

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 1,3-ДИКЕТОНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ РАДИОЛЮМИНОФОРОВ

© Т. С. Волкова<sup>1,2</sup>, В. В. Рудских<sup>1</sup>, И. Г. Тананаев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Производственное объединение «Маяк»,  
456780, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31  
<sup>2</sup> Озерский технологический институт НИЯУ (МИФИ),  
456783, г. Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48  
<sup>3</sup> Дальневосточный федеральный университет,  
690091, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, д. 10  
E-mail: cpl@po-mayak.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2021 г.  
После доработки 27 декабря 2021 г.  
Принята к публикации 28 декабря 2021 г.

*Подтверждена возможность использования 1,3-дикетонатных производных редкоземельных элементов с общей формулой  $[Ln(L_1)_4]M$  и  $[Ln(L_1)_3L_2]$  в качестве радиолюминофоров, люминесцирующих под действием  $\beta$ -частиц  ${}^3H$ . В зависимости от используемого редкоземельного элемента получены люминофоры желто-зеленого (Tb) и красного (Eu) цветов свечения. Установлено, что исследованные соединения обладают приемлемой яркостью свечения для использования в технологии изготовления радиолюминесцентных светозащитных элементов.*

Ключевые слова: радиолюминофор; тритий;  $\beta$ -частицы; люминесценция  
DOI: 10.31857/S0044461822010030

Радиолюминофоры, излучающие свет под воздействием корпускулярных пучков продуктов распада естественных или искусственных  $\alpha$ - и  $\beta$ -радионуклидов, используются в различных областях науки и техники. Наиболее перспективной областью применения радиолюминофоров является получение источников света постоянного действия.

Конструкция радиолюминесцентного излучателя постоянного действия состоит из люминофора, радиоактивного вещества и корпуса с выходным для света окном [1]. В качестве радиоактивного вещества используются различные изотопы, например  ${}^3H$ ,  ${}^{90}Sr$ ,  ${}^{14}C$ ,  ${}^{35}S$ ,  ${}^{60}Co$ ,  ${}^{147}Pm$ ,  ${}^{204}Tl$ ,  ${}^{85}Kr$ ,  ${}^{226}Ra$ . Предпочтение отдают  $\beta$ -излучающему радионуклиду с возможно малой энергией частиц (т. е. изотопам  ${}^3H$ ,  ${}^{14}C$ ,  ${}^{35}S$ ) [2]. Наиболее перспективными радиолюминесцентными излучателями постоянного действия являются устройства, содержащие  ${}^3H$ , что обусловлено экологической безопасностью и автономностью на протяжении длительного времени эксплуатации изделия, не требующего внешних источников энергии.

Наиболее эффективные радиолюминофоры, используемые в промышленности, относятся к следующим четырем классам неорганических соединений: сульфиды и сульфид-селениды; фосфаты (галогенфосфаты); силикаты; оксиды [3–5]. В большинстве случаев известные радиолюминофоры обладают недостаточной яркостью и насыщенностью цвета свечения, нестабильны под воздействием излучения радиоактивного вещества, что ограничивает возможность их использования.

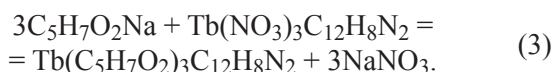
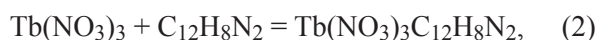
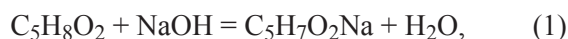
Уникальным по своим свойствам классом соединений являются комплексные соединения редкоземельных элементов с общими формулами  $[Ln(L_1)_4]M^+$  [6, 7] и  $[Ln(L_1)_3L_2]$  [8, 9], где Ln — ион трехвалентного редкоземельного элемента;  $L_1$  — дикетонатный лиганд;  $M^+$  — катион щелочного металла или ион аммония, остаток четвертичного аммониевого основания, катион пиридиния, или вторичного амина, или третичного амина;  $L_2$  — вспомогательный бидентатный N-, P- или O-содержащий лиганд.

Установлено, что указанные комплексные соединения характеризуются высокой интенсивностью люминесценции и могут применяться в оптико-электронных устройствах [6–9]. Однако наличие люминесценции у данного класса соединений при возбуждении  $\beta$ -частицами ранее установлено не было.

Цель работы — определение возможности использования 1,3-дикетонатных производных комплексных соединений редкоземельных элементов в качестве радиолюминофоров, люминесцирующих под действием  $\beta$ -частиц  $^3\text{H}$ .

### Экспериментальная часть

Синтез комплексных соединений редкоземельных элементов основан на протекании следующих реакций [на примере ацетилацетона,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  и фенантролина в качестве нейтрального лиганда]:



Для проведения реакции (1) готовили 25%-ный раствор  $\text{NaOH}$  (х.ч., АО «Реахим») путем растворения навески щелочи в деионизованной воде. Полученный раствор постепенно вводили в ацетилацетон (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») и перемешивали на магнитной мешалке в течение 0.5 ч.

Для проведения реакции (2) готовили растворы соли тербия и фенантролина путем раздельного растворения навесок соответствующих солей  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., АО «Вектон») и  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а., АО «Реахим») в этиловом спирте (Люкс, АО «АминоСиб»). Полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке в течение 0.5 ч до полного растворения солей. Затем растворы смешивали и перемешивали на магнитной мешалке в течение 0.5 ч. Наблюдалось образование белой нерасслаивающейся суспензии (однолигандный комплекс хлорида тербия с фенантролином).

Затем раствор ацетилацетата натрия, полученного по реакции (1), вносили в суспензию, полученную в результате протекания реакции (2). При введении ацетилацетата натрия наблюдалось растворение белой суспензии, после введения всего количества раствора образовался осадок белого цвета [реакция (3)]. Полученный осадок фильтровали через фильтр «синяя лента» (ООО «Мелиор ХХI»), затем сушили на воздухе.

Остальные экспериментальные образцы получены аналогичным способом при использовании следующих реактивов:  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., АО «Вектон»), теноилтрифторацетон (ч., Acros Organics), трифенилфосфиноксид (ч., Acros Organics), гексафторацетилацетон (ч., Acros Organics), триэтиламин (х.ч., АО «ЛенРеактив»), метилпиридиний хлорид (ч., Acros Organics), дибензоилметан (ч., Acros Organics), тетраэтиламмоний хлористый (ч., АО «ЛенРеактив»), метиламмоний хлорид (ч., Acros Organics), аминокуанидин сульфат (ч., Acros Organics), дифенилгуанидин (ч., Acros Organics).

Интенсивность свечения экспериментальных образцов люминофоров в среде  $^3\text{H}$  (максимальная энергия  $\beta$ -частиц достигает 18.6 кэВ, средняя энергия — 5.7 кэВ [4]) определяли путем помещения навески образца в цилиндрические стеклянные заготовки (длина около 20 мм, внутренний диаметр около 5 мм), полые с одной стороны таким образом, чтобы высота слоя порошка люминофора составляла от 2 до 3 мм. После наполнения заготовок  $^3\text{H}$  до абсолютного давления от 620 до 640 мм рт. ст. (85 кПа) визуально контролировали наличие и цвет свечения испытуемых люминофоров.

### Обсуждение результатов

В качестве бидентатных лигандов использованы трифенилфосфиноксид и фенантролин, дикетонатных лигандов — анионы ацетилацетата, теноилтрифторацетона, гексафторацетилацетона, дибензоилметана, редкоземельных элементов —  $\text{Tb}$  и  $\text{Eu}$ , одновалентных катионов — катионы  $\text{Rb}$ , три- и тетраэтиламмония, метиламмония, метилпиридиния и др. В результате различных комбинаций перечисленных компонентов получено 12 соединений, фазовый состав которых подтвержден рентгенофазовым методом. Перечень синтезированных опытных образцов и их характеристики представлены в таблице.

При проведении испытаний в среде  $^3\text{H}$  установлено наличие люминесценции у всех синтезированных образцов. Цвет люминесценции зависит от используемого редкоземельного элемента (красные образцы получены в составах с  $\text{Eu}$ , желто-зеленые — с  $\text{Tb}$ ). Следует отметить, что визуальная яркость свечения опытного образца состава  $\text{Tb}(\text{AcAc})_3\text{Phen}$  (ацетилацетат тербия с фенантролином) сопоставима с яркостью промышленно выпускаемого люминофора на основе сульфида цинка зеленого цвета свечения. Яркость люминесценции остальных образцов также была высока, однако в связи с отличием их цвета свечения от образца-сравнения проводить аналогию не впол-

Структурные формулы веществ и цвет их люминесценции в среде  $^3\text{H}$ 

№ образца	Химическая формула вещества	Общая формула	Расшифровка*			Свечение образцов в среде $^3\text{H}$		
			$L_n$	$L_1$	$L_2$	M	цвет	визуальная оценка яркости свечения, ** %
1	$\text{Tb}(\text{AcAc})_3\text{Phen}$	$[\text{Ln}(L_1)_3L_2]$	Tb	AcAc	Phen	—	Желто-зеленый	100
2	$\text{Eu}(\text{TТА})_32\text{TPPO}$	»	Eu	TТА	TPPO	—	Красный	90
3	$\text{Eu}(\text{ГФАА})_32\text{TPPO}$	»	»	ГФАА	TPPO	—		40
4	$\text{Rb}[\text{Eu}(\text{TТА})_4]$	$\text{M}^+[\text{Ln}(L_1)_4]^-$	»	TТА	—	Rb		40
5	$\text{Et}_3\text{NH}[\text{Eu}(\text{TТА})_4]$	»	»	»	—	$\text{Et}_3\text{NH}$		40
6	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Eu}(\text{TТА})_4]$	»	»	»	—	$\text{Et}_4\text{N}$		40
7	$\text{PyMe}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	Dbm	—	$\text{PyMe}$		90
8	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	$\text{Et}_4\text{N}$		90
9	$\text{HNH}_2\text{Me}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	$\text{HNH}_2\text{Me}$		40
10	$\text{HNHC}(\text{NH}_2)(\text{NHNH}_2)[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	$\text{HNHC}(\text{NH}_2)(\text{NHNH}_2)$		40
11	$\text{HNHC}(\text{NHPh})_2[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	$\text{HNHC}(\text{NHPh})_2$		90
12	$\text{Et}_3\text{NH}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	$\text{Et}_3\text{NH}$		40

\* AcAc — анион ацетилацетона, Phen — анион фенолтрифторацетона, TТА — анион теноилтрифторацетона, TPPO — трифенилфосфиноксид, ГФАА — анион гексафторацетилацетона,  $\text{Et}_3\text{NH}$  — N-протонированный катион триэтиламмония,  $\text{PyMe}$  — N-метилпиридиния катион, Dbm — анион дибензоилметана,  $\text{Et}_4\text{N}$  — тетраэтиламмония катион,  $\text{HNH}_2\text{Me}$  — N-протонированный катион метиламмония,  $\text{HNHC}(\text{NH}_2)(\text{NHNH}_2)$  — N-протонированный катион аминогуанидина,  $\text{HNHC}(\text{NHPh})_2$  — N-протонированный катион дифенилгуанидина симметричного; «←» — отсутствует в соединении.

\*\* По сравнению с люминофором на основе ZnS.

не корректно, так как глаз наиболее восприимчив к зеленому цвету (следовательно, яркость этого цвета кажется выше) [10].

Технология синтеза отличается предельной простотой (основана на обменной реакции с образованием осадка в водном или неводном растворе) и может быть реализована при наличии соответствующих реактивов в любой химической лаборатории. Последнее обстоятельство обуславливает широкие перспективы по использованию данного класса соединений в различных отраслях промышленности.

### Выводы

Экспериментальным путем подтверждено наличие люминесценции 1,3-дикетонатных производных комплексных соединений редкоземельных элементов на примере Eu и Tb с общей формулой  $[\text{Ln}(\text{L}_1)_4\text{M}]$  и  $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3\text{L}_2]$  под действием  $\beta$ -частиц  $^3\text{H}$ . Наибольшей визуальной яркостью свечения, сопоставимой с яркостью промышленно выпускаемого люминофора на основе сульфида цинка зеленого цвета свечения, характеризовался образец ацетилацетата тербия с фенантролином. Варьированием состава комплексного соединения (тип лигандов и редкоземельного элемента) могут быть получены различные люминесцирующие составы. Наличие люминесценции у исследованных соединений при возбуждении  $\beta$ -частицами позволяет сделать вывод о перспективности их практического использования в качестве радиоломинофоров.

### Благодарности

Авторы выражают признательность д.х.н. А. Г. Мирочнику (Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук) за помощь в проведении синтеза опытных образцов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Т. С. Волкова — синтез образцов люминофоров, исследование наличия и яркости свечения образцов в среде  $^3\text{H}$ ; В. В. Рудских — разработка методики

проведения эксперимента; И. Г. Тананаев — выбор направления исследований, разработка составов синтезируемых образцов.

### Информация об авторах

Волкова Татьяна Сергеевна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0560-3041>  
Рудских Вячеслав Васильевич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1797-5950>  
Тананаев Иван Гундарович, д.х.н., член-корр. РАН,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

### Список литературы

- [1] Пат. РФ 2277234 (опубл. 2006). Радиоломинесцентный излучатель ВУФ-диапазона.
- [2] Михальченко Г. А. Радиоломинесцентные излучатели. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 49–56.
- [3] Марковский Л. Я. Люминофоры. Л.: Химия, 1966. С. 52–93.
- [4] Казанкин О. Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. С. 29–55.
- [5] Волкова Т. С., Рудских В. В., Тананаев И. Г. Перспективные газовые радиоломинесцентные светоэлементы // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 604–608 [Volkova T. S., Rudskikh V. V., Tananaev I. G. Gas-filled radioluminescent light sources and prospect for their further development // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 5. P. 738–742. <https://doi.org/10.1134/S1070427217050123>].
- [6] Пат. РФ 2469041 (опубл. 2012). Люминесцирующие комплексные соединения РЗЭ с пиразоилсодержащими 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [7] Пат. РФ 2485162 (опубл. 2013). Люминесцирующие анионные комплексные соединения редкоземельных элементов со фторированными пиразоилсодержащими 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [8] Пат. РФ 2470026 (опубл. 2012). Люминесцирующие комплексные соединения редкоземельных элементов с пиразоилсодержащими 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [9] Пат. РФ 2485163 (опубл. 2013). Люминесцирующие комплексные соединения редкоземельных элементов с пиразоилсодержащими фторированными 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [10] Гурецкая З. И. Технология люминофоров и люминесцентных экранов. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева, 2005. С. 51–53.