

ФТОРОФОСФАТОМЕТАЛЛАТЫ ЦИРКОНИЯ (ГАФНИЯ) И ИХ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Годнева М.М.¹, (motov@chemy.kolasc.net.ru), Борозновская Н.Н.²
(boroznovskaya@mail.ru)

¹ Кольское отделение. ² Томское отделение.

ZIRCONIUM (HAFNIUM) FLUOROPHOSPHATOMETALLATES AND
THEIR LUMINESCENCE PROPERTIES

Godneva M.M.¹, Boroznovskaya N.N.²

¹ Kola branch. ² Tomsk branch

В последние годы ведется поиск новых сегнето- и пьезоэлектриков, лазерных, люминесцентных и других материалов, которые можно использовать в квантовой электронике и волоконной оптике, а также в качестве сорбентов, катализаторов и спецкерамики. К таким соединениям относятся фторофосфатометаллаты (ФФМ) и фторидфосфаты (ФФ). Структурным особенностям и физическим свойствам уделяется большое внимание. Предполагается, что сложные по аниону фосфаты будут обладать улучшенными свойствами (такими как сорбционная способность, люминесценция и др.) по сравнению с моноанионными фазами.

Ранее нами был изучен класс фторосульфатометаллатов (титанаты, цирконаты, гафнаты) с одно- двух и трехвалентными элементами (Годнева, 2006). Известны фторофосфаты одно- и трехвалентных катионов и фторофосфатоцирконаты, например, $[amH_n]_{1/2}[Zr_2(HPO_4)(PO_4)_2F] \cdot H_2O$, где am – амин и $n = 2$ (Wloka, 1998).

Нами проведен синтез при комнатной температуре в системах $MeO(NO_3)_2-H_3PO_4-HF-MF-H_2O$, где $Me - Zr, Hf$; $M - K, Rb, Cs$, прямым осаждением из растворов. Были впервые выделены следующие ФФМ и ФФ: кристаллические $MeF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$ ($Me - Zr, Hf$), $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$, $CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$, $MHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ ($M - Rb, Cs$), $M_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$ ($M - K, Rb$), $CsH_2Me_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $CsZrF_3HPO_4$, и аморфные $Me_3O_2F_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Годнева, 2011). При нагревании ФФМ $CsH_2Me_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ получены новый минерал $CsMe_2F(HPO_4)(PO_4)_2$ и $CsMe_2(PO_4)_3$. При изотермическом прокаливании $CsHf_2(PO_4)_3$ отмечен уже при $400^\circ C$. 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 или оксалата цезия в течение многочасового постадийного нагревания от 200 до $1200^\circ C$ (Асабина, 2005; Самойлов, 1992). Минерал $CsHf_2(PO_4)_3$ интересен тем, что он является перспективным материалом с ультрамалым тепловым расширением наименьшим среди известных малорасширяющихся керамик, способный выдерживать тепловые удары любой практически достигаемой интенсивности. Вероятно, как и $CsZr_2(PO_4)_3$, он будет активным и

селективным катализатором дегидратации спиртов, источником цезия-137 для исследований в ядерной медицине и радиозологии.

Спектры люминесценции кислых и средних фторофосфатометаллатов в области 200-500 нм имеют широкую не элементарную полосу излучения с максимумом в диапазоне 260-340 нм, обусловленную свечением F- и PO₄- групп (табл.). Аморфные ФФМ дают спектры с двумя-тремя максимумами, по интенсивности значительно уступающие выше указанным. В таблице приведена температура нагрева, которому подвергался образец. В ней представлены только соединения, имеющие сопоставимую или более высокую интенсивность свечения, чем известный люминофор CaF₂.

Свечение циркониевых аналогов часто бывает выше гафниевого. Фосфатогафнаты, образующиеся из кислых фторофосфатометаллатов CsH₂Nf₂F₂(PO₄)₃·2H₂O и CsHNf₂F(PO₄)₃ при нагревании, имеют сопоставимую или более высокую интенсивность, чем известный люминофор CaF₂. Для сравнения в таблице приведены характеристики РЛ для циркониевых аналогов, свечение которых часто бывает выше гафниевого. Из таблицы видно, что нагрев, в результате которого образуются фосфатогафнаты и циркониевые аналоги, интенсивнее воздействует на образование собственных дефектов именно в CsH₂Nf₂F₂(PO₄)₃·2H₂O. В результате имеем самую высокую интенсивность у CsHf₂(PO₄)₃, образовавшегося при температуре 970°C из кислого фторофосфатометаллата. В случае нагрева средних фторофосфатометаллатов более значимая интенсивность РЛ наблюдается у циркониевых аналогов.

Таблица

Рентгенолюминесценция фторофосфатометаллатов цезия

Соединение	Цирконий			Гафний		
	Температура нагрева, °C	λ, нм	I, отн. ед.	Температура нагрева, °C	λ, нм	I, отн. ед.
CsMe ₂ F ₂ (HPO ₄) ₂ PO ₄	250*	308-314	0.117			
CsMe ₂ F(HPO ₄)(PO ₄) ₂	450	303-309	0.218	520	290	0.107
CsMe ₂ (PO ₄) ₃	970	315-336	0.430	400*	290	0.131
				970	290	0.680
CsMeF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	250*	305-307	0.400	20	275	0.090
	400*	305-307	0.530			
CsZr ₂ O _{0.5} F ₅ PO ₄	510*	335-340	0.350			
Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂	630*	315-325	0.443			
Для сравнения						
Cs ₂ ZrF ₆	20	305-325	0.590			
CaF ₂	20	285	0.180			

* Изотермическое прокалывание

Возможно фторофосфатоцирконаты (гафнаты) найдут применение на практике в качестве рентгенолюминофоров.

Асабина Е.А., Петьков В.И., Смирнова Н.Н., Маркин А.В. Синтез и термодинамические свойства фосфата $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$. //Журн. неорган. химии. 2005. Т.50. №10. С. 1607.

Голнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. 2006. М. Наука. 302 с.

Годнева М.М., Мотов Д.Л. Фторофосфатоцирконаты(гафнаты) щелочных металлов.// В кн. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 25-30 сентября 2011 г. Волгоград, Россия. Т. 1. С. 164.

Самойлов С.Г., Крюкова А.И., Казанцев Г.Н., Артемьева Г.Ю. Тепловое расширение двойных фосфатов щелочных металлов и гафния. //Неорган. материалы. 1992. Т.28. № 10-11. С.2197.

Wloka M., Troyanov S.I., Kemnitz E. //Solid State Chem. 1998. V.135, N2. P. 293.