

相图及其应用专题系列(V)

低价稀土卤化物相图和高效率发光材料的研制与开发¹⁾

王世华 王晓东

(北京师范大学化学系)

本文介绍了 REX_2-AX 二元体系低价化合物相图研究及其对合成三元低价稀土卤化物的指导作用。根据 Kutscher 的阴阳离子库仑引力的经验规律,对 REI_2-AI 体系相图初步进行了分类,并确定了生成化合物的 K 值界限。对相图上存在的化合物的性质、价态和结构进行了研究、开发与应用。实验证明,低价稀土碘化物具有很好的发光特性,是高效率的发光材料,而且有些低价稀土碘化物具有优良的导电性。

稀土元素由于其电子结构的特点,具有特殊的光学、电学和磁学等性质,早已引起物理学家、化学家的极大重视。

一般低价稀土卤化物很不稳定,极易吸水和氧化。因此,其相图的研究工作需要真空下进行,通常是在 $10^{-2}-10^{-6}$ Torr 的等压条件下进行。Novikove^[1]、Fink^[2] 和 Eick^[3,4] 等人对低价稀土卤化物相图进行了一系列的研究,证实了二价稀土卤化物与碱土金属具有相似的物理及化学性质。相图研究不仅加深了人们对低价稀土卤化物的物理和化学性质的认识,而且可以预见新的化合物,对新材料的研制和开发有重要的实际意义。相图研究可以从热力学角度了解低价卤化物存在的可能性,指导合成低价卤化物并作为研究其性质与结构关系的基础。此外,还可从相图提取很难得到的热力学数据,丰富人们对低价卤化物的认识,并可获得新的功能材料。由低价稀土卤络合物所得到的电光源材料已显示了它们的应用前景。 Sm^{2+} 注入 CaF_2 晶体可以做成激光材料^[5], CeI_2 , LaI_2 , GdI_2 和 PrI_2 等具有 $RE^{3+}(I)_2e$ 结构,其导电性与纯金属相似^[6]。另外磁性方面也值得进一步研究。

一、 REI_2-AI 二元体系相图

REI_2-AI (RE =稀土, A =碱金属)二元体系
物理

系相图的制作是从最近几年开始的,北京师范大学化学系从1980年起进行了 REI_2-AI ($RE=Yb, Sm; A=Na, K, Rb, Cs$) 二元体系在 10^{-6} Torr 等压下相图的研究^[7-12],从热力学角度确证了在这些低价稀土与碱金属碘化物二元体系中一些三元化合物的存在,并以相图为指导选择相应的合成条件,合成了这些体系中的三元化合物。1984年,苏联学者也发表了这方面的相图^[13]。

从这两个系列的体系相图研究结果可以发现,它们大都是有新化合物生成的低共熔体系相图。那么体系相图的类型及其化合物的形成是否有规律可循?这个问题很重要,因为,如果能从已知相图得到一定的规律性认识,那么就可指导材料合成工作,无需制备每一个 REI_2-AI 体系相图。60年代,Thoma 曾通过计算阳离子半径比的数值,在阴离子固定的情况下,讨论了 $AF-REF_3$ 体系、 $AF-A'F$ 体系、 $AF-MF_2$ (M 代表碱土金属)体系相图的变化规律^[14,15]。他认为,对 $AF-REF_3$ 体系而言,当阳离子半径相近时,容易形成固溶体,阳离子半径比偏离1,首先生成1:1即 $AREX$ 型化合物,当偏离值超出0.77—1.40,形成化合物的数目随之增加。

G. A. Bukhalova 等人以体系中参与阳离子的磁场强度为度量,讨论了氟化物体系^[16],

1) 国家自然科学基金项目。

表 1 REX₂-AX 二元体系的 \bar{R} 值、 Δ 值及其相图类型

体系	\bar{R} (Δ)	低共熔点	化合物	化合物类型	熔点或分解点
KCl-SmCl ₂	0.466 (5.57)	E 553°C	KSm ₂ Cl ₃	固液异组成	620°C
KCl-YbCl ₂	0.410 (8.12)	E ₁ 558°C E ₂ 560°C	KYbCl ₃	固液同组成	
NaCl-EuCl ₂	0.586 (3.93)	简单低共熔 型相图			
KCl-EuCl ₂	0.461 (5.83)	E ₁ 601°C E ₂ 581°C	K ₂ EuCl ₄ KEu ₂ Cl ₃	固液同组成 固液异组成	605°C 652°C
RbCl-EuCl ₂	0.423 (6.22)	E ₁ 543°C E ₂ 654°C E ₃ 660°C	RbEuCl ₃ RbEu ₂ Cl ₃	固液同组成 且固相分解 固液同组成	661°C 445°C 663°C
CsCl-EuCl ₂	0.388 (6.64)	E ₁ 558°C E ₂ 711°C	CsEuCl ₃	固液同组成	806°C
TlCl-EuCl ₂		E ₁ 404°C	TlEu ₂ Cl ₃	固液异组成	594°C
LiI-YbI ₂	0.614 (4.17)		LiYb ₂ I ₃ Li ₂ YbI ₄	固液异组成 固液同组成	600°C 530°C
NaI-YbI ₂	0.519 (6.23)	E 519°C	NaYb ₂ I ₃ NaYbI ₃	固液异组成 固相分解	536°C 280°C
KI-YbI ₂	0.420 (8.12)	E 455°C	KYbI ₃ KYb ₂ I ₄ KYb ₃ I ₅	固液异组成 固液异组成 固相分解	504°C 500°C 440°C
RbI-YbI ₂	0.389 (8.52)	E ₁ 478°C E ₂ 497°C E ₁ E ₂	RbYbI ₃ Rb ₂ YbI ₄ RbYbI ₃	固液同组成 固液异组成 且固相分解 固液同组成	568°C 549°C 520°C
CsI-YbI ₂	0.359 (8.94)	E ₁ 565°C E ₂ 506°C	CsYbI ₃ Cs ₂ YbI ₄ Cs ₃ YbI ₅	固液同组成 固液异组成 且固相分解 固液异组成	670°C 534°C 557°C
NaI-SmI ₂	0.588 (3.67)	E 381°C	NaSmI ₃	介稳态	395°C
KI-SmI ₂	0.470 (5.57)	E ₁ 419°C E ₂ 440°C	KSm ₂ I ₃ K ₂ SmI ₄	固液同组成 固液异组成	497°C 461°C
RbI-SmI ₂	0.435 (5.97)	E ₁ 419°C E ₂ 445°C	RbSm ₂ I ₃ RbSmI ₃ Rb ₂ SmI ₄ Rb ₃ SmI ₅	固液同组成 固相分解 固液异组成 固相分解	524°C 433°C 467°C 460°C
CsI-SmI ₂	0.402 (6.38)	E ₁ 443°C E ₂ 508°C	CsSm ₂ I ₃ CsSm ₃ I ₄ CsSmI ₃ Cs ₂ SmI ₄ Cs ₃ SmI ₅ Cs ₄ SmI ₆	介稳态 固液异组成 固液同组成 固液异组成 且固相分解 固相分解 介稳态	408°C 474°C 610°C 535°C 487°C 487°C 516°C

V. R. Klokman 曾用阳离子半径比的变化, 讨论了相应的氯化物体系^[17]。然而, 这些讨论问题的方法, 只考虑了阳离子半径对体系相图类

型的影响。事实上, 当阳离子半径都相同时而阴离子不同时, 有些体系相图的类型及形成化合物的数目也是不同的。例如, CsX-LaX₂ (X =

Cl, Br, I) 体系和 CsX-NdX₂ (X = Cl, Br, I) 体系相图, 由于阴离子不同, 从 Cl → I, 化合物形成的数目逐渐增多了。为了更全面的考虑问题, J. Kutscher 和 A. Schneider 将阳离子和阴离子的半径对体系相图类型的影响进行了综合考虑, 于 1974 年提出了一种关于 REX₃-AX 二元体系相图定量分类的方法^[10]。这种方法是以前、阴、阳离子间库仑引力的比值 \bar{K} 为依据, 用库仑定律来计算 \bar{K} 值, 把它作为 REX₃-AX 体系的定量特征值, 来对这类体系相图进行分类。他们还讨论了体系中化合物形成的类型及其稳定性规律, 认为 \bar{K} 值越小, 体系中越容易形成化合物, 并且化合物也越稳定。我们认为 J. Kutscher 和 A. Schneider 的方法是到目前为止研究体系相图类型及其化合物形成规律最好的方法。下面我们用这种方法对现已报道的 REX₂-AX 二元体系相图做初步讨论, 以期得出一些具有参考价值的结论, 使其在三元化合物的合成上起一定的指导作用。所有报道的 REX₂-AX 体系相图见表 1。

对于 REX₂-AX 体系来说, 根据库仑定律,

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e^+ e^-}{a^2},$$

式中 D 为环境介质的介电常数, a 为正、负电荷间的距离, e^+ 和 e^- 为正、负电荷的电量。在相同的环境介质条件下,

$$\begin{aligned} \bar{K} &= \frac{K_I}{K_{II}} \\ &= \frac{1}{D} \cdot \frac{e^+ \cdot e^-}{(r_{A^+} + r_{X^-})^2} \\ &= \frac{1}{D} \cdot \frac{2e^+ \cdot e^-}{(r_{RE^{2+}} + r_{X^-})^2} \\ &= \frac{(r_{RE^{2+}} + r_{X^-})^2}{2(r_{A^+} + r_{X^-})^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 K_I 为 A^+ , X^- 离子间库仑引力, K_{II} 为 RE^{2+} , X^- 离子间库仑引力, r_{A^+} , $r_{RE^{2+}}$, r_{X^-} 为相应离子的 Shannon 半径。

从 \bar{K} 的表达式可见, \bar{K} 值的大小和 r_{A^+} , $r_{RE^{2+}}$, r_{X^-} 均有关系, 因此, 用 \bar{K} 值讨论问题, 既考虑了阳离子半径大小的影响, 又考虑了阴离子半径大小的影响。 K_I , K_{II} 分别表示 A^+

离子与 X^- 离子, RE^{2+} 离子与 X^- 离子间的相互作用, 因而它们的比值 \bar{K} 在一定程度上近似反映了体系中各种阳离子与阴离子相互作用的结果。

另外, 苏联学者 Молодкин 等人为了从能量的角度说明问题, 曾提出用 Δ 来讨论体系中形成化合物的规律^[19], 认为 Δ 值越大, 体系中形成化合物的倾向也越大。 Δ 可用下式表示:

$$\Delta = \varphi_{RE^{2+}}/r_{RE^{2+}} - \varphi_{A^+}/r_{A^+}, \quad (2)$$

式中 $\varphi_{RE^{2+}}$, φ_{A^+} 为相应的电离势, $r_{RE^{2+}}$, r_{A^+} 为相应的离子半径。

Молодкин 未考虑阴离子影响。从(1), (2)式计算得出的 REX₂-AX 体系的 \bar{K} 值和 Δ 值见表 1。通过计算并结合实验结果, 我们可以看出:

1. 当 $X^- = I^-$ 时, 以 RE^{2+} 为横坐标, \bar{K} 为纵坐标, 绘制 \bar{K} - RE^{2+} 曲线(见图 1)。可以看出, 当离子半径 $r_{RE^{2+}}$ 从 $Sm^{2+} \rightarrow Yb^{2+}$ 逐渐减小时, \bar{K} 值也趋于减小。当 $X^- = I^-$ 时, 以 Sm^{2+} , Yb^{2+} 为例, 分别作出了 \bar{K} - r_{A^+} 曲线(见图 2)。可见, 当 X^- 和 RE^{2+} 一定时, 从 $Li^+ \rightarrow Cs^+$, 随着离子半径 r_{A^+} 的增大, \bar{K} 值逐渐减小, 体系形成化合物的数目逐渐增多。无论是 SmI_2 -AI 体系还是 YbI_2 -AI 体系, 都很好地符合这一规律。

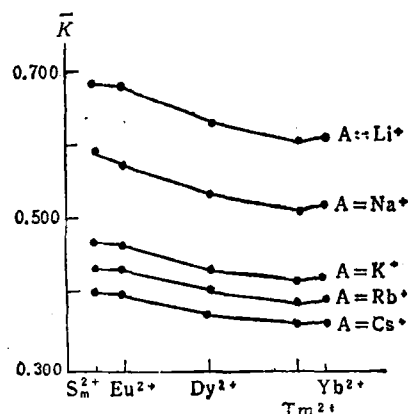


图 1 $X = I^-$ 时的 \bar{K} - RE^{2+} 曲线

2. 从已报道的 REX₂-AX 体系来看, $\bar{K} = 0.359-0.425$ 时, 体系可生成 1:1 化合物 ($AREX_2$); $\bar{K} = 0.402-0.519$ 时, 体系可生成

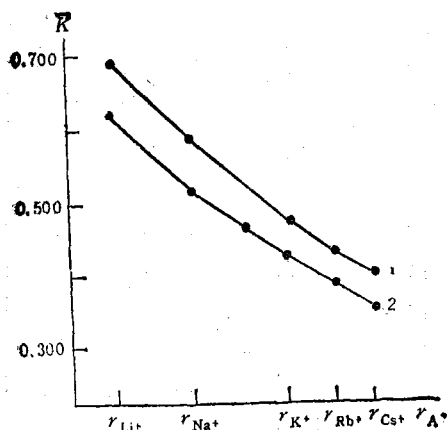


图2 $X = I^-$ 和 $RE^{2+} = Sm^{2+}, Yb^{2+}$ 时的 $\bar{K}-r_{A^+}$ 曲线(曲线1对应于 Sm^{2+} 的一系列化合物如 $NaSmI_3, K_2SmI_4, KSm_2I_3, Rb_2SmI_4, RbSmI_3, RbSm_2I_3, Cs_2SmI_3, Cs_2SmI_4, CsSmI_3, CsSm_2I_3, CsSm_4I_4$ 等;曲线2对应于 Yb^{2+} 的一系列化合物如 $NaYbI_3, KYbI_3, RbYbI_3, Rb_2YbI_4, CsYbI_3, Cs_2YbI_4, Cs_2YbI_3$ 等)

2:1 化合物 (ARE_2X_5)。这与相图是一致的。有些化合物如 $CsTmI_3$ ($\bar{K} = 0.355$), $RbTmI_3$ ($\bar{K} = 0.383$), $KTmI_3$ ($\bar{K} = 0.415$) 是未做 TmI_2-AI ($A = Cs, Rb, K$) 体系相图合成的, 按其 \bar{K} 值均应生成 1:1 化合物, 而实际上也得到了这些化合物, 说明这一经验规则具有一定的预见性。

总之,关于稀土二卤化物-碱金属卤化物体系相图及其化合物的研究工作目前还较少, 还不能形成较完善的理论来解释所有的问题。例如,为什么 $AREX_3, ARE_2X_5$ 型的化合物等都比较容易得到纯相,而 A_2REX_4, A_3REX_5 等类型的化合物却难以得到纯相。从氯化物体系相图上看,从 $Li \rightarrow Cs$ 并没有化合物增多的明显趋势。这些问题不仅与热力学有关,而且还可能与动力学有关。因此,这里的讨论只是探索性的, 所得出的上述结论还有待于更多的实验来充实和验证。

二、二价稀土三元化合物的应用与开发

合成二价稀土三元碘化物有许多方法。在研究 REI_2-AI 体系相图的基础上,选择合适的

反应温度,原料配比及保温方式,可制得这两个系列中 12 个三元化合物。但是,这种方法及其他一些方法皆需要预先合成 REI_2 和 REI_3 易水解和易氧化的物质,操作复杂,而且有些二价稀土碘化物很难制得纯产物。 REI_2-AI 体系相图的研究及由 \bar{K} 得到的初步规律,预见了一些类型化合物的存在。因而采用简便的一步直接合成三元化合物方法,可为开发应用二价稀土碘化物提供有利条件。我们已经应用此法合成了一些二价稀土三元碘化物,并对其组成、价态和结构进行了研究。

稀土元素由于其 4f 电子结构,使其具有 f-f 组态, f-d 组态之间跃迁,产生各种波长的光谱。已知三价稀土离子的 4fⁿ 组态中共有 1639 个能级,能级对之间的可能跃迁数目高达 192177 个。由此可见稀土有着丰富的光谱,它们是巨大的光学材料宝库,可开发很多新型的光学材料。稀土金属卤化物由于其蒸气压比相应金属蒸气压高,所以稀土金属卤化物从 1960 年以来作为电光源材料而受到广泛重视,被认为是未来的新光源。现在又已从单一卤化物灯如镝灯、钬灯发展到多组分卤化物灯如钪钠灯。由低价稀土金属碘化物与碱金属,碱土金属,过渡金属碘化物组成的三元或多元化合物普遍具有高蒸气压、高发光效率、高显色性等优点。有的发光效率可达 $130lm/W^{[20,21]}$ 与白炽灯相比,其效率提高九倍,因而引起人们的极大兴趣。

在 REI_2-AI 体系相图研究中我们首先选出一种新材料如 $AREI_3$ 型卤络合物,填充到放电灯中得到 400—500nm 波长范围内具有较强发射的灯。现已用于印刷、丝印和光刻上。由于它的光谱与这些行业所用的高分子感光材料分光感度相匹配,所以可大量节约能源。同现用的氙灯比较,节能 80% 左右(即 6000W 氙灯可用 800W 稀土卤络合物灯代替)。这种材料与当今传统使用的材料不同,它采用具有一定组成与结构的低价稀土卤络合物,因而具有独创性和新颖性。进一步研究可望得到具有更普遍应用价值的影视及照明光源。这将大量节约

(下转第184页)