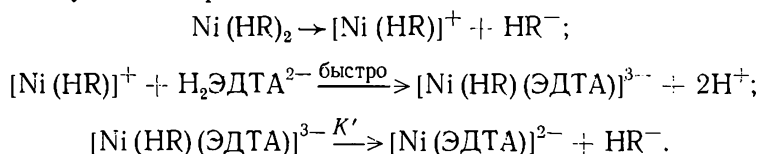


Реакции замещения в комплексных соединениях никеля с участием ЭДТА, как правило, протекают в несколько стадий. По данным [4], исходный комплекс никеля непосредственно не взаимодействует с ЭДТА, а происходит образование монокомплекса, который затем вступает в реакцию.

На основании исследования можно заключить, что реакция межлигандного взаимодействия протекает в несколько стадий, включающих образование промежуточного смешанного комплекса (интермедиата), в котором центральный ион металла одновременно связан с входящей и входящей группами с последующим замещением на ЭДТА. Скорость-определяющей стадией реакции является удаление ПАР из интермедиата Ni—ПАР—ЭДТА. Предполагаемый механизм реакции можно представить следующим образом:



1. Wada H., Nakagawa G. Kinetics of the ligand substitution reactions of the copper (II) chelates of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol analogs with EDTA.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, 52, N 12, p. 3559—3562.
2. Кинетический метод одновременного определения Cd и Mn (II), основанный на реакции замещения лигандов между комплексами 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и ЭДТА/К. Nakagawa, T. Ogata, Haraguchik, S. Ito.—Bunseku Kagaku, 1981, 30, N 3, p. 149—153. (Цит. по РЖ Химия 17Г189, 1981).
3. Arias I. I. Studies on the kinetics of the ligand substitution reaction of the zinc (II)-4(4'-methyl-2'-thiazolylazo)-2-methylresorcinol with 1,2-diaminocyclohexane—N, N, N', N'-tetraacetic acid.—Microchem. J., 1981, 26, N 3, p. 354—359.
4. Dale W., Margerum, Rosen H. M. Ethylenediaminetetraacetate ion reaction with mono- and bis(diallylenetriamine)nickel (II) complexes.—Inorganic Chemistry, 1968, 7, N 2, p. 299—305.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 11.01.83

УДК 535.376+546.65

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ *p*- и *f*-ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЕВРОПИЯ В ОКСИДЕ ИТТРИЯ

Н. И. Смирдова, О. Я. Манширов, Р. А. Лях, Л. Н. Беляева,
Н. Н. Злотникова, А. В. Королева

Люминофоры на основе оксида иттрия, активированного европием, широко применяются для изготовления электронно-лучевых приборов [1], люминесцентных ламп [2] и газоразрядных индикаторов [2, 3]. Качество получаемых люминофоров зависит от степени чистоты исходных материалов, в частности оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Оценка допустимых количеств индивидуальных лантаноидов является актуальной и трудной задачей, для решения которой необходимо изучить влияние генетически связанных примесей РЗЭ на интенсивность свечения люминофора при различных видах возбуждения [4, 5]. В литературе имеются сведения о влиянии примесей РЗЭ на интенсивность люминесценции европия в оксиде иттрия при катодо- [6—9] и фото-возбуждении ($\lambda_b = 254$ нм) [9].

Цель настоящей работы — изучить влияние ионов некоторых *p*- (Al, Ga, In, Bi) и *f*- (лантаноиды — Ln) элементов на интенсивность люминесценции европия в оксиде иттрия при возбуждении ультрафиолетовым светом ($\lambda_b = 313$ и 365 нм) и рентгеновским излучением.

Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1 со светофильтрами ($\lambda=313$ и 365 нм). Для записи спектров, возбуждаемых рентгеновским излучением, использовали установку, собранную на основе рентгеновского аппарата УРС-55а [5].

В качестве исходных материалов для синтеза люминофора $(Y_{0,95-x}Eu_{0,05}M_x)_2O_3$ использовали оксиды редкоземельных элементов марок ИТО-1, ИТО-МГр, EuO-1. В данном люминофоре М — добавленный элемент (Al, Ga, In, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu), содержание его в молях изменяется от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-2}$. Для

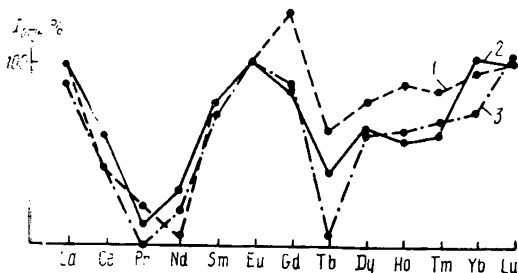


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции европия ($I_{отн}$) в люминофоре $(Y_{0,95-x}Eu_{0,05}M_x)_2O_3$ от рода добавленного элемента при возбуждении рентгеновским излучением (1) и ультрафиолетовым светом (2, 3); $x=1 \cdot 10^{-3}$ моль; 2 — $\lambda_b=313$ нм; 3 — $\lambda_b=365$ нм.

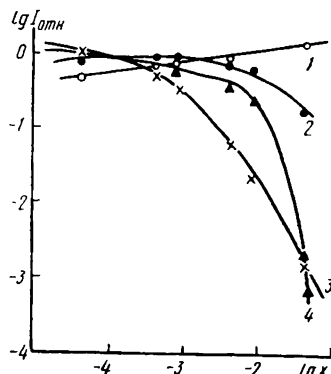


Рис. 2. Зависимость $lg I_{отн}=f(lg x)$ при возбуждении ультрафиолетовым светом ($\lambda_b=313$ нм); 1 — Gd; 2 — In; 3 — Sm; 4 — Tm.

получения люминофора смесь Y_2O_3 , Eu_2O_3 и M_2O_3 , взятых в стехиометрическом соотношении, растворяли в HNO_3 (1:1), разбавляли водой до 50 мл, добавляли 1 мл 30 %-ной H_2O_2 и кипятили 20 мин. К полученному раствору добавляли 10 мл 35 %-ного раствора щавелевой кислоты, нагретого до $80-90^\circ$. Осадок отфильтровывали, промывали дважды дистиллированной водой и дважды 25 мл этилового спирта. Сушили в сушильном шкафу при $120-150^\circ$ и прокаливали в кварцевом тигле при 1250° в течение 1 ч.

В спектре люминесценции европия в оксиде иттрия были зарегистрированы полосы с максимумами 580 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 587 и 592 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 611 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) и 627 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Все полосы, кроме полосы с $\lambda_u=611$ нм, незначительны по интенсивности. При возбуждении рентгеновским излучением наблюдаются те же основные полосы. В присутствии посторонних элементов изменяется интенсивность люминесценции европия, величина которой зависит от рода добавленного элемента, его количества и способа возбуждения люминесценции. На рис. 1 приведена зависимость относительной интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в люминофорах $(Y_{0,95-x}Eu_{0,05}M_x)_2O_3$ от добавленного элемента и способа возбуждения люминесценции. Наблюдается периодический характер изменения относительной интенсивности люминесценции европия для всех видов возбуждения. Наиболее сильными тушителями люминесценции европия являются ионы Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , которые при содержании $1 \cdot 10^{-3}$ молей тушат люминесценцию европия на 70—90 %.

Результаты измерений относительной интенсивности люминесценции всех серий образцов приведены в табл. 1, а наиболее характерные кривые зависимости $lg(I_{отн})=f(lg x)$ показаны на рис. 2. Как видно из таблицы, по степени влияния на интенсивность люминесценции европия ионы M^{3+} можно разделить на несколько групп: ионы, которые в интервале вводимых концентраций ($5 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-3}$) практически не влияют на интенсивность люминесценции (La^{3+} , Lu^{3+} , Al^{3+}); эффектив-

Таблица 1

Относительная интенсивность люминесценции образцов люминофоров ($Y_{0,95-x}Eu_{0,05x}M_xO_3$)

М	Концентрация, моль	$I_{\text{отн.}} \%$			М	Концентрация, моль	$I_{\text{отн.}} \%$		
		РВ	УФ				РВ	УФ	
			313 нм	365 нм				313 нм	365 нм
Al	$5 \cdot 10^{-5}$	100	100	100	Ga	$5 \cdot 10^{-5}$	101	100	99
	$5 \cdot 10^{-4}$	100	98	99		$5 \cdot 10^{-4}$	100	75	70
	$1 \cdot 10^{-3}$	85	96	98		$1 \cdot 10^{-3}$	103	80	69
	$5 \cdot 10^{-3}$	83	100	101		$5 \cdot 10^{-3}$	89	84	—
	$1 \cdot 10^{-2}$	81	97	102		$1 \cdot 10^{-2}$	80	81	76
	$5 \cdot 10^{-2}$	80	100	101		$5 \cdot 10^{-2}$	70	80	89
In	$5 \cdot 10^{-5}$	100	98	99	Bi	$5 \cdot 10^{-5}$	125	79	78
	$5 \cdot 10^{-4}$	100	96	79		$5 \cdot 10^{-4}$	101	78	76
	$1 \cdot 10^{-3}$	88	100	82		$1 \cdot 10^{-3}$	109	80	74
	$5 \cdot 10^{-3}$	69	87	78		$5 \cdot 10^{-3}$	65	83	80
	$1 \cdot 10^{-2}$	66	73	76		$1 \cdot 10^{-2}$	51	82	86
	$5 \cdot 10^{-2}$	26	52	61		$5 \cdot 10^{-2}$	0	136	169
La	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	Ce	$5 \cdot 10^{-5}$	96	96	77
	$5 \cdot 10^{-4}$	101	101	101		$5 \cdot 10^{-4}$	54	85	76
	$1 \cdot 10^{-3}$	100	101	90		$1 \cdot 10^{-3}$	46	62	45
	$5 \cdot 10^{-3}$	102	102	85		$5 \cdot 10^{-3}$	3	25	32
	$1 \cdot 10^{-2}$	99	90	76		$1 \cdot 10^{-2}$	0	16	22
	$5 \cdot 10^{-2}$	70	86	58		$5 \cdot 10^{-2}$	0	6	10
Pr	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	Nd	$5 \cdot 10^{-5}$	101	69	74
	$5 \cdot 10^{-4}$	29	20	1		$5 \cdot 10^{-4}$	37	52	32
	$1 \cdot 10^{-3}$	24	15	0		$1 \cdot 10^{-3}$	7	37	21
	$5 \cdot 10^{-3}$	0	2	0		$5 \cdot 10^{-3}$	0	7	3
	$1 \cdot 10^{-2}$	0	0	0		$1 \cdot 10^{-2}$	0	3	1
	$5 \cdot 10^{-2}$	0	0	0		$5 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
Sm	$5 \cdot 10^{-5}$	105	100	100	Gd	$5 \cdot 10^{-5}$	113	75	86
	$5 \cdot 10^{-4}$	99	87	81		$5 \cdot 10^{-4}$	110	82	82
	$1 \cdot 10^{-3}$	79	79	74		$1 \cdot 10^{-3}$	129	86	87
	$5 \cdot 10^{-3}$	28	59	63		$5 \cdot 10^{-3}$	127	84	85
	$1 \cdot 10^{-2}$	2	49	60		$1 \cdot 10^{-2}$	127	101	86
	$5 \cdot 10^{-2}$	0	4	5		$5 \cdot 10^{-2}$	131	103	86
Tb	$5 \cdot 10^{-5}$	101	59	34	Dy	$5 \cdot 10^{-5}$	105	76	69
	$5 \cdot 10^{-4}$	94	46	11		$5 \cdot 10^{-4}$	97	67	69
	$1 \cdot 10^{-3}$	64	47	8		$1 \cdot 10^{-3}$	79	64	69
	$5 \cdot 10^{-3}$	61	46	6		$5 \cdot 10^{-3}$	29	63	63
	$1 \cdot 10^{-2}$	46	41	4		$1 \cdot 10^{-2}$	0	23	23
	$5 \cdot 10^{-2}$	29	33	3		$5 \cdot 10^{-2}$	0	17	2
Ho	$5 \cdot 10^{-5}$	104	83	74	Tm	$5 \cdot 10^{-5}$	102	98	74
	$5 \cdot 10^{-4}$	95	71	69		$5 \cdot 10^{-4}$	105	69	67
	$1 \cdot 10^{-3}$	89	59	63		$1 \cdot 10^{-3}$	84	61	58
	$5 \cdot 10^{-3}$	34	26	26		$5 \cdot 10^{-3}$	27	24	27
	$1 \cdot 10^{-2}$	10	12	10		$1 \cdot 10^{-2}$	12	15	16
	$5 \cdot 10^{-2}$	0	0	0		$5 \cdot 10^{-2}$	6	6	0
Yb	$5 \cdot 10^{-5}$	102	102	76	Lu	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
	$5 \cdot 10^{-4}$	96	98	79		$5 \cdot 10^{-4}$	99	102	100
	$1 \cdot 10^{-4}$	76	90	75		$1 \cdot 10^{-4}$	102	100	101
	$5 \cdot 10^{-3}$	48	60	57		$5 \cdot 10^{-3}$	98	105	100
	$1 \cdot 10^{-2}$	22	33	36		$1 \cdot 10^{-2}$	98	100	105
	$5 \cdot 10^{-2}$	0	5	8		$5 \cdot 10^{-2}$	99	82	99

ные тушители люминесценции европия (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+}); ионы, влияние которых на интенсивность люминесценции европия в оксиде иттрия зависит от способа возбуждения (Bi^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+}).

Как видно из табл. 1, введение висмута в количестве $5 \cdot 10^{-2}$ молей приводит к увеличению интенсивности люминесценции ионов Eu на 30—60 % при возбуждении ультрафиолетовым светом. Для нахождения оптимальных условий сенсбилизации люминесценции европия висмутом синтезировали люминофоры с содержанием 0,1—15 % Bi различными

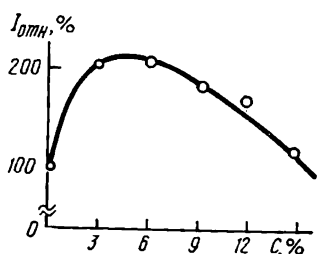


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции европия от концентрации добавленного висмута ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$).

методами. Вводили висмут тремя способами: смешивая оксалат иттрий-европий с сухим Bi_2O_3 , добавляя к оксалату иттрия-европия раствор $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ и смешивая стехиометрическое количество сухих оксидов Y_2O_3 , Eu_2O_3 и Bi_2O_3 . В первом и третьем случаях образцы прокаливали при $1100\text{--}1200^\circ$, во втором — при 750° . Было найдено, что интенсивность люминесценции европия увеличивается на 80—100 % при добавлении 3—6 % висмута в виде $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ($\lambda_{\text{и}} = 356 \text{ нм}$) (рис. 3). Наибольшее увеличение интенсивности люминесценции европия (в 2—5 раз) было получено при прокаливании смеси сухих оксидов.

Таблица 2

Константы тушения люминесценции европия в люминофоре $(\text{Y}_{0,95-x}\text{Eu}_{0,05}\text{Ln}_x)_2\text{O}_3$

Ln	Константы тушения при возбуждении					
	РВ		$\lambda_b = 313 \text{ нм}$		$\lambda_b = 365 \text{ нм}$	
	lg α	lg β	lg α	lg β	lg α	lg β
Ce	—	5,3	2,75	—	2,25	—
Pr	—	—	3,89	5,60	—	—
Nd	—	5,77	3,42	4,79	2,94	5,80
Sm	—	6,48	2,45	3,86	0,57	3,81
Tb	1,97	—	—	—	3,25	—
Dy	—	4,13	2,40	—	2,40	4,28
Ho	—	4,28	3,32	5,26	2,10	4,60
Tm	—	4,20	2,60	4,62	2,75	—
Yb	—	3,50	2,71	4,25	2,38	—

Эти результаты в соответствии с данными работы [10] можно объяснить передачей энергии, поглощенной полосой переноса заряда $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, иону европия с последующим его излучением в области 600—620 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Для установления количественных соотношений при тушении люминесценции европия ионами других лантаноидов была использована формула [4, с. 109] $I_{\text{отн}} = (1 + \alpha x + \beta x^{\theta/3})^{-1}$, где $I_{\text{отн}}$ — интенсивность люминесценции; α и β — константы тушения люминесценции по миграционному и мультипольному механизмам соответственно; θ — принимает значения 6, 8 или 10 для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного механизмов взаимодействия.

Величины констант тушения (lg α и lg β) приведены в табл. 2. Полученные данные подтверждают, что степень тушения люминесценции

зависит от способа возбуждения. Например, ионы Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} тушат люминесценцию европия при возбуждении рентгеновским излучением в большей степени, чем при фотовозбуждении, а ионы Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} наоборот. При возбуждении рентгеновским излучением преобладают мультипольные взаимодействия, в случае возбуждения ультрафиолетовым светом усиливаются миграционные взаимодействия, о чем можно судить по увеличению константы тушения α . Усиление тушения при возбуждении рентгеновским излучением можно объяснить рекомбинационными процессами, которые особенно существенны для ионов Ce^{3+} и Sm^{3+} .

Результаты изучения влияния ионов некоторых p - и f -элементов на люминесценцию европия в оксиде иттрия позволили установить допустимые содержания посторонних элементов в люминофорах. Для элементов, не гасящих люминесценцию европия, таких как Al, La, Lu, допустимое содержание в образце Y_2O_3 может составлять 0,1—3 %. Для церия, празодима, неодима и тербия $5 \cdot 10^{-3}$ % и меньше, для остальных лантаноидов около $5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ %.

1. *Неорганические люминофоры* / О. Н. Казанкин, Л. Я. Марковский, И. А. Миرون и др.— Л.: Химия, 1975.—119 с.
2. *Развитие производства и исследование люминофоров* / В. В. Сурова, О. Я. Манаширов, Л. Г. Кузнецова и др.— М.: НИИТЭХИМ, 1978.—38 с. (Сер. Люминофоры и особо чистые вещества).
3. *Люминофоры для светодиодных и газоразрядных индикаторов* / А. М. Бунин, О. Я. Манаширова, В. Г. Шретер и др.— М.: НИИТЭХИМ, 1981.—40 с. (Сер. Люминофоры и особо чистые вещества).
4. *Полуэктон Н. С., Ефрюшина Н. П., Гава С. А.* Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров.— Киев: Наук. думка, 1976.—216 с.
5. *Передача энергии между ионами лантаноидов в люминофоре на основе оксисульфида иттрия* / Н. И. Смирлова, О. Я. Манаширов, Е. П. Семикова, Н. П. Ефрюшина.— Технология производства и исследование люминофоров. Ставрополь, 1981, вып. 20, с. 66—74.
6. *Popp R. C.* Energy transfer in Tb^{3+} and Eu^{3+} activated Y_2O_3 .— J. Opt. Soc. Amer., 1967, 57, N 2, p. 213—216.
7. *Ozawa L., Hersh H. N.* The use of an internal reference in cathodoluminescence.— J. Electrochem. Soc., 1977, 124, N 3, p. 420—426.
8. *Шапошник М. М.* Влияние условий синтеза на катодо- и фотолюминесценцию $\text{YVO}_4 \cdot \text{Eu}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1969, 33, № 6, с. 1054—1058.
9. *Fuller M. T.* The quenching of $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ luminescence by cerium.— J. Electrochem. Soc., 1981, 128, N 6, p. 1381—1478.
10. *Datta R. K.* Luminescent behavior of bismuth in rare-earth oxides.— J. Electrochem. Soc., 1973, 114, N 10, p. 1137—1143.

Физико-химический институт АН УССР, Одесса
ВНИИ люминофоров, Ставрополь

Поступила 02.03.83

УДК 669.71.871

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ТАЛЛИЯ С ВОДОЙ

Л. Ф. Козин, В. А. Сахаренко

Алюминий и его сплавы находят все большее применение для получения водорода из воды [1—5]. В основе разрабатываемых методов получения водорода лежит способность алюминия, активированного добавками металлов, например галлия, взаимодействовать с водой с высокими скоростями выделения водорода [3—6]. Растворение алюминия, содержащего добавки галлия и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной коррозией объемно неоднородного алюминий-галлиевого сплава, поверхностные границы элементарных ячеек которого обога-