

磷酸铈钠及其与磷酸钡钠的固溶体的合成、结构与性质的研究

汤中佳 吴国庆* 林平娣
(北京师范大学化学系, 北京 100875)

用钠蒸气还原 EuPO_4 合成了新化合物 NaEuPO_4 , 其结构属三方晶系, 空间群 $P3m1$, $a = 549.9(2)$, $c = 696.1(2)\text{pm}$, $Z = 2$, $D_x = 4.917\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Glaserite (KNaSO_4) 晶型。在晶体中铈(II)和钠离子有序地分布在四个 C_{3v} 格位上, 具双中心荧光发射 389.2, 465.6nm。它与 NaBaPO_4 可形成无限固溶体并且有很强的荧光。还报道了红外图谱。

关键词: 磷酸铈(II)钠 磷酸钡钠 铈 希土 荧光 固溶体

希土含氧酸盐的研究是一个较活跃的领域, 但是低价希土的含氧酸盐的研究报道较少。由于低价希土离子的电子结构以及含氧酸盐结构上的特殊性, 使得该类物质显示出特有的光学性质。特别是铈作为荧光激活剂应用甚广, Waite^[1]曾报道过用铈(II)为激活离子的 I A 与 II A 族金属的磷酸复盐的荧光材料。但二价铈的磷酸盐及其复盐的合成与性质的研究到 80 年代初已知的仅 $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[2], $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ^[3], $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ^[3], $\text{Eu}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ ^[4] 等数例。最近, 我们相继合成了一批二价希土与碱金属的复合磷酸盐, 如 MEuPO_4 , $M = \text{K}, \text{Pb}, \text{Cs}$ ^[5]; $\text{MEuLn}(\text{PO}_4)_2$, $M = \text{K}, \text{Cs}$ ^[6]。本文报道的是跟新近报道的 MEuPO_4 具有相同通式却有不同晶体结构的复合磷酸盐的新成员 NaEuPO_4 以及它与 NaBaPO_4 形成的固溶体在合成、性质与结构方面的研究。

实 验

一. 磷酸铈的合成

将 Eu_2O_3 (99.995%, 上海跃龙有色金属有限公司) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (A.R. 北京化工厂) 按化学计量比 1 : 2.2 摩尔比称量, 研磨, 混匀后放入恒重的刚玉坩埚内准确称重, 按 DTA—TG 及多次条件实验综合分析的结论, 将反应物在 90—150℃ 反应 2~3h, 然后升温至 700℃ 反应 5h, 在 1100℃ 反应 12h 至恒重。产物为白色, 在紫外光激发下显示红色荧光。产品经如下鉴定后才用作合成磷酸铈钠的起始物: 反应坩埚的失重符合预先的计算; X 粉末衍射相分析确认为纯净的 EuPO_4 独居石相; 化学分析确认组成符合化学式 (Eu%: 测定值 61.61, 计算值 61.54; P%: 测定值 12.60, 计算值 12.54); SEM 元素分析未发现任何杂质元素, 且摩尔比 $\text{Eu} : \text{P} = 1 : 1$; 红外光谱图只见到正磷酸根而未见到偏磷酸根的振动吸收峰。

本文于1993年12月4日收到。

国家自然科学基金和北师大青年科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

二.磷酸铈钠的合成

在 DTA 曲线上观察到金属钠和磷酸铈在 433℃ 有一个放热反应。大量实验证实,在无水时碱金属在该温度区间不能将正磷酸根的磷(V)还原,也不能将铈还原成金属^[5, 6]。故推论 DTA 观察到的放热反应为: $\text{Na} + \text{EuPO}_4 \rightarrow \text{NaEuPO}_4$ 。称取 0.5g 左右研细的 EuPO_4 , 装入玻璃双室反应管底部, 在氩氛下将过量一倍的经纯制的金属钠置于前室。在真空系统中单独加热 EuPO_4 , 除去吸附水至真空度不变($1 \times 10^{-4} \text{Pa}$), 熔封反应管。反应管在 440—450℃ 下保温 3—4 天, 令金属钠蒸气跟磷酸铈固体反应, 其间数次转动反应管以保证气固反应完全。反应后通过蒸馏除去剩余的金属钠, 得到黄灰色极细粉末。样品能溶于硝酸和高氯酸, 在空气中稳定, 不吸水, 长期保存未见任何变化; 经下述一系列鉴定证实为纯净的磷酸铈钠。

三.磷酸钡钠与磷酸铈钠固溶体的合成

磷酸钡钠的合成是按计量比准确称量 BaCO_3 和 Na_2CO_3 及过量 5% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 研磨混匀后放入刚玉坩埚, 加少许二次水调成糊状, 90℃ 左右烘干, 再次研磨, 放入马弗炉, 700℃ 反应 5h, 最后升温至 1100℃ 保温 12h。产物为白色粉末。相分析确认为纯的 NaBaPO_4 相。合成固溶体 $\text{NaBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.5, 0.02, 0.01$) 的方法是将 NaEuPO_4 和 NaBaPO_4 按摩尔比混合研磨, 放入氩氛石英管内抽真空至 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 熔封后放入管式炉内 700℃ 保温 10 天。固溶体为灰色粉末, 在空气里稳定, 不吸水。

四.测定实验

合成物的测定所用的仪器如下: 1. 差热分析: 国产 WCT-1 型微机差热天平和 1.4 型精密示差热天平。2. 相分析: Enraf-Nonius-Delft FR552 型 Guinier 相机, 铬单色器, $\text{CuK}\alpha_1 = 1.54051 \text{\AA}$ 。常温, 真空度约 1Pa。3. 红外光谱分析: NICOLET 170SX 傅里叶远红外光谱仪, 样品掺 KBr 压片。4. 荧光光谱分析: 日立 850 型荧光分光光度计, 氙灯辐射。5. 等离子发射光谱: JARRELL-ASH 9000SP 型 ICP。

结 果 与 讨 论

一.组成

对磷酸铈钠样品进行了等离子发射光谱(ICP)和化学分析(草酸盐重量法测铈, 磷酸铈铵比色法测磷), 测定结果与化学式 NaEuPO_4 的百分组成相符(表 1):

表 1 NaEuPO_4 的组成分析

Table 1 Elemental Analysis for NaEuPO_4

element	Na	Eu	P
ICP calculated % *	8.52	56.30	11.47
ICP measured %	8.47	56.12	11.51
ICP relative error %	-0.59	-0.32	+0.03
chem. anal. calculated % *		56.30	11.47
chem. anal. measured %		55.89	10.98
chem. anal. error %		-1.08	-4.45
chemical analytical method		oxalate gravimetry	photo colorimetry

note: * calculated with chemical formula NaEuPO_4

二.结构分析

1.磷酸铈钠的结构分析

将 Guinier 照片上样品和内标(低温石英)的 X 衍射线精确测量后使用 SOS1 程序进行非线性最小二乘法校正, 最终偏差因子 0.0104。

NaEuPO_4 属于 ABPO_4 型化合物, 其 Guinier 照片的图谱跟 NaBaPO_4 极其相似, 为六方 $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ 晶型的相关型, 与矿物 Olgitc, 即 $\text{Na}[\text{Ba}_{0.78}\text{Sr}_{0.45}\text{Ca}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{Na}_{0.06}\text{La}_{0.06})]\text{PO}_4$ 同晶。后者可视为 NaSrPO_4 和 NaBaPO_4 的固溶体, $a=5.558(1)$, $c=7.037(1)\text{\AA}$ ⁽⁷⁾。借 NaBaPO_4 的粉末衍射图谱可将 NaEuPO_4 粉末图谱的所有谱线指标化, 用 SOS2 程序最小二乘法得到其晶胞参数如表 2 所示。

新化合物 NaEuPO_4 的粉末图谱无系统消光, 其原因是铕(II)和钠两种离子取代了 $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ 的结构中的一种阳离子, 使后者的空间群下降为 $P6_3/mmc$ 的子群 $P321$, $P3m1$, $P3m1$ 之一。借同晶物 KNaSO_4 (Glaschite, 空间群 $P3m1$) 的原子坐标参数⁽⁸⁾对 NaEuPO_4 晶体中的原子的格位归属进行了研究。用 LAZY-PULV 程序制作了令 NaEuPO_4 晶体中的 Na^+ 和 Eu^{2+} 离子的七种不同分布的计算粉末衍射图谱, 包括完全统计地分布于四种格位、部分统计地占据两种格位、两种离子各以 50% 占满四种格位中的一个格位的有序分布等。结果表明, 只有按下述有序分布得到的计算图谱与实验测到的图谱一致, 即: 半径较小的钠离子 50% 占满形成 NaO_6 八面体的格位, 50% 占满形成 NaO_{10} 多面体的格位, 半径较大的铕离子 50% 占满形成 EuO_{12} 多面体的格位(可近似地看作铕和氧共同作等径圆球的六方最密堆积), 50% 占满形成 EuO_{10} 多面体的格位, 以上四种格位的对称性均为 C_{3v} , 磷酸根中的磷也居对称性为 C_{3v} 的格位时, 计算图谱与实验图谱吻合良好; 若钠离子和铕离子取其他分布, 计算图谱便与实测图谱完全不同。表 2 列出了图谱中的前 13 个衍射峰的计算强度和实测强度的对照, 计算强度很低而实测图谱中未呈现的衍射在表 2 中未给出, 其他计算图谱从略。

表 2 NaEuPO_4 的 X 射线粉末衍射图谱

Table 2 X-Ray Powder Diffraction Pattern of NaEuPO_4

hkl	d_{obs}	d_{calc}	$(I/I_0)_{\text{obs}}$	$(I/I_0)_{\text{calc}}$
100	4.71	4.762	50	45
101	3.93	3.930	70	70
102	2.810	2.810	90	86
110	2.750	2.750	100	100
003	2.318	2.320	20	16
201	2.254	2.253	30	22
202	1.966	1.965	40	43
113	1.772	1.773	20	22
004	1.741	1.740	5	5
104	1.634	1.635	10	8
212	1.599	1.599	25	26
300	1.587	1.587	15	17
204	1.406	1.405	10	8

将 NaEuPO_4 和新近合成的 KEuPO_4 , RbEuPO_4 以及 CsEuPO_4 ⁽⁵⁾ 进行了对比研究。把 NaEuPO_4 的晶胞($Z=2$)转化成与后三种正交晶胞相同的晶胞($Z=4$)后, 得到晶胞体积 $V=2 \times 182.28 \times 10^6 \text{pm}^3$, 取其 $\sqrt[3]{V}=7.147\text{\AA}$ 。以这四种晶体的 $\sqrt[3]{V}$ 对相应的碱金属的离子半径作图, 得到图 1。由图中可见, 后三种晶体的 $\sqrt[3]{V}$ 对相应的碱金属离子的关系是一种线

性关系, 而 NaEuPO_4 则偏离这种线性关系。这是由于钠离子的半径比起钾、铷、铯的半径要小得多, 不适于形成正交晶系的 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 相, 致使磷酸铈钠的晶体结构为不同于其余三种碱金属与铈(II)的复合磷酸盐的三方晶系六方点阵的 $\alpha\text{-K}_4$ 的相关结构。这是 NaEuPO_4 与其他三种碱金属复盐的明显差异。

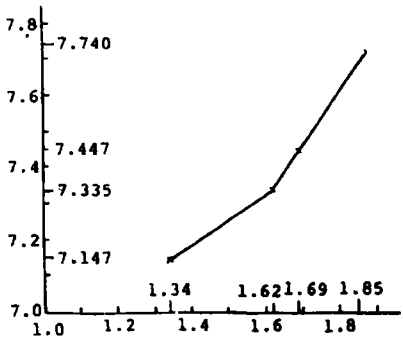


图 1 MEuPO_4 的晶胞参数 $\sqrt{V}$ 对 MEuPO_4 的离子半径 $r(\text{M}^+)$ 作图
Fig. 1 Lattice parameter $\sqrt{V}$ of MEuPO_4 vs $r(\text{M}^+)$ of MEuPO_4

值得提到的是, 按照上述计算, 在 NaEuPO_4 晶体中, Eu^{2+} 离子占据了两种不同的格位, 这一点将在后面的荧光研究中得到印证。

表 3 NaEuPO_4 和 BaEuPO_4 及其固溶体 $\text{NaEu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{PO}_4$ 的晶体学数据

Table 3 Crystallographic Data of NaEuPO_4 , BaEuPO_4 and Their Solid Solution Crystals $\text{NaEu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{PO}_4$

formula	a / pm	c / pm	c / a	V / 10 ⁶ · pm ³	MV / cm ³ · mol ⁻¹	D _x / g · cm ⁻³
NaEuPO ₄	549.9(2)	696.1(2)	1.266	182.28	54.09	4.917
NaBa _{0.5} Eu _{0.5} PO ₄	557.5(1)	706.6(1)	1.268	190.20	57.28	4.581
NaBa _{0.98} Eu _{0.02} PO ₄	560.8(3)	723.0(1)	1.289	196.89	59.29	4.306
NaBa _{0.99} Eu _{0.01} PO ₄	560.9(4)	723.3(1)	1.289	197.05	59.34	4.299
NaBaPO ₄	561.8(1)	724.4(1)	1.289	197.97	59.61	4.277
crystal system: rhombohedral, space group: P3m1, Z=2						
linear equation for Vegard's law: V = 182.39 + 15.103x, x = the amount of Ba ²⁺						

还值得提到的是: 已知的许多铈(II)的化合物与符合同一通式的镱(II)的化合物的晶体结构是相同的, 晶胞参数极其接近^[5]。然而我们合成的 NaEuPO_4 的晶体结构却与 NaSrPO_4 的晶体结构^[10]不同。这是在文献中尚未报道过的新事实。文献[10]给出的用单晶法测定的磷酸镱钠的晶胞虽也是六方的, 但其晶胞异乎寻常地大: $a = 2723$, $c = 3636\text{pm}$, $Z = 250$ 。我们合成并验证了文献[10]的结论。磷酸镱钠的 Guinier 照片布满衍射线, 显然跟磷酸铈(II)钠的极其简单的 Guinier 照片图谱形成鲜明的对照(注: 1961 年 Klement 曾报道用 Debye 相机粉末图谱指标化得磷酸镱钠常温相为正交相, $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 晶型, $Z = 4$ 。我们认为, 这是由于当年粉末衍射技术水平较低, 未看到, 或者指标化时忽略了大量的弱线之故)。若将磷酸镱钠的大晶胞的 a 和 c 分别除以 5, 即体积缩小 125 倍, 得到 $a' = 544.6$, $c' = 727.2\text{pm}$, 才跟本工作得到的磷酸铈(II)钠的晶胞几乎相同。这说明, 在常温下, 磷酸镱钠的晶体结构是磷酸铈(II)钠结构的有序化超构^[10]。磷酸铈钠的常温相的结构相当于磷酸镱钠的高温相^[11]结构。可以预

测, 如果能够找到其他的同化学式铈盐和铈(II)盐, 有如上温致相变, 当相变温度适当, 也有可能呈现本文发现的铈与铈的结晶化学差异。我们正在寻找中。

2. $\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{PO}_4$ 的固溶体的结构

NaBaPO_4 与 NaEuPO_4 的固溶体的 X 射线粉末衍射图谱花式与它们的纯相相同。用 SOS2 最小二乘法程序得到精化的晶胞参数, 跟纯相的晶胞参数同列于表 3, 粉末衍射图谱从略。由于钡离子与铈(II)离子的半径接近, 相差仅 13%, 小于 15%, 价态相同, 符合形成无限固溶体的条件。经验算, 表 3 所列的五种晶体的晶胞参数 a , c , c/a , V , MV , D_x 以及摩尔质量均与通式 $\text{NaBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ 中的 x 值呈线性关系, 符合 Vegard 定律, 可以确认这是一个无限固溶体。表 3 给出了晶胞体积 V 与 x 值的线性方程, 作为一例。

三. 红外光谱分析

红外吸收的测定数据见表 4 和图 2。表 4 也给出了自由态正磷酸根的磷氧键振动吸收的文

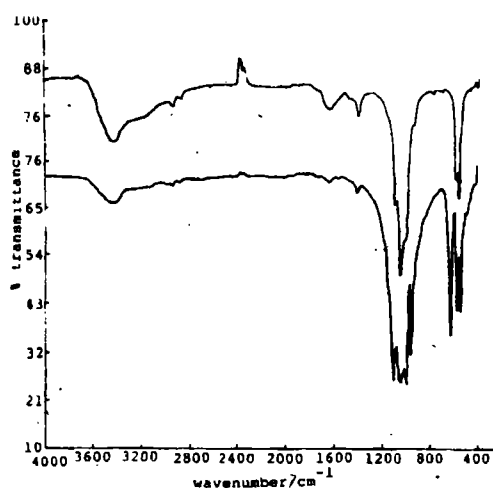
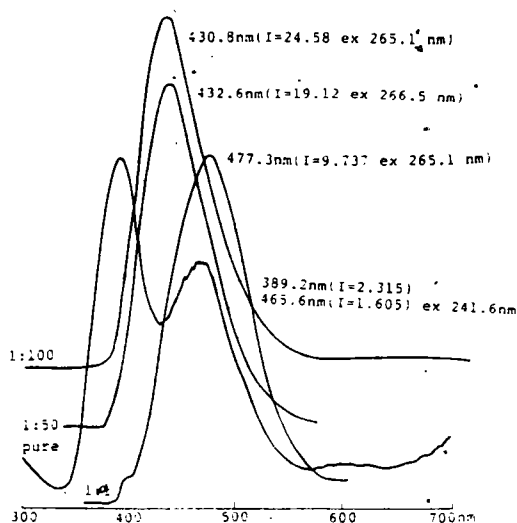


图 3 NaEuPO_4 和 $\text{NaBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ 的荧光发射光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum of $\text{NaBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ and NaEuPO_4

图 2 独居石型 EuPO_4 和 NaEuPO_4 的红外光谱
Fig. 2 IR spectra of EuPO_4 (monazite) and NaEuPO_4



献值^[8], 以供对比。自由态的正磷酸根离子属 T_d 点群, 具红外活性的吸收振动只有 2 个(即 F_2 ; 而 A_1 和 E 只有喇曼活性); 在属单斜晶系的独居石型磷酸铈中, 磷酸根的格位对称性为 C_1 , 应有 9 个具红外活性的振动吸收峰^[9], 我们实测到 8 个(E 吸收峰频率小于 400cm^{-1} , 我们的测试频率范围为 $400\text{—}4000\text{cm}^{-1}$, 故而未能测得); 磷酸铈钠的红外光谱中呈现 6 个磷酸根

的振动吸收峰,与文献中居 C_{3V} 格位的磷酸根的图谱一致^[9],这一结论与上节中粉末衍射晶体结构分析的结论一致。

表4 独居石型 EuPO_4 和 NaEuPO_4 的红外图谱数据Table 4 IR Data of EuPO_4 (Monazite) and NaEuPO_4

	site symmetry	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
PO_4^{3-}	T_d	980°	363°	1082°	515°
PO_4^{3-} in EuPO_4 ($P2_1/n$)	C_1	964.8	* *	1105.8	630.1
				1152.8	570.6
				1001.2	543.1
					491.4
PO_4^{3-} in NaEuPO_4 ($P3m1$)	C_{3V}	955.2	* *	1088.6	583.9
				1043.3	556.0
				1011.6	

note: * data from reference^[9] for comparison

* * are not measured within 400—4000 cm^{-1}

四. NaEuPO_4 及固溶体 $\text{NaBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ 的荧光性质

二价铈的荧光光谱的研究报道不少,但均为铈以激活离子被少量地掺入某种基质固体材料的。铈(II)离子的 $d-f$ 荧光发射的波长范围较宽, Waite^[1] 观察到的将铈(II)掺入碱金属和碱土金属的磷酸复盐的荧光发射波长为 426—504nm(发射波长依赖于主元素的品种,激发波长 250—207nm)。我们合成的纯 NaEuPO_4 在 $\lambda_{\text{ex}}=241.6\text{nm}$ 的紫外光激发下出现两个发射宽峰: 389.2 和 465.6nm, 铈和钡各占 50% 的固溶体用 $\lambda_{\text{ex}}=265.1\text{nm}$ 激发也出现两个荧光发射峰,但其中波长较短的发射强度很低,表现为一个肩峰,大峰为 477.3nm; 当铈的量小到只相当于磷酸钡钠晶体的掺杂时,荧光发射就呈现一个单峰,分别为 430.8nm 和 432.6nm(图 3)。我们认为,这是由于,如结构分析部分所述,纯净的磷酸铈钠晶体里铈离子占据两种配位数不同的格位,这两种化学环境不同的铈各有一个荧光发射峰,即双中心发射。当钡和铈各占 50% 时,若配位数为 12 的格位完全被半径较大的钡离子占据,配位数为 10 的格位完全被半径较小的铈占据,则其荧光发射应是一个单峰,但由于铈和钡的离子半径的差别并不太大,仍有少量铈离子跟钡离子交换而占据了配位数为 12 的格位,因而仍为双中心发射,其中的肩峰是由少量的铈占据配位数为 12 的格位的发射。当铈的浓度降低到很小时,几乎没有铈离子占据配位数为 12 的格位,因而只观察到单峰荧光发射。

致谢: 北京师范大学本科生吴伟、袁战友参加了本文的部分实验工作,北京师范大学张永安进行了本文的红外图谱的测定,刘承桂进行了本文的荧光测试,国家有色金属和电子材料分析测试中心进行了本文的化学分析,国家标准物质研究中心进行了本文的 ICP 测试工作,在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Waite, M. S., Brit. Patent, 1, 498, 796, (1978).
[2] Mayer, I., *JCPDS*, **27**–217.
[3] Mayer, I., *Israel J. Chem.*, **7**, 717 (1969).
[4] Engel, G., Kirchberger, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **417**, 81 (1975).
[5] Wu, G. Q., Tang, Z. J. et al, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **610**, 135–138 (1992).
[6] 吴国庆(Wu, G. Q.), 汤中佳(Tang, Z. J.) et al, 1st National Symposium on Solid State Chemistry, Hefei, China, Aug. (1988).
[7] Khomyakov, A., *Zapiski Vses. Meneral. O–va*, **109**, 347 (1980); *JCPDS*, **33**, 1212.
[8] Okada, K., Ossaka, J., *Acta Cryst.*, **B36**, 919–921, (1980); *Structure Reports*, **46A**, 348.
[9] Farmer, V. C., 应育浦等译, 矿物的红外图谱, 科学出版社, 北京, (1982).
[10] Ben Amara, MM. M., Parent, C., Vlasse, M., Le Flem, J. *Solid State Chem.*, **46**, 321–327 (1983).
[11] Klement, R., Kresse, P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **310**, 54 (1961).

SODIUM EUROPIUM(II) ORTHOPHOSPHATE AND ITS SOLID SOLUTIONS WITH SODIUM BARIUM ORTHOPHOSPHATE, THEIR SYNTHESSES, STRUCTURES AND PROPERTIES

Tang Zhongjia Wu Guoqing Lin Pingdi

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

New compound containing divalent rare earth, sodium europium(II) orthophosphate NaEuPO_4 , was synthesized by reducing monazite europium(III) orthophosphate with sodium vapour under 10^{-3}Pa argon at $260\text{--}530^\circ\text{C}$ in a sealed glass double-cell. The product was characterized by ICP, chemical analysis, fluorescence spectroscopy, IR and X-ray powder diffraction. The new compound belongs to KNaSO_4 structure type, trigonal, space group $P3m1$, $a = 549.9(2)$, $c = 696.12(2)\text{pm}$, $Z = 2$. A series of the solid solutions of NaEuPO_4 and NaBaPO_4 was also investigated. The crystal structural analysis and fluorescence spectra of the series give the evidence that in the crystal lattice of sodium europium(II) orthophosphate europium ions are located at two different Wyckoff lattice sites with the coordination number 12 and 10, respectively. The fluorescence spectrum of the new compound has two emission peaks at 389.2 and 465.6nm, being suggested as a double-central emission.

Keywords: phosphate europium(II) rare earth fluorescence
solid solution crystal structure