rzadkich z tlenkiem boru lub kwasem borowym, bądź też na drodze mokrej przez wytrącanie osadów z roztworów soli pierwiastków ziem rzadkich.

W pierwszym przypadku stechiometryczne ilości tlenków po wymieszaniu z tlenkiem boru lub kwasem borowym wygrzewa się w wysokich temperaturach, których wartość, według danych różnych autorów, waha się od 800 do 1400°C. [17–20].

W drugim przypadku otrzymywanie boranów pierwiastków ziem rzadkich ze względu na ich małą rozpuszczalność polega na ich wytrącaniu za pomocą boraksu lub boranu amonowego z roztworów soli pierwiastków ziem rzadkich o *pH* 6,5–6,9 [21].

Celem przedstawianej pracy było opracowanie metody otrzymywania boranów pierwiastków ziem rzadkich, a także ustalenie sposobu wprowadzania aktywatora do kryształofosforu.

Próby preparowania prowadzono następującymi metodami:

1. Z wodnych roztworów soli pierwiastków ziem rzadkich przez wytrącanie boranem amonowym.

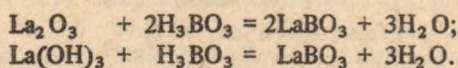
2. Na drodze reakcji w fazie stałej przez rozcieranie tlenków lub wodorotlenków pierwiastków ziem rzadkich z kwasem borowym w temperaturze pokojowej bądź przez wygrzewanie mieszanin tlenków z kwasem borowym w wysokich temperaturach.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura. We wszystkich eksperymentach używano tlenków pierwiastków ziem rzadkich o czystości ok. 99,9% i H_3BO_3 cz.d.a. Prażenie i wygrzewanie prowadzono w piecu silitowym VEM-KO-14 produkcji NRD. Spektrogramy widm w podczerwieni wykonano na spektrofotometrze Carl Zeiss – Jena UR-20, przygotowując próbki w postaci pastylek z bromkiem potasu.

Tok pracy. W celu otrzymania boranu praeodymu na drodze mokrej roztwór chloru praeodymu zadawano nadmiarem kwasu borowego, a następnie alkalizowano za pomocą NH_4OH do *pH* = 6,9. Po 2 dniach otrzymywano drobnokrystaliczny osad, który po wysuszeniu analizowano metodą spektrofotometrii w podczerwieni.

Przeprowadzając próby otrzymywania boranów na drodze reakcji topochemicznej, rozcierano w moździerzu agatowym odważki $La(OH)_3$ i La_2O_3 z wyliczoną ilością kwasu borowego (z 10% nadmiarem) w myśl reakcji:



Próby otrzymywania boranów pierwiastków ziem rzadkich przez wygrzewanie ich tlenków zmieszanych z kwasem borowym prowadzono w następujący sposób: odważki tlenków Y_2O_3 , La_2O_3 i Nd_2O_3 rozcierano z wyliczoną ilością H_3BO_3 (z 10% nadmia-

rem) w takiej proporcji, aby otrzymać następujące układy: $R_2O_3 : B_2O_3 = 1 : 3, 1 : 1$ i $3 : 1$, a następnie wyprażano te mieszaniny w różnych temperaturach. Jeżeli temperatura prażenia przekraczała 1100°C , używano tygli platynowych.

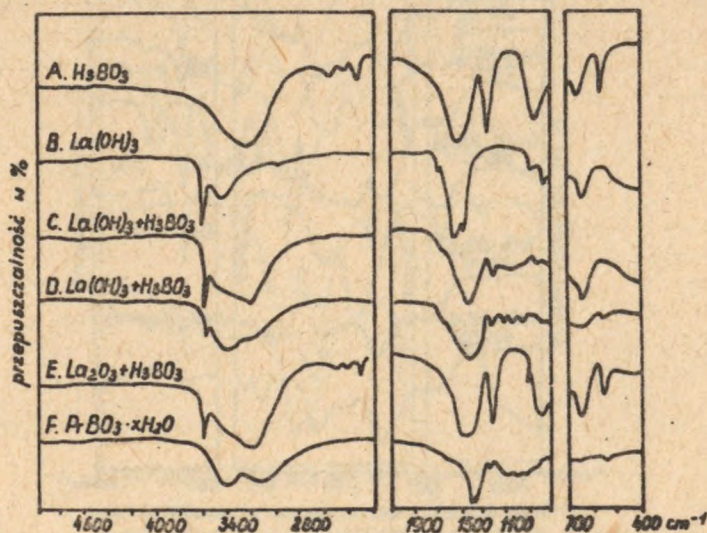
Przebieg reakcji, a także strukturę otrzymanych boranów analizowano przy wykorzystaniu widm absorpcyjnych w podczerwieni w zakresie od 5000 do 400 cm^{-1} .

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Analiza widma oscylacyjnego preparatu otrzymanego na drodze mokrej przez zadawanie chlorku prazeodymu nadmiarem boranu amonowego (ryc. 1 – krzywa F) wskazuje, że otrzymano na tej drodze mieszaninę uwodnionego boranu prazeodymu o strukturze aragonitu [22] (słabo zaznaczone pasmo ok. 1300 cm^{-1}) i boranu amonowego (pasmo 1500 cm^{-1} – wiązanie $B_{(3)}-O$ i pasmo 3200 cm^{-1} – grupa NH_4^+).

Otrzymywanie boranów pierwiastków ziem rzadkich na drodze ich krystalizacji z roztworu wodnego wymaga późniejszego wyprażania osadu w temperaturach rzędu $1300-1400^\circ\text{C}$ celem odparowania nadmiaru B_2O_3 . Wprowadzenie nadmiaru boranu amonowego jest konieczne, gdyż w przypadku zadawania roztworu soli pierwiastków ziem rzadkich stechiometryczną ilością, osady nie wytrącają się. Ze względu na konieczność wysokotemperaturowej obróbki otrzymanych osadów metoda preparowania boranów pierwiastków ziem rzadkich na mokro jest bardziej skomplikowana w stosunku do metody preparowania tych boranów na drodze reakcji w fazie stałej.

Na ryc. 1 przedstawiono widma oscylacyjne H_3BO_3 (krzywa A) i $La(OH)_3$ (krzywa B) w porównaniu z widmami preparatów otrzymanych przez rozcieranie: $La(OH)_3$ z H_3BO_3



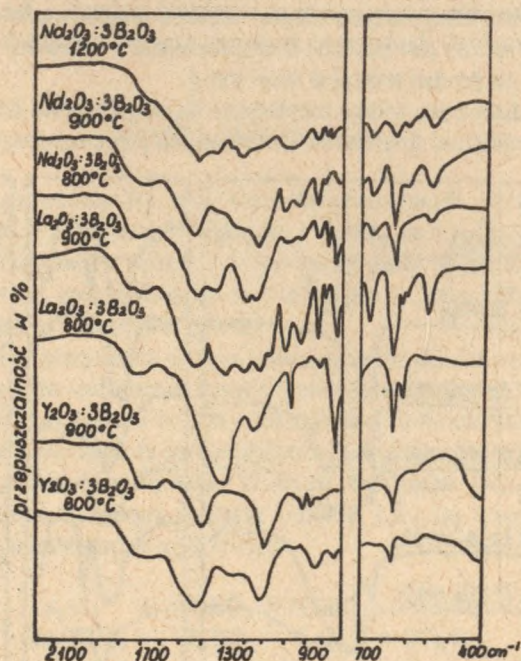
Ryc. 1. Widma oscylacyjne H_3BO_3 (A) i $La(OH)_3$ (B) w porównaniu z widmami otrzymanych preparatów

(krzywa C), $\text{La}(\text{OH})_3$ (świeżo strąconego za pomocą amoniaku) z kwasem borowym (krzywa D) i La_2O_3 z H_3BO_3 (krzywa E).

Z analizy powyższych widm wynika, że podczas rozcierania następuje częściowa reakcja wodorotlenku lantanu z kwasem borowym do ortoboranu LaBO_3 , natomiast w przypadku rozcierania tlenku lantanu z kwasem borowym reakcja otrzymywania boranu lantanu jest ledwie zapoczątkowana.

Widma oscylacyjne preparatów, otrzymanych przez wyprażanie tlenków: Y_2O_3 , La_2O_3 i Nd_2O_3 z kwasem borowym w stosunku $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 3$ w temp. 800 i 900°C, przedstawione są na ryc. 2. W przypadku układów $\text{Y}_2\text{O}_3 : 3\text{B}_2\text{O}_3$ i $\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{B}_2\text{O}_3$ prażonych w temp 800°C powstają metaborany $\text{Y}(\text{BO}_2)_3$ i $\text{Nd}(\text{BO}_2)_3$, o czym świadczą pasma absorpcji ok. 500, 640, 1100, 1200 i 1400 cm^{-1} [23]. W temp. powyżej 900°C rozpoczyna się przejście metaboranów itru i neodymu w szkliwa, na co wskazuje zanik pasma absorpcji ok. 1200 cm^{-1} w widmie tych układów. W temp. 1200°C otrzymuje się szkliwa, co powoduje, że pasma absorpcji próbek wygrzewanych w tej temperaturze nie są dostatecznie wykształcone, co pokazano na przykładzie układu $\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{B}_2\text{O}_3$.

Natomiast reakcja tworzenia się metaboranu lantanu $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ w temp. ok. 800°C nie jest jeszcze zakończona, o czym świadczy brak dobrze wykształconego pasma absorpcji w zakresie ok. 500 cm^{-1} . Po wyprażeniu w temp. 900°C układu $\text{La}_2\text{O}_3 : 6\text{H}_3\text{BO}_3$ otrzymano metaboran lantanu o prawidłowej strukturze krystalicznej. Przeprowadzone ekspe-



Ryc. 2. Widma oscylacyjne metaboranów pierwiastków ziem rzadkich otrzymanych przez spiekanie R_2O_3 z H_3BO_3 w różnych temperaturach

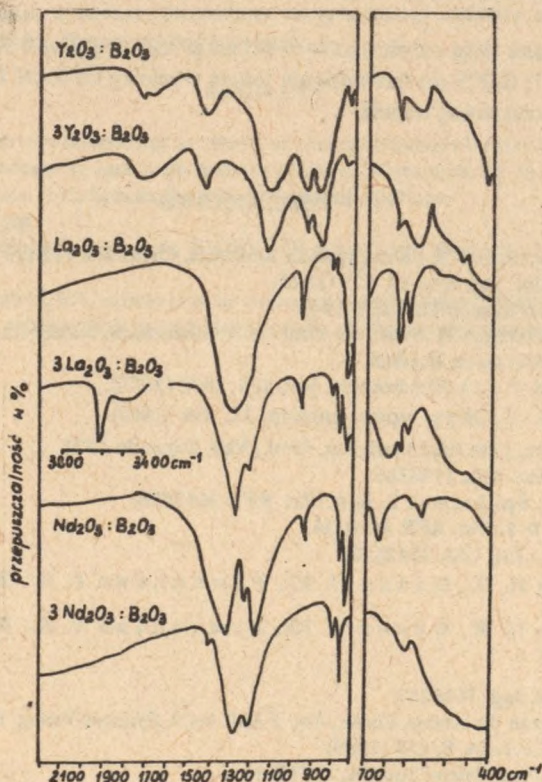
rymenty wskazują, że optymalna temperatura otrzymywania metaboranów pierwiastków ziem rzadkich wynosi 900°C .

Na ryc. 3 przedstawiono widma oscylacyjne preparatów otrzymanych przez wyprażanie w temp. 1200°C tlenków pierwiastków ziem rzadkich z kwasem borowym w takim stosunku, aby powstały układy $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ i $3\text{R}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$.

Otrzymano ortoboran itru YBO_3 o strukturze krystalicznej „boranu itru”, charakterystycznej dla ortoboranów itru i lantanowców od samaru do iterbu [24] (pasma absorpcji 405, 550, 720, dwa pasma ok. 900 i pasmo 1100 cm^{-1}).

Otrzymano również ortoborany LaBO_3 i NdBO_3 o strukturze aragonitu [24] (pasma 670, 740, 780, 800, 950 i 1300 cm^{-1}).

Natomiast w przypadku spiekania tlenków: Y_2O_3 , La_2O_3 i Nd_2O_3 z kwasem borowym w stosunku 3 : 1 otrzymano mieszaniny zawierające nieprzereagowane tlenki (charakterystyczne pasmo absorpcji wiązania metal-tlen w zakresie $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) i borany o trudnej do zidentyfikowania strukturze. Występujące w przypadku układu $3\text{La}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ ostre pasmo grupy wodorotlenowej w zakresie 3600 cm^{-1} związane jest z charakterystycz-



Ryc. 3. Widma oscylacyjne ortoboranów pierwiastków ziem rzadkich otrzymanych przez spiekanie R_2O_3 i H_3BO_3 w temp. 1200°C

ną dla świeżo wyprażonego tlenku lantanu właściwością częściowego przereagowania tego tlenku do wodorotlenku pod wpływem wilgoci z powietrza.

Z powyższych danych wynika, że preparowanie ortoboranów należy prowadzić w temp. 1200°C. W przypadku wygrzewania układów $3R_2O_3 : B_2O_3$ nie otrzymuje się czystego związku chemicznego, jednak układ taki może mieć interesujące własności luminescencyjne.

Metoda wprowadzania aktywatora do matrycy kryształofosforu została opracowana na przykładzie ortoboranu itru aktywowanego europem o różnych stężeniach.

Ponieważ preparatyka luminoforów opartych na boranach pierwiastków ziem rzadkich polega na wysokotemperaturowym wygrzewaniu tlenków tych pierwiastków z kwasem borowym, więc aktywator należy wprowadzić już we wstępnym etapie otrzymywania tlenków pierwiastków ziem rzadkich.

Metoda polega na przygotowaniu oznaczonych roztworów YCl_3 i $EuCl_3$ oraz ich zmieszaniu w takiej proporcji, aby następnie po strąceniu szczawianów pierwiastków ziem rzadkich i po ich wyprażeniu w temp. 960°C otrzymać „podwójne” tlenki o żądanym składzie.

Przygotowywana seria ortoboranów o składzie $Y_{(1-x)}Eu_xBO_3$, gdzie $x = 0,2; 0,1; 0,05; 0,025; 0,01; 0,005$ po naświetleniu lampą rtęciową OSRAM HQV 125 W wykazuje luminescencję o czerwonej barwie.

PIŚMIENNICTWO

1. Radzki S., Kuczumow A., Rzączyńska Z.: *Przem. Chem.* 58, 413 (1979).
2. Nichols J.: *J. Opt. Soc. Am.* 13, 573 (1925).
3. Sekine T.: *Denki Kagaku* 42, 405 (1974).
4. Schwarz W., Witzman H.: *Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest 1966.*
5. Treichler W., Witzman H.: *ibid.*
6. Verstege J. M. P. J.: *J. Elektrochem. Soc.* 121, 1631 (1974).
7. Леонов Ю. С.: *Жур. прик. спектр.* 11, 434 (1965).
8. Nath D. K.: *Proc. 12th Rare Earth Res. Conf., Vail, Colorado 1976.*
9. Chenot C. F.: *Pat. Brit.* 1186366.
10. Radielovic D., Spijkerman L. B. A.: *Pat. RFN* 2652480.
11. DeMeester E. B. J.: *Pat. RFN* 2410134.
12. Borchard H. J.: *Pat. USA* 3542690.
13. Смирнова П. Я., Бланк С. Ю., Румянцева Т. Я.: *Жур. прик. спектр.* 15, 443 (1971).
14. Смирнова П. Я., Бланк С. Ю., Румянцева Т. Я.: *Жур. прик. спектр.* 16, 831 (1972).
15. Yokota K.: *Pat. Jap.* 7446237.
16. *Gmelin Handbuch der Anorg. Chem., Erg. 2 Auf. vol.7, Springer-Verlag, Berlin 1975.*
17. Meyer H. J.: *Naturwiss.* 9, 458 (1969).
18. Levin M. E.: *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 87 (1961).
19. Newnham R. E.: *ibid.* 46, 253 (1963).
20. Felten E. J.: *J. Inorg. Nuclear Chem.* 19, 61 (1961).
21. Васильев Г. Я., Серебрянников В. В.: *Жур. неорг. хим.* 9, 2430 (1964).
22. Ross S. D.: *The IR Spectra of Minerals. Ed. by Farmer V. C., The Mineralogical Soc., London 1974.*

23. Bambauer H. U., Weidel J., Ysker J. S.: Z. Kristallogr. 130, 207 (1969).
 24. Denning J. H., Ross S. D.: Spectrochim. Acta 28, 1775 (1972).

РЕЗЮМЕ

В представленной работе исследованы методы препарирования боратов редкоземельных элементов в аспекте их использования в качестве основы кристаллофосфоров.

Попытки получения боратов редкоземельных элементов проведено следующими методами:

1. Путем осаждения боратов редкоземельных элементов из водных растворов их солей.

2. Методом твердофазной реакции:

а) через механическое растирание R_2O_3 или $R(OH)_3$ (R = редкоземельные элементы) с H_3BO_3 в комнатной температуре;

б) через высокотемпературное прокалывание смеси R_2O_3 и H_3BO_3 .

Процесс реакции, а также структуру полученных боратов анализировано на основе инфракрасных спектров поглощения.

SUMMARY

In the present work the methods of synthesis of rare earth borates (as hosts of crystalphosphors) have been studied. Attempts at rare earth borates synthesis were made by the following methods:

1. Precipitation of rare earth borates from their water salt solutions.

2. Solid state reactions:

a) mechanical grinding of R_2O_3 or $R(OH)_3$ (R = rare earth element) with H_3BO_3 at room temperature;

b) heating R_2O_3 with H_3BO_3 mixtures at the temperature ranging from 800 to 1200°C.

The course of the above reactions and the structure of the borates obtained were analysed by IR absorption spectra.

