

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.832'175'185'161:620.181

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРОФОСФАТОГАФНАТОВ ЦЕЗИЯ

© 2013 г. М. М. Годнева*, Н. Н. Борозновская**, Н. Л. Михайлова*

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

**Томский государственный университет

Поступила в редакцию 22.06.2012 г.

Определена термоустойчивость фторофосфатогафнатов цезия: кристаллических $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфных $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Подтверждены м.о. Cs^+/Hf и $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}$ в соединении $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путем идентификации продукта прокаливания $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ (~1000°C). В процессе нагревания методами ТГ и РФА обнаружено новое кристаллическое соединение $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$. Предложен отличающийся от известного способ гидротермального синтеза $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$. Установлена значительная рентгенолюминесценция у $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и ее малая интенсивность у фторофосфатогафнатов.

DOI: 10.7868/S0044457X13050073

Ранее были впервые синтезированы фторофосфатогафнаты цезия (ФФГЦ) прямым осаждением из растворов [1]. Установлено, что фторофосфатоцирконаты цезия обладают рентгенолюминесценцией (РЛ), усиливающейся при нагревании [2]. Можно полагать, что и соединения гафния тоже люминесцируют. С учетом потенциального применения данных соединений возникла необходимость определения их термостойкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При комнатной температуре синтезировали ФФГЦ в системе $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--CsF}(\text{HF})\text{--H}_2\text{O}$ прямым осаждением из растворов [1]. Запись кривых ДТА осуществляли на воздухе с помощью прибора НТР-70 с Pt-Pt/Rh-термопарой. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Кривые убыли массы записывали с помощью термоанализатора STA-409 фирмы NETZSCH в Pt-Rh-тиглях без крышек в токе воздуха (30 мл/мин). Скорость нагревания ~10 град/мин. Помимо динамического применяли изотермическое нагревание, главным образом при 250 и 400°C, в течение 2 и 6 ч соответственно. Для охлажденных до комнатной температуры образцов записывали рентгенограммы на приборе ДРФ-2 (графитовый монохроматор, CuK_α -излучение), а также ИК-спектры в области 400–3800 cm^{-1} с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг.

Элементный анализ проводили по стандартным методикам. Содержание фосфора и циркония определяли с помощью рентгеноспектрального анализа, цезия – методом атомно-эмиссионного анализа, фтора – после двойной отгонки потенциометрическим методом. Содержание воды устанавливали с помощью ТГА и по потере массы после выдерживания образцов в неосушенном воздухе при 250°C.

Спектры РЛ получали в оптическом диапазоне длин волн на установке, собранной на базе монохроматора МДР-12 с компьютерным управлением. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка БСВ-2 от аппарата УРС-55 с Мо-антикатодом при напряжении 25 кВ и токе 10 мА. Интенсивность и спектральный состав излучения образцов регистрировали в видимом и УФ-диапазоне. Для исследований в спектральной области 200–500 нм применяли фотоумножитель ФЭУ-100. В качестве спектров сравнения использовали спектры люминофоров ZnS , BaSO_4 , CaF_2 . Выход люминесценции приведен в относительных единицах, приблизительно соответствующих 1 нт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых ДТА всех содержащих воду соединений низкотемпературные эффекты вызваны ее удалением (рис. 1). После удаления воды из $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соединение становится рентгеноаморфным. Эндоэффект при 432–481°C

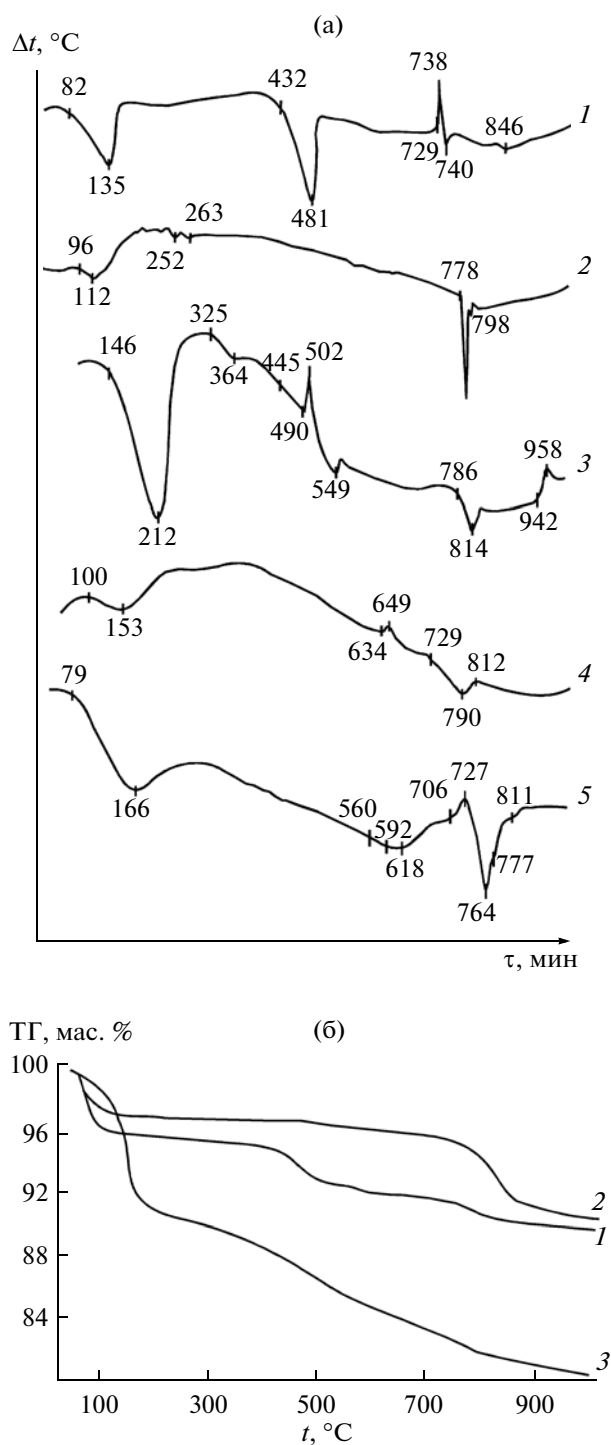


Рис. 1. Кривые ТА ФГЦ. а – кривые ДТА, б – кривые ТГ. 1 – $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 – $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Навеска, г: а – 1, 2 – 0.18, 3 – 0.22, 4 – 0.20, 5 – 0.35; б – 0.011. Скорость нагревания, град/мин: а – 9, б – 10.

сопровождается убылью массы, и при 520°C образуется монофазный кристаллический остаток (табл. 1), согласно ТГ, формульного состава

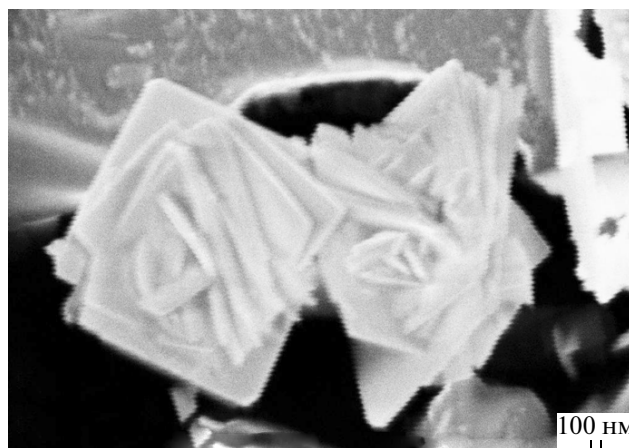


Рис. 2. СЭМ-изображение $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ (получено А.Т. Беляевским). Увеличение 1.5×10^4 .

$\text{CsHf}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Его анизотропные кристаллы имеют форму тетрагональных табличек, для которых наблюдается двойникование и тройникование (рис. 2). Такое соединение, по данным [3], не было известно, однако был получен его циркониевый аналог $[\text{amH}_n]_{1/2}[\text{Zr}_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (am – амин, $n = 2$) [4]. Соединения $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ содержат PO_4^- и HPO_4^- группы (рис. 3, табл. 2). Следовательно, формула исходного соединения должна выглядеть как $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а новой фазы – как $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$. Дальнейшее нагревание (520–720°C) сопровождается медленной убылью массы (0.65%) и последующими экзо- (729–738°C) и эндоэффектом (738–740°C), вызванными перекристаллизацией промежуточного продукта с быстрым разложением и образованием $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ [3, карта 04-002-0334]. При малых навесках (0.08–0.12 г) экзоэффект не проявляется.

Прокаливание до 1000°C приводит к образованию сыпучего фосфатогафната цезия (ФГЦ), изоструктурного $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [7]. При изотермическом прокаливании появление этого ФГЦ отмечено уже при 400°C. Ранее его получали из смеси фосфата цезия и оксида гафния с добавлением V_2O_5 в качестве флюса или оксида гафния, фосфорной кислоты и нитрата либо оксалата цезия в течение многочасового постадийного нагревания от 200 до 1200°C [8, 9]. ФГЦ $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ является перспективным материалом с ультрамалым тепловым расширением, наименьшим среди известных малорасширяющихся керамик, способным выдерживать тепловые удары любой достигаемой на практике интенсивности [9]. Вероятно, как и $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, он будет активным и селективным катализатором дегидратации спиртов, источни-

Таблица 1. Рентгенометрические характеристики продуктов прокаливания фторофосфатогафнатов

CsHf ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ · 2H ₂ O		CsHfF ₂ PO ₄ · 0.5H ₂ O		CsHf ₂ F ₆ PO ₄ · 4H ₂ O		Cs ₂ Hf ₃ O _{1.5} F ₅ (PO ₄) ₂ · H ₂ O					
520°C		810–1000°C		970°C		560°C		840°C		970°C	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %
7.40	11	6.40	4	9.40 ²	17	8.0	8	7.30 ⁴	5	10.1	9
6.35	7	4.73	15	4.633 ²	24	7.20 ⁴	4	5.00 ³	6	9.40 ²	11
5.70	5	4.25	89	4.27 ¹	40	6.50 ⁴	6	4.62	9	6.95	9
5.15	15	4.11	20	4.20 ^{2,1}	38	6.10	28	4.40 ⁴	45	4.29 ¹	36
4.48	100	3.78	24	4.12 ¹	57	5.50	24	4.29 ^{1,4}	30	4.23 ²	54
4.40	51	3.17	19	3.81 ¹	10	5.00 ³	17	4.12 ¹	21	3.92	10
4.26	31	2.97	100	3.69 ³	21	4.80	6	3.92 ⁴	13	3.81	10
3.94	10	2.85	13	3.63 ³	19	4.44 ⁴	57	3.70 ¹	36	3.70	21
3.81	6	2.72	4	3.32 ²	59	4.24 ⁴	3	3.50 ¹	8	3.64 ³	24
3.38	59	2.54	4	3.15 ³	100	4.10	17	3.40 ⁴	21	3.56	10
3.15	18	2.46	39	3.07	62	3.90	44	3.13 ^{3,4,1}	100	3.53	8
3.04	44	2.36	6	2.98 ¹	61	3.73	54	3.06 ⁴	53	3.34 ²	70
2.86	38	2.35	6	2.83 ^{1,3}	42	3.64 ³	30	2.975 ¹	51	3.15 ^{3,2,1}	100
2.62	14	2.11	40	2.71 ^{2,1}	25	3.38 ⁴	100	2.80 ^{3,4}	76	2.99 ¹	40
2.55	15	2.06	14	2.60 ^{2,3}	26	3.30 ⁴	90	2.60 ^{3,4}	44	2.83 ³	70
2.49	10	1.940	5	2.50 ^{1,3}	28	3.17 ³	19	2.52 ^{3,4}	39	2.72 ²	39
2.45	15	1.892	39	2.28 ^{2,3}	14	2.96 ⁴	12	2.495 ^{3,1}	30	2.61 ³	42
2.26	16	1.855	21	2.17	17	2.81 ³	28	2.44 ⁴	6	2.54 ²	25
2.18	8	1.719	7	2.16 ¹	26	2.60 ^{3,4}	25	2.36 ¹	6	2.48 ¹	18
2.14	13	1.710	9	2.105 ^{2,1}	27	2.54 ⁴	20	2.31 ³	15	2.40	6
2.08	11	1.636	5	2.05 ^{2,3}	22	2.50 ^{3,4}	16	2.29 ³	8	2.34	13
2.06	14	1.614	25	2.01 ³	13	2.45 ⁴	7	2.20 ³	30	2.28 ³	24
1.938	11	1.598	15	1.958	18	2.34 ⁴	27	2.15 ¹	21	2.21 ³	19
1.860	14	1.584	27	1.896 ¹	20	2.32 ³	22	2.06 ^{1,4}	7	2.19	14
1.835	10	1.500	26	1.840 ³	22	2.20 ^{3,4}	11	2.00 ³	9	2.11 ^{2,1}	36
1.805	8	1.485	13	1.807 ³	18	2.17 ⁴	18	1.970 ¹	16	2.05 ²	28
1.773	6	1.421	7	1.742	14	2.14 ⁴	16				
1.706	18	1.344	12	1.685 ³	13						
1.698	20			1.652 ³	26						

Примечание. ¹CsHf₂(PO₄)₃ [3, карта 04-002-0334], ²Cs₃Zr_{1.5}(PO₄)₃ [3, карта 52-1181], ³HfO₂ [3, карта 74-1506], ⁴CsHf₂F(HPO₄)(PO₄)₂. Полужирным шрифтом отмечены линии неидентифицированных фаз.

ком цезия-137 для исследований в ядерной медицине и радиоэкологии [8].

На кривой ДТА CsHfF₂PO₄ · 0.5H₂O имеются два эндоэффекта, сопровождающихся убылью массы. Высокотемпературный (778–798°C) вызван удалением фтора в виде HF и разложением

промежуточного продукта, причем разложение происходит быстро, так же как в случае K₃H₃Zr₃F₃(PO₄)₅ [10] и CsHfF₂(PO₄)₃. Удаление части фтора (убыль массы 0.86%) в интервале температур 400–700°C происходит постепенно, не сопровождаясь тепловым эффектом. После

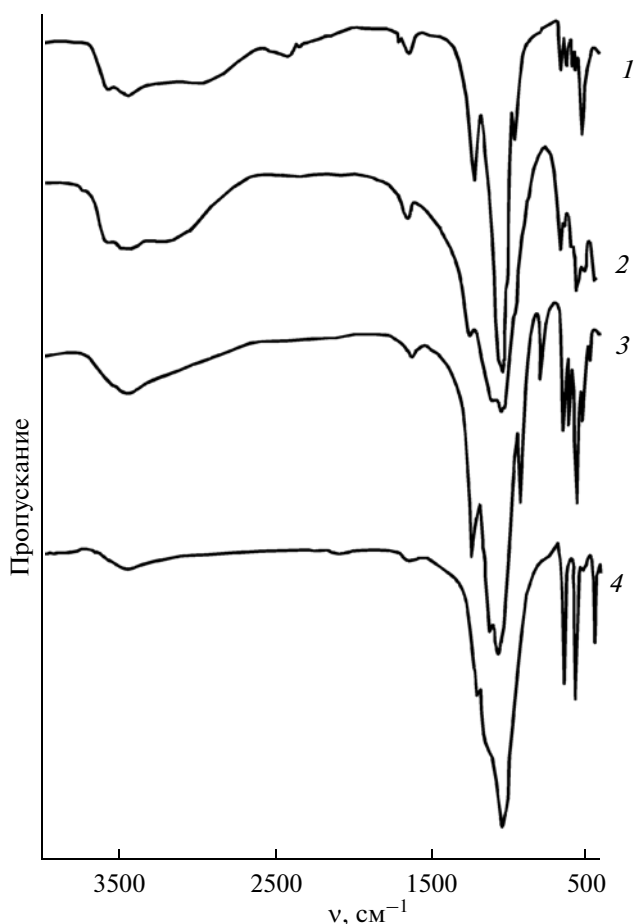


Рис. 3. ИК-спектры фторофосфатогафната $\text{Cs}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Температура нагревания, °С: 1 – без нагревания, 2 – 250, 3 – 520 [$\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$], 4 – 1000 [$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$]. Запись спектров выполнена О.А. Залкинд.

изотермического прокаливания при 400°C структура образца не изменилась.

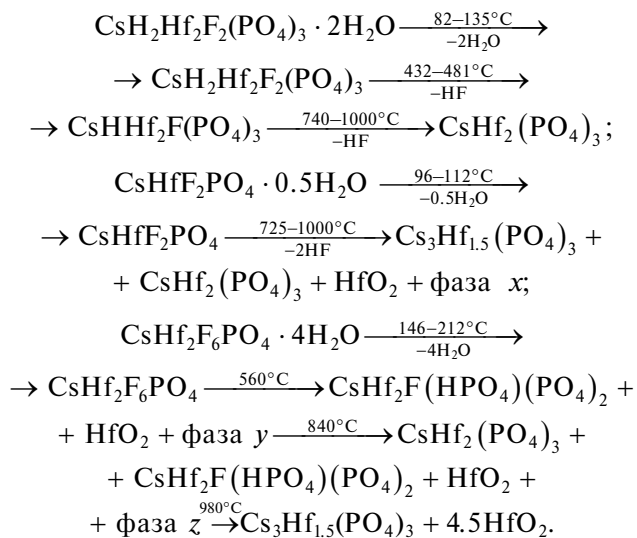
После обезвоживания ФФГЦ $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соединение становится рентгеноаморфным, затем кристаллизуется в интервале 490–502°C (экзоэффект). При этом экзоэффект переходит в эндоэффект при 502–549°C, после которого в основном образуется HfO_2 и, вероятно, $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ (табл. 1). Процесс сопровождается постепенным удалением HF (рис. 1). После эндоэффекта 786–814°C кристаллический продукт нагревания представляет собой спек $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$, HfO_2 и фазы γ , по-видимому, представляющей собой аморфный $\text{CsHf}_2\text{O}_{4.5}$.

Аморфные ФФГЦ с условными формулами $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ состоят каждый из нескольких аморфных фаз. После убыли воды они постепенно теряют массу. После размытого эндоэффекта на кривой ДТА фторофосфатонит-

рата при 706°C продукт оплавлен. Эндоэффекты в интервале 706–790°C вызваны, по-видимому, как и для других ФФГЦ, разложением.

Продукты динамического нагревания при ~1000°C $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ состоят из смеси сыпучих фаз в различных соотношениях $\text{Cs}_3\text{Hf}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [$\text{Cs}_3\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 3, карта 52-1181], $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и HfO_2 [3, карта 74-1506]. Причем в смесях присутствуют также неидентифицированные фазы. При изотермическом нагревании (900°C) фторофосфатонитрата в течение 5 ч образуются преимущественно $\text{Cs}_3\text{Hf}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и HfO_2 . Обе смеси для фторофосфатонитрата образуют прочный спек. Несмотря на то что исходная фаза $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит, в отличие от всех предыдущих ФФГЦ ($\text{Cs}/\text{Hf} = 0.5$ –1.0), больше цезия ($\text{Cs}/\text{Hf} = 1.67$), ИК-спектры продуктов прокаливания аморфных фаз практически идентичны. После высокотемпературного нагревания (~1000°C) все продукты, по данным ИК-спектроскопии, содержат гигроскопическую воду (табл. 2, рис. 3).

Примерные схемы термического разложения кристаллических ФФГЦ:



Кривые ТГ соответствуют составу исходных соединений, и чем выше в них содержание воды в расчете на 1 моль гафния, тем круче наклон кривых при низких температурах (рис. 1б). Последующий наклон вызван удалением фтора, на которое влияет содержание PO_4^- и HPO_4^- групп в исходном соединении. При малом м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf} = 0.5$ ($\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) удаление фтора происходит постепенно, на кривой ТГ наблюдается небольшой перегиб при ~800°C. При $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf} = 1$ ($\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) перегиб наблюдается около 700°C, а при $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf} = 1.5$ ($\text{Cs}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot$

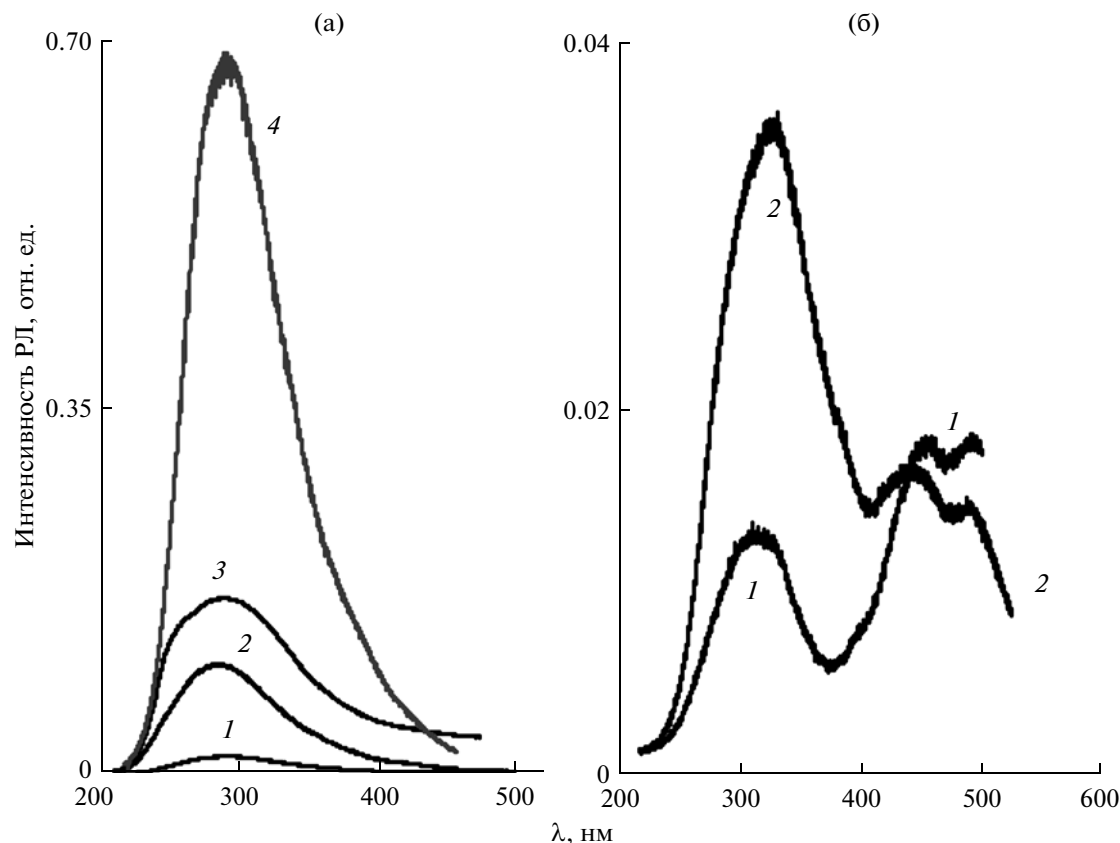


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции исходных соединений. а – $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после нагревания до, °С: 1 – 400, 2 – 520, 3 – 810, 4 – 1000. б – после нагревания до 900°С $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2).

$\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) имеются два перегиба: при ~ 430 и $\sim 750^\circ\text{C}$, причем первый больше второго. Температура начала удаления воды для соединений гафния выше, чем для соединений циркония, но температура экстремумов для них ниже, кроме кривой для $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, т.е. эффекты в случае гафния более узкие. Температура эндоэффектов, вызванных разложением, для гафниевых соединений выше. ФФГЦ устойчивей к нагреванию, чем ФФЦЦ.

Ранее для фторосульфатов было установлено, что при наличии в структуре мостиков $\text{Zr}-\text{SO}_4-\text{Zr}$ в ИК-спектрах наблюдаются две полосы поглощения $\nu_4(\text{SO}_4)$, а для соединений с циклической SO_4 -группой ($\text{Zr}=\text{SO}_4$) – три [6]. Исходя из изложенного выше, для соединений, содержащих трехзамещенные фосфатные группы, сделано отнесение PO_4 -групп к одному из типов (табл. 3). Для ФФГЦ $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащего помимо PO_4 -групп HPO_4 -группы, в продукте прокаливания $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ имеются мостиковые PO_4 -группы, что известно из данных РСА [11] и подтверждено результатами ИК-спектроскопии. При этом нередко имеющиеся в исходных соеди-

Таблица 2. Волновые числа (cm^{-1}) максимумов полос поглощения из ИК-спектров $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его нагревания

20°С	520°С	1000°С	Отнесение [5, 6]
420	412	431	$\nu_2(\text{PO}_4)$
–	478	–	
521 с у	521 у	515 сл	$\nu(\text{Zr}-\text{F})$
560 сл	568	564	$\nu_4(\text{PO}_4)$
578 сл	613	–	
621	648 у	636	
654	–	–	
–	800	–	$\gamma(\text{POH})$
967	923	–	$\nu_1(\text{PO}_4), \nu_s(\text{PO}_3)$
1043 с	1058	1032	$\nu_3(\text{PO}_4)$
–	1090 п	–	
–	1107	1193	
1220	1236	–	$\delta(\text{POH})$
1631	1630	–	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1699 сл	–	–	
2950	–	–	$\nu(\text{OH})$
3440	3436 ш	3432	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3570	–	–	

Примечание. Здесь и в табл. 3: сл – слабая, с – сильная, ш – широкая, у – узкая, п – порожок, о – очень.

Таблица 3. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах и их отнесение [5, 6]

Исходное соединение	Температура нагрева, °С	PO_4^{3-}				F	H_2O		Другие частоты
		ν_1	ν_3	ν_4	тип		$\nu(\text{Zr-F})$	δ	
$\text{CsNf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000	—	1032, 1193	564, 636	Мостиковый	515 сл	1630	3432	431
$\text{CsNf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	20	—	1020, 1060 п, 1150, 1190	590 у, 630	Мостиковый	503	1620, 1650 п	3480, 3550	470, 539
$\text{CsNf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20	860	1016 с, 1060, 1115	563, 608, 635	Циклический	—	1631	3269 п, 3405	433, 475 сл. у, 761
$\text{Cs}_2\text{Nf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	980	996	1040 п, 1086, 1127	603, 621, 637	Циклический	490 о. сл	1636	3150 ш, 3500, 3610	—
$\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Nf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	980	993	1042, 1099	564, 637, 670 сл. у	Циклический	—	1636	3424	413, 429, 476, 764
$\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Nf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	980	993 с. у	980 о. сл. п, 1016, 1062, 1124	564, 618, 670 у. сл	Циклический	—	1651	3264, 3382	413, 469, 537, 763

Таблица 4. Рентгенолюминесценция фторофосфатогафнатов цезия

Исходное соединение	Температура нагревания, °С	Гафний			Цирконий [2]	
		состав после нагревания	λ , нм	I , отн. ед.	λ , нм	I , отн. ед.
$\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	400*	$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$	290	0.131	—	—
	450	—	—	—	303–309	0.218
	520	$\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$	290	0.107	—	—
	810	$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$	295	0.170	—	—
	970	$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$	290	0.680	315–336	0.430
$\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	20	$\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	275	0.090	—	—
	400*	$\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	260	0.037	303–307	0.530
	970	$\text{Cs}_3\text{Hf}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$, HfO_2	300 310	0.064	—	—
$\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	630*	—	—	—	312–320	0.443
	900*	—	310	0.013	—	—
			460	0.018		
			490	0.018		
$\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	900*	$\text{Cs}_3\text{Hf}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, HfO_2	325	0.035	—	—
	980	$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cs}_3\text{Hf}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, HfO_2 , неидентифицированная фаза	315 455	0.005 0.017	—	—

* Изотермическое прокалывание.

нениях мостиковые PO_4 -группы в результате прокалывания до 980–1000°С преобразуются в циклические.

Спектры РЛ кислых и средних фторофосфатогафнатов $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в области 200–500 нм имеют широкую неэлементарную полосу излучения с максимумом в диапазоне 270–310 нм, обусловленную свечением F- и PO_4 -групп (рис. 4). Аморфные ФФГЦ дают спектры с двумя-тремя максимумами (табл. 4), по интенсивности значительно уступающие указанным выше. Фосфатогафнат цезия, образующийся из кислых фторофосфатометаллатов $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHfF}_2(\text{PO}_4)_3$ при нагревании, характеризуется сопоставимой или более высокой интенсивностью, чем известный люминофор CaF_2 . Для сравнения в табл. 4 приведены характеристики РЛ для циркониевых аналогов, интенсивность свечения которых часто бывает выше гафниевых. Из таблицы видно, что нагревание, в результате которого образуются фосфатогафнат и циркониевый аналог, интенсивнее воздействует на образование собственных дефектов, выступающих в роли центров свечения, именно в $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В результате самая высокая интенсивность свечения наблюдается для $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$, образовавшегося при 970°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годнева М.М., Беляевский А.Т., Залкинд О.А. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1709.
- Годнева М.М., Борозновская Н.Н., Михайлова Н.Л., Залкинд О.А. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58 (в печати).
- The Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data.
- Wloka M., Trojanov S.I., Kemnitz E. // Solid State Chem. 1998. V. 135. № 2. P. 293.
- Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д. и др. М.: Наука, 1981. 248 с.
- Годнева М.М., Никитина С.Д., Мотов Д.Л. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 5. С. 799.
- Matković B., Prodić B., Štjukić M. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. P. 1777.
- Асабина Е.А., Петьков В.И., Смирнова Н.Н., Маркин А.В. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 10. С. 1607.
- Самойлов С.Г., Крюкова А.И., Казанцев Г.Н., Артемьева Г.Ю. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 10–11. С. 2197.
- Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 10. С. 1770.
- Lenain G.E., McKinstry H.A., Alamo J., Agrawal D.K. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 17.