

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.831'175'185'161':620.181

### ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРОФОСФАТОЦИРКОНАТОВ ЦЕЗИЯ

© 2013 г. М. М. Годнева\*, Н. Н. Борозновская\*\*, Н. Л. Михайлова\*, О. А. Залкинд\*

\*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты

\*\*Томский государственный университет

Поступила в редакцию 22.02.2012 г.

Синтезированы кристаллические фторофосфатоцирконаты цезия (ФФЦЦ)  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и аморфное соединение  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; изучены их термоустойчивость и способность к люминесценции. Уточнен состав исходных ФФЦЦ  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В процессе нагревания методами ТА и РФА обнаружены кристаллические промежуточные соединения  $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_5\text{PO}_4$ ,  $\text{CsHZr}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$ , обладающие рентгенолюминесценцией, по интенсивности сопоставимой с люминофорами  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaF}_2$ .

DOI: 10.7868/S0044457X13070088

Люминофоры, преобразующие рентгеновское излучение в ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное, находят широкое применение в различных областях практической жизни, в том числе, в медицине. Полагаем, что соединения, содержащие 2–3 люминогенные группы, должны давать более сильное излучение, чем соединения с меньшим числом таких групп. Ранее при изучении системы  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—HF—CsF—H}_2\text{O}$  впервые были синтезированы фторофосфатоцирконаты цезия (ФФЦЦ): кристаллические  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ряд аморфных, в том числе  $\text{Cs}_3\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [1–3], вода в которых снижает интенсивность люминесценции. Представляло интерес изучение термостойкости и рентгенолюминесценции (РЛ) таких соединений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФФЦЦ синтезировали прямым осаждением из растворов [1–3]. Запись кривых ДТА осуществляли на воздухе с помощью прибора НТР-70 с Pt–Pt/Rh-термопарой. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Убыль массы определяли с помощью торсионных весов марки ВТ-1000. Помимо динамического применяли изотермическое нагревание, главным образом при 250 и 400°C в течение 2 и 6 ч соответственно. Рентгенограммы записывали на приборе ДРФ-2 (графитовый монохроматор,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. ИК-спектры в области 400–3800  $\text{cm}^{-1}$  получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700. Образцы готовили

прессованием таблеток с КВг. Определение фосфора и циркония проводили рентгеноспектральным, цезия — атомно-эмиссионным, фтора — после двойной отгонки потенциометрическим методами. Содержание воды устанавливали по кривой ТГ и по потере массы после выдерживания образцов в неосушенном воздухе при 250°C.

Спектры РЛ получали в оптическом диапазоне длин волн с помощью установки, собранной на базе монохроматора МДР-12 с компьютерным управлением. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка БСВ-2 от аппарата УРС-55 с Мо-антиматодом при напряжении 25 кВ и токе 10 мА. Интенсивность и спектральный состав излучения образцов регистрировали в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах. Спектральная область от 200 до 500 нм охвачена благодаря использованию ФЭУ-100. Для сравнения использовали спектры стандартных люминофоров  $\text{ZnS}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ . Выход люминесценции приведен в относительных единицах, приблизительно соответствующих 1 нит.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермическое нагревание ФФЦЦ  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при 250°C привело к образованию аморфного продукта. Если в ИК-спектре исходного соединения наблюдаются три полосы валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  при частотах 3624, 3522 и 3209  $\text{cm}^{-1}$ , то после удаления воды (250°C) в этой области только одна широкая полоса при 3445  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная, вероятно, небольшой гигроскопичностью продукта (табл. 1). При 400°C

**Таблица 1.** Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения из ИК-спектров средних солей и продуктов их нагревания

$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$			Отнесение [5]
20°C	250°C*	400°C*	510°C*	20°C	400°C*	970°C	
—	—	407	391	400	399 y	—	$\nu_2(\text{PO}_4)$
—	—	—	—	—	—	418	
—	—	—	—	—	—	433	
—	—	—	—	—	—	440	
—	—	—	—	474	465	453	
503	523	505	497	514	512	—	$\nu(\text{Zr-F})$
—	—	—	—	553	552	537	$\nu_4(\text{PO}_4)$
564	—	—	560	603	603	608	
623	—	623 п	635	639	638	—	
—	—	—	678	657	661	—	
—	—	755 п	—	—	—	756	$\nu(\text{Zr-O})$
840	—	—	802	—	—	—	$\gamma(\text{POH})$
—	—	—	—	—	—	984	$\nu_1(\text{PO}_4)$
1021	1036	1028	1012	1015	1013	—	$\nu_3(\text{PO}_4)$
1072	—	—	1085	1058	1053	—	
—	—	—	1178	1153	1153	1129	
—	—	—	—	1193	—	—	
1384 о.сл.	—	—	—	—	—	1384	
1615	1636	1635	1632	1634	1635	1637	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
3209	—	—	—	—	—	—	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3522	3445	3483 ш	3463	3486	3487	3423	
—	—	—	—	3579	3573	—	
3624	—	—	—	—	3661 пр	—	

Здесь и далее: о.сл. — очень слабая, сл — слабая, с — сильная, ш — широкая, у — узкая, п — плечо, пр — перегиб.

\*Изотермическое нагревание.

образец слабо раскристаллизован. При 510°C получен продукт с новой структурой (табл. 2). Его рентгенограмма, по данным [4], не идентифицируется. При нагревании изменяются связи  $\text{PO}_4$ -группы (рис. 1). Если до 400°C ее симметрия близка к тетраэдрической (сравнительно узкая полоса  $\nu_3(\text{PO}_4)$ ), то при 510°C она значительно ниже. Как при 400, так и при 510°C в спектре имеются полосы 3483 и 3463  $\text{см}^{-1}$  соответственно, относимые к колебаниям воды.

На кривой ДТА  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  наблюдается сильный эндоэффект (143–200°C), вызванный удалением воды (рис. 2). Слабые эндоэффекты при 290 и 334°C обусловлены, по-видимому, потерей небольшого количества конституционной воды [6]. Следуя кривой убыли массы и учитывая изменение структуры, образование соединения предположительного состава  $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_3\text{PO}_4$  со-

провождается эндоэффектом при 456–513°C (рис. 2, 3). Начиная с 520°C происходит непрерывная убыль массы, вызванная удалением HF, образующимся в результате пирогидролитического разложения, с заменой фтора на кислород. В ИК-спектре образца наблюдается интенсивная узкая полоса при 802  $\text{см}^{-1}$ , которую относят к связи Zr–O или  $\gamma(\text{POH})$ . Слегка спекшийся продукт прокаливания при 970°C в условиях ТА состоит из смеси  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  и фазы неизвестного состава (пики 3.10 и 4.16 Å). Состав фаз установлен методом РФА. Пирофосфаты по рентгенограммам не обнаружены.

После изотермического нагревания  $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  до 250°C, несмотря на удаление воды, судя по ИК-спектрам, изменения в структуре незначительны. Безводный  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4$  гигроскопичен. В отличие от  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Таблица 2.** Рентгенометрические характеристики продуктов прокаливания средних фторофосфатоцирконатов

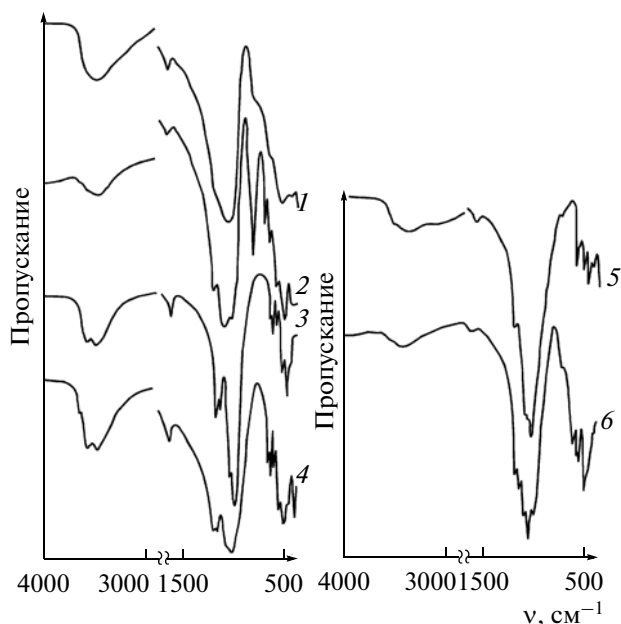
CsZr <sub>2</sub> F <sub>6</sub> PO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O						CsZrF <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O					
400°C*		510°C*				250°C*		400°C*		980°C	
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
3.75	48	7.80	11	2.20	13	9.9	10	5.20	29	9.4 <sup>1</sup>	9
3.57	77	6.60	6	2.18	11	5.20	23	4.46	48	4.72 <sup>1</sup>	17
3.29	100	5.50	8	2.14	6	4.63	26	3.80	59	4.20 <sup>1</sup>	49
2.95	68	5.00	11	2.10	8	4.36	36	3.58	27	3.70 <sup>2</sup>	19
2.58	35	4.94	8	2.05	12	3.79	59	3.31	100	3.32 <sup>1</sup>	100
2.44	39	4.40	48	1.980	16	3.54	23	2.83	36	3.15 <sup>1,2</sup>	79
2.16	42	4.10	11	1.900	20	3.33	57	2.23	37	<b>3.03</b>	7
2.06	39	3.90	21	1.837	12	3.28	100	2.07	27	2.84 <sup>2</sup>	12
1.943	48	3.67	72	1.808	17	2.96	11	1.940	27	2.71 <sup>1</sup>	39
1.814	45	3.38	100	1.776	10	2.80	35			2.61 <sup>2</sup>	8
—	—	3.27	63	1.730	8	2.59	7			2.53 <sup>1,2</sup>	5
		3.14	42	1.686	16	2.53	14			<b>2.36</b>	24
		2.99	14	1.645	21	2.45	18			2.28 <sup>1</sup>	16
		2.82	34	1.628	10	2.43	18			2.21 <sup>2</sup>	6
		2.76	7	1.610	6	2.34	13			2.14 <sup>1</sup>	5
		2.67	4	1.575	10	2.23	24			2.11 <sup>1</sup>	50
		2.60	21	1.535	12	2.20	32			2.05 <sup>1</sup>	32
		2.53	17	1.507	12	2.11	18			2.02 <sup>2</sup>	9
		2.49	20	1.480	12	1.950	20			<b>1.863</b>	14
		2.34	18	1.415	7	1.904	21			1.818 <sup>2</sup>	8
		2.305	12	1.386	9	1.875	20			<b>1.750</b>	19
		2.25	11	1.372	9	1.778	18			1.694 <sup>2</sup>	<b>4</b>
						1.643	17			1.661 <sup>2</sup>	5
										<b>1.570</b>	23
										1.545 <sup>2</sup>	7
										<b>1.472</b>	7
										<b>1.410</b>	13

<sup>1</sup> Cs<sub>3</sub>Zr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [4, карта 52-1181], <sup>2</sup> ZrO<sub>2</sub> [4, карта 36-420], <sup>3</sup> CsZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [4, карта 34-0196]. Полу жирным шрифтом отмечены линии фазы неустановленного состава.

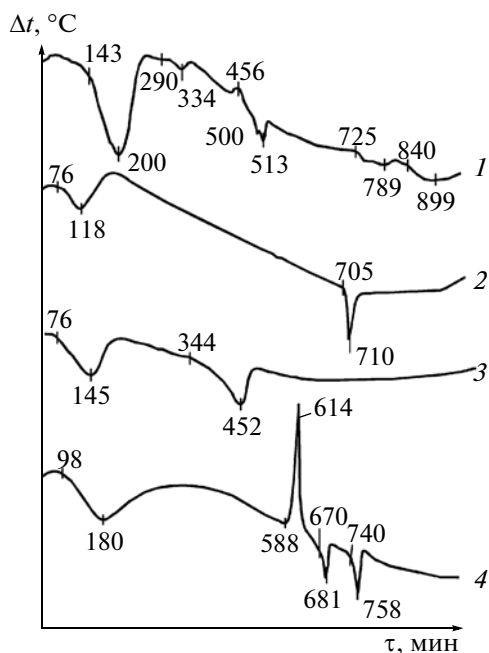
связи воды в соединении даже после нагревания до 400°C и ее последующего поглощения из воздуха сохраняются. Однако при 400°C суммарная ширина полос, относимых к ν<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>), увеличивается. ФФЦЦ CsZrF<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> практически термоустойчив до 720°C, когда, вероятно, происходит инконгруэнтное плавление. Конечный продукт прокаливания (980°C) содержит ZrO<sub>2</sub>, Cs<sub>3</sub>Zr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и фазу неустановленного состава.

В соединении CsH<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O ранее указывали меньшее содержание воды (1.5H<sub>2</sub>O) [3]. Состав уточнен по данным ТГА. После удале-

ния воды (эндоэффект 76–145°C) обезвоженный продукт гигроскопичен, структура его изменилась (табл. 3). При изотермическом (250°C) и динамическом (380°C) нагревании образуются одинаковые продукты, состоящие из аморфной и кристаллической фаз, состав которых не установлен. При этом кристаллические образования сферолитоподобны. Затем в интервале 344–480°C убыль массы составляет практически половину от всей убыли HF. В этом случае после эндоэффекта (344–452°C) продукт имеет состав CsHZr<sub>2</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Конечный продукт прокаливания (970°C) – кристаллический CsZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Соединения такого



**Рис. 1.** ИК-спектры. 1 –  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $400^\circ\text{C}^*$ ), 2 –  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $510^\circ\text{C}^*$ ), 3 –  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), 4 –  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $400^\circ\text{C}$ ), 5 –  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $450^\circ\text{C}^*$ ), 6 –  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $630^\circ\text{C}$ ). Здесь и на рис. 2–4 приведены формулы исходных соединений; в скобках – температура их нагревания.



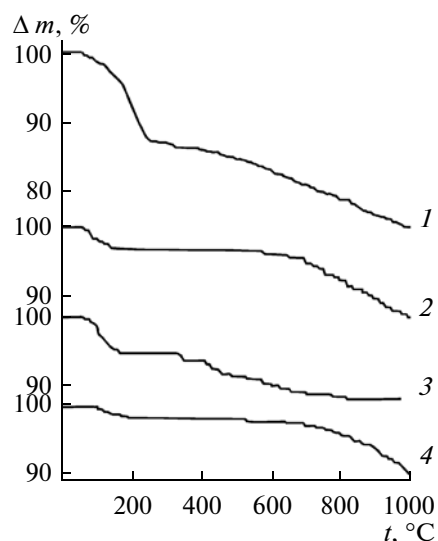
**Рис. 2.** Кривые ДТА ФФЦ. 1 –  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4 –  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагревания  $9^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Навеска, г: 1 – 0.16, 2 – 0.22, 3 – 0.18, 4 – 0.35.

вида получали прокаливанием диоксида циркония с  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  [4].

Ранее аморфному соединению  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  была приписана формула  $\text{Cs}_3\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [1]; в данной работе его состав уточнен методами ТГА и РСА. Для соединения на кривой ДТА имеется низкотемпературный эндоэффект ( $98\text{--}180^\circ\text{C}$ ), сопровождающийся убылью массы (воды) (рис. 2, 3). Далее следует экзоэффект ( $588\text{--}614^\circ\text{C}$ ), вызванный кристаллизацией  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$  (табл. 3). Затем наблюдаются два эндоэффекта ( $670\text{--}681$  и  $740\text{--}758^\circ\text{C}$ ) с незначительной убылью массы (0.4 и 1.0 мас. %). Первый вызван обратимым полиморфным превращением промежуточного продукта. В интервале  $614\text{--}696^\circ\text{C}$  структура продуктов сохраняется, несмотря на эндоэффект ( $670\text{--}681^\circ\text{C}$ ). Второй – инконгруэнтным плавлением, в результате которого образуются  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  и фаза неустановленного состава.

В интервале  $770\text{--}996^\circ\text{C}$  происходит удаление основной части фтора (10.11% в пересчете на фтор), но без термических эффектов. Конечный продукт прокалывания ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ), представляющий собой плав, при растирании становится липким. На рентгенограмме нет характерного для рентгеноаморфных фаз “горба”, но проявляются очень слабые линии кристаллического вещества. При промывании осадка небольшим количе-

ством воды изотропная аморфная часть растворяется. Нерастворившийся осадок состоит из иголок диоксида циркония – бадделеита и незначительного количества  $\text{ZrF}_4$  [4, карта 79-1040].

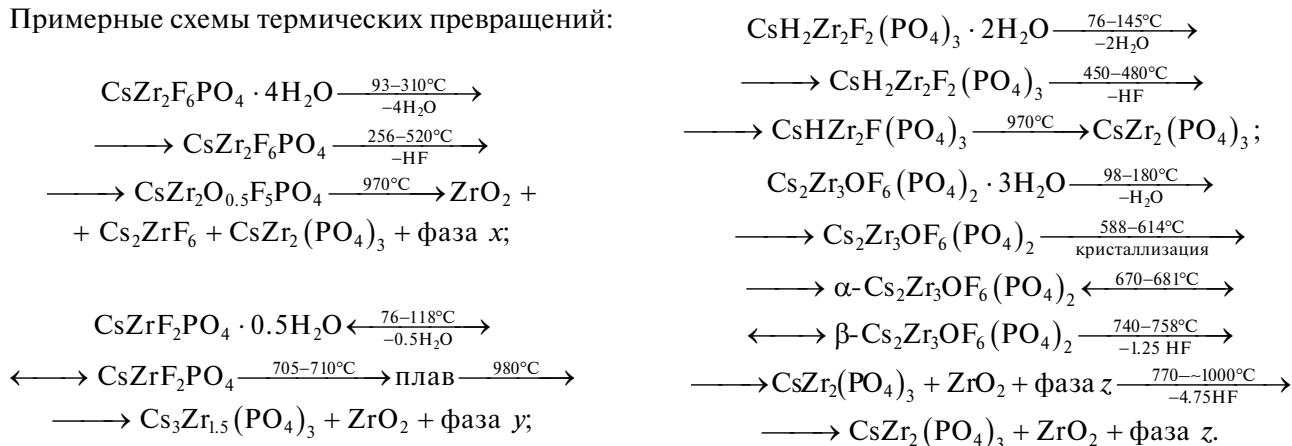


**Рис. 3.** Кривые убыли массы. 1 –  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4 –  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагревания  $9^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Навеска, г: 1 – 0.17, 2 – 0.12, 3 – 0.15, 4 – 0.24. \*Перед записью кривой соединение изотермически нагревали при  $250^\circ\text{C}$ .

**Таблица 3.** Рентгенометрические характеристики продуктов нагревания кислого и основного фторофосфато-цирконатов

CsH <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O						Cs <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> OF <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O			
20°C		250°C*		480°C		625°C		770°C	
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
9.0	29	8.80	15	6.30	18	4.00	18	<b>4.77</b>	6
6.90	16	4.80	28	5.60	20	3.90	20	4.28 <sup>3</sup>	100
6.30	15	4.36	66	5.00	18	3.70	18	<b>3.80</b>	9
5.80	38	4.10	28	4.49	100	3.62	100	3.71 <sup>2</sup>	73
5.30	10	4.00	28	3.98	50	3.49	50	<b>3.52</b>	11
4.42	15	3.78	31	3.81	31	3.40	31	<b>3.40</b>	25
4.10	62	3.66	37	3.60	21	3.28	21	3.25 <sup>2</sup>	32
4.00	68	3.46	100	3.40	59	3.17	59	3.15 <sup>2</sup>	31
3.80	13	3.37	55	3.16	46	3.04	46	3.00 <sup>3</sup>	28
3.67	15	3.20	16	3.09	84	2.96	84	<b>2.85</b>	6
3.56	17	3.09	18	2.88	92	2.90	92	<b>2.74</b>	6
3.33	40	3.04	15	2.77	18	2.71	18	2.64 <sup>2</sup>	5
3.20	100	2.90	42	2.73	21	2.64	21	2.46 <sup>3</sup>	16
3.14	57	2.82	16	2.59	30	2.46	30	2.38 <sup>3</sup>	12
2.97	17	2.76	13	2.50	43	2.40	43	<b>2.26</b>	7
2.95	23	2.70	17	2.35	15	2.34	15	2.20 <sup>2</sup>	11
2.91	35	2.60	25	2.29	35	2.28	35	2.14 <sup>3</sup>	12
2.78	28	2.59	24	2.25	45	2.24	45	2.12 <sup>3</sup>	10
2.64	10	2.50	13	2.24	37	2.20	15	<b>2.06</b>	10
2.50	15	2.44	13	2.14	37	2.16	16	<b>2.02</b>	7
2.32	18	2.28	20	2.12	35	2.14	17	<b>1.950</b>	10
2.25	16	2.25	19	2.04	26	2.04	12	1.900 <sup>3</sup>	12
2.16	10	2.18	16	2.005	22	1.970	18	1.855 <sup>2</sup>	16
2.08	12	2.10	19	1.862	35	1.880	19	<b>1.594</b>	14
2.05	12	2.00	20	1.820	35	1.846	11	<b>1.508</b>	10
2.00	23	1.970	19	1.775	21	1.760	11	<b>1.427</b>	11
1.970	22	1.924	16	1.727	31	1.715	14		
1.949	23	1.860	16	1.717	37	1.670	19		

Примерные схемы термических превращений:



**Таблица 4.** Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения из ИК-спектров кислой и основной солей и продуктов их нагревания

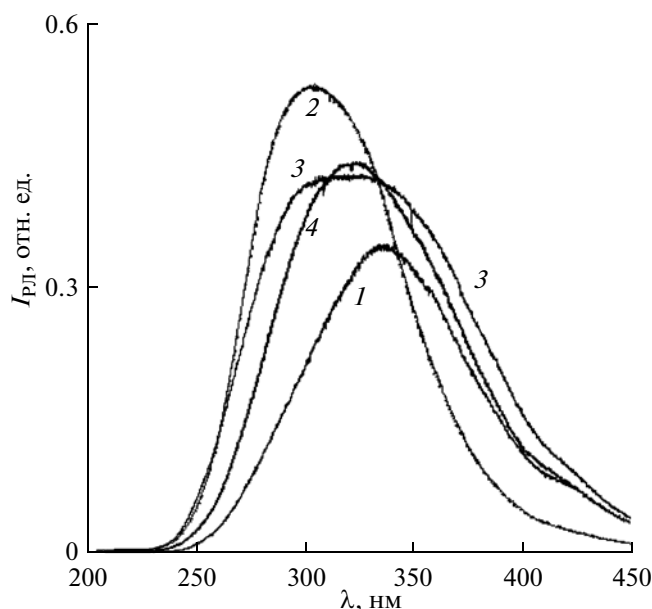
$\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				Отнесение [5]
20°C	450°C*	20°C	630°C	980°C		
				осадок	фильтрат**	
420	405	—	—	445	418	$\nu_2(\text{PO}_4)$
—	475	—	—	—	—	
521 с у	522	499	494	—	—	$\nu(\text{Zr}-\text{F})$
560 сл	—	—	553	537	537	$\nu_3(\text{PO}_4)$
578 сл	559	—	—	—	—	
621	605	625	616	583	—	
654	633	—	—	658	—	
—	—	—	727	757	740 сл	$\nu(\text{Zr}-\text{O})$
—	792 сл	—	—	—	—	$\gamma(\text{POH})$
967	—	—	960	982	978	$\nu_1(\text{PO}_4)$
—	1019 с	1023 с	1012 с	—	—	$\nu_3(\text{PO}_4)$
1043 с	—	—	1050	—	—	
—	1058 п	—	—	—	—	$\nu_3(\text{PO}_4), \nu_s(\text{PO}_3)$
—	1078 п	1100 п	—	—	—	$\nu_{as}(\text{PO}_3)$
—	—	—	—	—	1129	$\nu_3(\text{PO}_4)$
1220	1213	—	1160	—	—	$\delta(\text{POH})$
1631	1626	1640	1634 сл	—	1653	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1699 сл	—	—	—	—	—	
2950	—	—	—	—	—	
3440	—	3497	3436	—	3424 сл	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3570	—	—	—	—	—	

\*\* После высушивания.

В ИК-спектрах продуктов нагревания ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) не содержится полос поглощения, относимых к  $\nu(\text{Zr}-\text{F})$ , но имеются полосы  $\nu(\text{Zr}-\text{O})$ , как в бадделеите ( $739 \text{ см}^{-1}$ ), которые при изотермическом прокаливании проявляются уже при  $400\text{--}630^\circ\text{C}$  (табл. 1, 4). В прокаленных продуктах ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ), когда в них не должно быть воды, сохраняется относительно слабая полоса в интервале  $3423\text{--}3424 \text{ см}^{-1}$ , которую можно объяснить их гигроскопичностью.

Фторофосфатоцирконаты цезия дают широкополосные спектры рентгенолюминесценции с максимальным излучением в УФ-диапазоне  $300\text{--}370 \text{ нм}$  (рис. 4). Изменение интенсивности и полуширины полос излучения, смещение их в широком диапазоне длин волн связаны с различной долей участия двух или более типов собственных дефектов кристаллической структуры, отвечающих за люминесценцию соединений, образовавшихся в процессе их кристаллизации при прокаливании. К ним относятся возбужденный  $\text{F}^*$ , дырочные центры  $\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , образованные за счет разрыва связей [7]. Так, например, кривая 1 на рис. 4 отражает преобладающее участие в люминесценции анионной группы  $\text{PO}_4$ , а кривая 2 — преобладающее излучение  $\text{F}^*$  [8]. Неэлементарный состав излучения широкой полосы (рис. 4, кривая 3; табл. 5) является следствием сложных преобразований во время прокаливании соединения  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и появления ряда

центров на базе радикала  $\text{PO}_4$ . На спектроскопические параметры при этом могли повлиять понижение симметрии, степень кристалличности и



**Рис. 4.** Спектры рентгенолюминесценции. 1 —  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $510^\circ\text{C}^*$ ), 2 —  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $400^\circ\text{C}$ ), 3 —  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $970^\circ\text{C}$ ), 4 —  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $630^\circ\text{C}$ ).

Таблица 5. Люминесценция фторофосфатоцирконатов цезия

Соединение	$t_{\text{нагреваия}},$ °C	Особенности	Полуширина полосы излучения	$\lambda$ , нм (диапазон максимального излучения)	Интенсивность РЛ, отн. ед.
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20		90	330–340	0.019
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4$	250*	Аморфный продукт	90	330–340	0,035
То же	400*	Слабо раскристаллизован	90	330–340	0.080
$\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_5\text{PO}_4$	510*	Понижение симметрии $\text{PO}_4$ -групп	88	335–340	0.350
$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	20	Связи воды сохраняются (термостойчив)			–
То же	250*		77	305–307	0.400
То же	400*		77	305–307	0.530
$\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20		120	300–325 345	0.028 0.023
$\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	250*	Продукт гигроскопичен		308–314	0.117
$\text{CsHZr}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$	450*		–	303–309	0.218
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	970		120	295–335	0.430
$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20				
$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$	630	Кристаллический	94	315–325	0.443
Для сравнения					
$\text{Cs}_2\text{ZrF}_6$	20		115	305–325	0.590
$\text{CaF}_2$	20		70	285	0.180

аморфности, образование новых соединений в ходе прокаливании (табл. 5).

При комнатной температуре интенсивность излучения низкая за счет присутствия воды, по мере убывания которой она возрастает и становится сопоставимой с излучением некоторых люминофоров, например  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ . Смещение излучения РЛ в длинноволновую область для ряда ФФЦ по сравнению с излучением фторидов может стать положительным моментом в случае создания люминофоров на их основе. Преимуществом ФФЦ по сравнению с фторидами и фторосульфатами являются их высокая термостойкость и устойчивость к растворению.

Таким образом, для синтезированных нами кристаллических  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и аморфного соединения  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  определены термостойкость и способность люминесцировать. Уточнен состав исходных ФФЦ  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В процессе нагревания методами ТГА и РФА обнаружены кристаллические промежуточные соединения  $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_5\text{PO}_4$ ,  $\text{CsHZr}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ,

$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$ , обладающие рентгенолюминесценцией, по интенсивности сопоставимой с люминофорами  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaF}_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1435.
2. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П., Пахомовский Я.А. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1107.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Шур Т.Е. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 554.
4. The Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data.
5. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д. и др. М.: Наука, 1981. 248 с.
6. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. Справочник. Л.: Наука, 1984. 333 с.
7. Черемных В.С. Автореф. ... канд. ф.-м. н. Екатеринбург, 2006. 28 с.
8. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Борозновская Н.Н., Климкин В.М. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 5. С. 725.