

УДК 544.344.01; 546.273; 661.635

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Mg_3VPO_7 © 2022 г. М. Н. Смирнова^{1,*}, М. А. Копьева¹, Г. Д. Нипан¹, Г. Е. Никифорова¹

Представлено академиком РАН И.Л. Еременко 11.05.2022 г.

Поступило 13.05.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принято к публикации 26.08.2022 г.

Методами сжигания геля и твердофазного синтеза, при оптимизации температур отжига получена кристаллическая фаза Mg_3VPO_7 . С помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии проанализировано влияние прекурсоров и условий синтеза на образование Mg_3VPO_7 . Показано, что образование смеси котоит $Mg_3V_2O_6$ – фаррингтонит $Mg_3P_2O_8$ препятствует формированию Mg_3VPO_7 , в то время как значительный избыток периклаза MgO способствует получению Mg_3VPO_7 .

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния, фосфаты магния, бораты магния

DOI: 10.31857/S2686953522600167

Тройной оксид Mg_3VPO_7 представляет интерес в качестве матрицы для введения люминесцентных катионов [1]. Однако получение магниевых борфосфатов представляет значительные сложности [1–3]. Использование в качестве прекурсоров $MgHPO_4 \cdot H_2O$, $MgCO_3$ и H_3VO_3 (в мольном соотношении 1 : 2 : 1) для осуществления твердофазного синтеза Mg_3VPO_7 при температурах вплоть до 1200°C сопровождается образованием бората $Mg_3V_2O_6$ и фосфата магния $Mg_3P_2O_8$ [3].

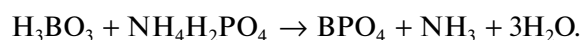
К такому же результату приводит использование смесей $Mg_3V_2O_6$, $MgCO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ (1 : 3 : 2, 1100°C) и MgO , V_2O_3 , P_2O_5 (6 : 1 : 1, 1100°C) [3]. Остается нерешенным вопрос о стабильном существовании тройного оксида Mg_3VPO_7 в системе $MgO-V_2O_3-P_2O_5$.

В настоящей работе для выявления оптимальных условий получения тройного оксида Mg_3VPO_7 и установления фазовых равновесий с участием Mg_3VPO_7 экспериментально исследованы разрезы $MgO-VPO_4$ и $Mg_3V_2O_6-Mg_3P_2O_8$ квазитройной системы $MgO-V_2O_3-P_2O_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТ
И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы, принадлежащие разрезу $MgO-VPO_4$, получали твердофазным методом при температу-

рах спекания 1000–1200°C. В качестве прекурсоров использовали MgO и предварительно синтезированный VPO_4 . При синтезе VPO_4 эквимолярные количества борной кислоты H_3VO_3 (х. ч.) и дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (х. ч.) смешивали с водой, в результате чего протекала следующая реакция:



Смесь нагревали на водяной бане в течение 1 ч, затем переносили в керамический тигель и прокаливали при 600°C (до 10 ч).

Образцы для разреза $Mg_3V_2O_6-Mg_3P_2O_8$ синтезировали твердофазным методом; исходными реагентами служили MgO (х. ч.), H_3VO_3 (х. ч.) и $NH_4H_2PO_4$ (х. ч.). Рассчитанные количества реагентов перемешивали, перетирали и прокаливали при различных температурах в интервале 1000–1200°C.

Фазу Mg_3VPO_7 получали двумя описанными выше способами.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_{α}) в интервале углов $2\theta = 10^\circ-70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработка результатов проводилась с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA.

Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Carl Zeiss NVision 40 Cross-Beam с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

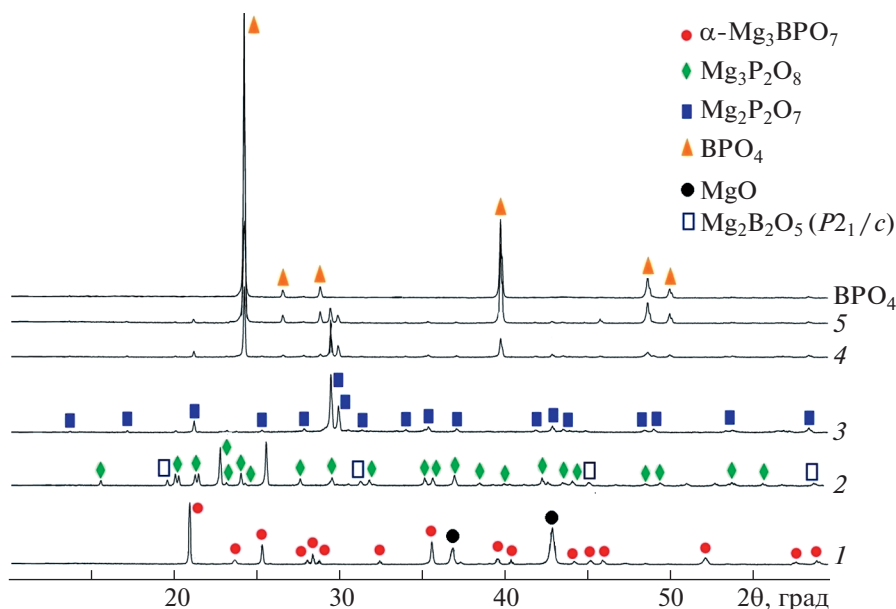


Рис. 1. РФА образцов, принадлежащих разрезу $\text{MgO}-\text{BPO}_4$. $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$: $x = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5).

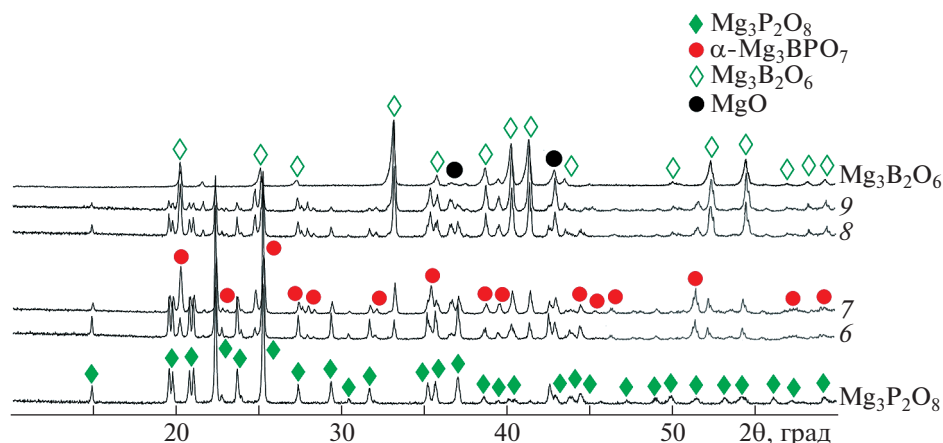


Рис. 2. РФА образцов, принадлежащих разрезу $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6-\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ после отжига при 1100°C . $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$: $x = 0.2$ (9), 0.4 (8), 0.6 (7), 0.8 (6).

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

Синтез образцов $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$ из MgO и BPO_4 . На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$. Для состава $\text{Mg}_{0.9}\text{B}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{O}_{1.1}$ (рис. 1, 1) реализуется стабильное равновесие $\text{MgO} + \alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ (пр. гр. $C11$) [2]. Однако при составе $\text{Mg}_{0.7}\text{B}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{O}_{1.3}$ тройной оксид Mg_3BPO_7 не образуется и возникает метастабильное состояние $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (пр. гр. $P2_1/c$) + $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (пр. гр. $P2_1/b$) (рис. 1, 2). Дальнейшее снижение содержания магния приводило к образованию магний-боратного стекла в сочетании с

кристаллическими магний-фосфатами, и для $\text{Mg}_{0.5}\text{B}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ это $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P2_1/c$) (рис. 1, 3). Начиная с состава $\text{Mg}_{0.3}\text{B}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{O}_{1.6}$ до $\text{Mg}_{0.1}\text{B}_{0.45}\text{P}_{0.45}\text{O}_{1.9}$, наряду с $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ кристаллизуется BPO_4 (пр. гр. 1-4) (рис. 1, 5 и 4).

Синтез образцов $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$ из $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6-\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Для образцов $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$, отожженных при 1000°C , за исключением крайних составов $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, идентифицируется двухфазная смесь котоит $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (пр. гр. $Pnmm$)–фаррингтонит $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (пр. гр. $P2_1/b$).

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$, отожженных при 1100°C . При данной температуре отжига появляется фаза

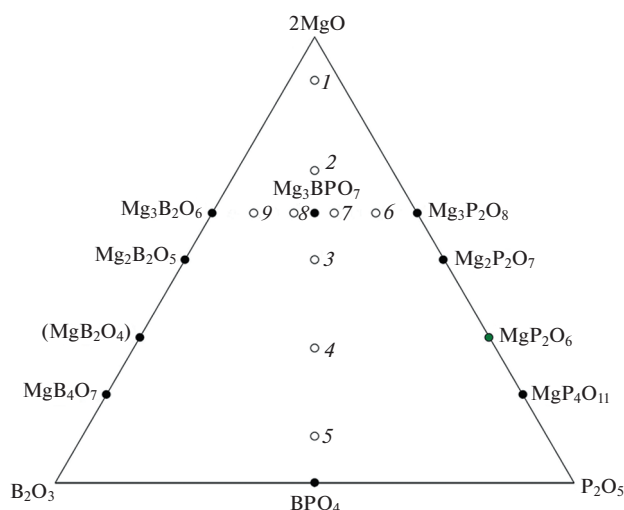


Рис. 3. Концентрационный треугольник квазитройной системы $2MgO-B_2O_3-P_2O_5$ (номера 1–9 соотношены с дифрактограммами исследованных составов, представленными на рис. 1 и 2).

Mg_3BPO_7 [3], существующая в интервале $0.1 \leq x \leq 0.4$ совместно с $Mg_3B_2O_6$, а в интервале $0.6 \leq x \leq 0.9$ – совместно с $Mg_3P_2O_8$ ($x = 1$). При отжиге в течение 24 ч ($1100^\circ C$) поликристаллов Mg_3BPO_7 содержание примесей снижается по сравнению с начальным отжигом в течение 12 ч ($1100^\circ C$).

Для наглядности составы исследованных $Mg_{1-x}(BP)_{x/2}O_{1+x}$ и $Mg_3B_{2-2x}P_{2x}O_{6+2x}$ представлены в виде концентрационного треугольника $2MgO-B_2O_3-P_2O_5$ (рис. 3).

Влияние прекурсоров, температуры и времени отжига на образование фазы Mg_3BPO_7 . Согласно рис. 4, наиболее интенсивные рефлексы борфосфата магния Mg_3BPO_7 наблюдаются на дифрактограмме образца, при синтезе которого в качестве прекурсоров использовали MgO , H_3BO_3 и $NH_4H_2PO_4$ (рис. 4, 3). Экспериментально было выявлено, что в этом случае эффективна длительная термическая обработка при $1180^\circ C$. Увеличение температуры отжига до $1200^\circ C$ приводило к плавлению конечного продукта синтеза.

Инфракрасная спектроскопия. На рис. 5 представлены ИК-спектры $Mg_3B_2O_6$, Mg_3BPO_7 и $Mg_3P_2O_8$. На ИК-спектре котоита $Mg_3B_2O_6$ полосы поглощения при 1280 см^{-1} и 1190 см^{-1} соответствуют асимметричным, а при 910 см^{-1} симметричным валентным колебаниям связи В–О в треугольниках BO_3 [4]. Деформационным колебаниям группы BO_3 отвечают пики 730 , 650 , 610 , 500 , 450 и 420 см^{-1} [4, 5]. В случае ортофосфата $Mg_3P_2O_8$ асимметричные и симметричные валентные колебания связи Р–О наблюдаются при $1070/1040\text{ см}^{-1}$ и 980 см^{-1} , а деформационные колебания в тетраэдре PO_4 при 630 , 590 и 500 см^{-1} [6–8].

ИК-спектр Mg_3BPO_7 аналогичен спектру, опубликованному в работе [3]. Зарегистрированы валентные асимметричные/симметричные колебания связи В–О при $1230/1050\text{ см}^{-1}$ и связи Р–О при $1050/990\text{ см}^{-1}$, а также деформационные колебания BO_3 при 790 , 750 и 660 см^{-1} совместно с тетраэдрами PO_4 при 560 и 420 см^{-1} .

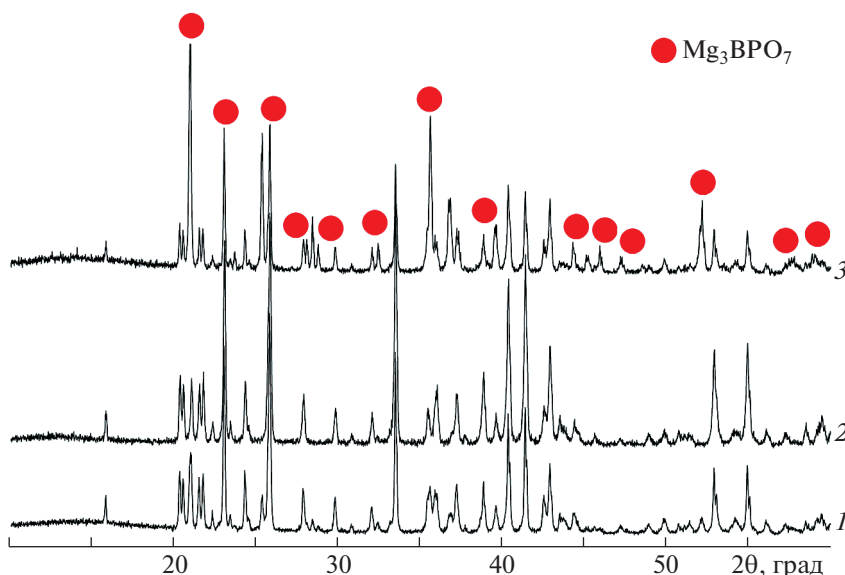


Рис. 4. РФА образцов номинального состава Mg_3BPO_7 , синтезированных различными путями: 1 и 2 – твердофазный синтез из $MgO + BPO_4$, отжиг при 1000 и $1180^\circ C$ соответственно; 3 – твердофазный синтез из $MgO + H_3BO_3 + NH_4H_2PO_4$, отжиг при $1180^\circ C$.

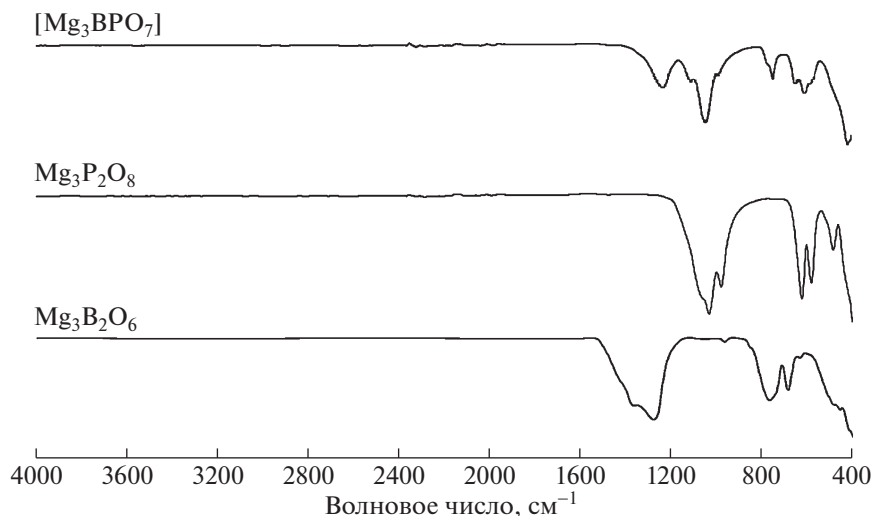


Рис. 5. ИК-спектры $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и образца, в котором доминирует фаза Mg_3BPO_7 .

На рис. 6 представлена морфология образца, в котором доминирует фаза Mg_3BPO_7 . Согласно данным СЭМ, порошок имеет “рыхлую” структуру, частицы неоднородны по размеру (от 300 до 800 нм), склонны к агрегации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$ и $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$), полученные методами сжигания геля или твердофазного спекания и отожженные при температурах 1000–1200°C, исследованы методом рентгенофазового анализа. Синтезирована и исследована методами инфракрасной спектроскопии, растровой электронной микроскопии кристаллическая фаза Mg_3BPO_7 , и показано влияние прекурсоров и способа синтеза на образова-

ние Mg_3BPO_7 . Для поликристаллов Mg_3BPO_7 исследованы оптические свойства в ИК-диапазоне и морфология поверхности. Экспериментально было определено, что оптимальными условиями получения Mg_3BPO_7 являются использование прекурсоров MgO , H_3BO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, температура отжига синтезированных поликристаллов 1180°C и время отжига не менее 24 ч. Полученные сведения способствуют развитию исследований, направленных на синтез стабильных кристаллических фаз в системах, содержащих одновременно V_2O_3 и P_2O_5 [9–14], что предусматривает, наряду с контролем баротермических условий, выбор оптимальных прекурсоров для синтеза однофазных кристаллов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aziz S.M., Umar R., Yusoff N.B.M., Rosid S.J.M., Mohd S.N.S., Amin M. // *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 2020. V. 16. № 4. P. 524–529.
2. Liebertz J., Stähr S. // *Z. Kristallogr.* 1982. V. 160. P. 135–137.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1982.160.1-2.135>
3. Gözel G., Baykal A., Kızılyalli M., Kniep R. // *J. Eur. Ceram Soc.* 1998. V. 18. № 14. P. 2241–2246.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00152-6)

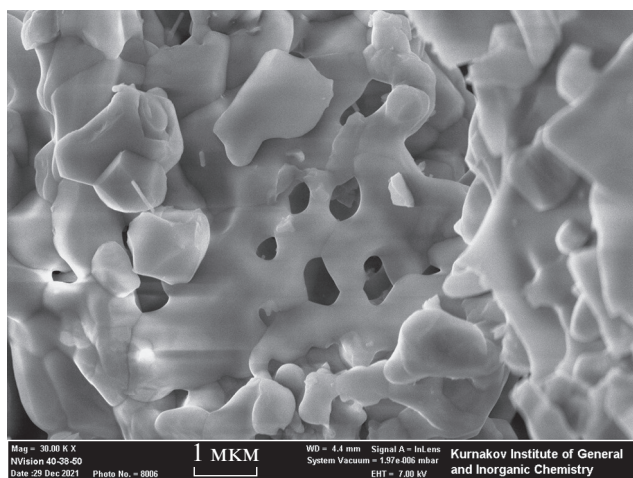


Рис. 6. СЭМ образца, в котором доминирует фаза Mg_3BPO_7 .

4. Morkan A., Gul E., Morkan I., Kahveci G. // Int J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V.15. № 6. P. 1584–1593. <https://doi.org/10.1111/ijac.13024>
5. Üçyıldız A., Girgin İ. // Cent. Eur. J. Chem. 2010. V. 8. № 4. P. 758–765. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0039-6>
6. Kelder E.M., Jak M.J.G., de Lange F., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1996. V. 85. № 1–4. P. 285–291. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00072-0)
7. Manajan R., Prakash R. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 246. Art. 122826. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122826>
8. Смирнова М.Е., Копьева М.А., Никифорова Г.Е., Япрынцева А.Д., Нипан Г.Д. // Журн. неорган. хим. 2021. Т. 66. № 12. С. 1672–1678. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120187>
9. Pan S., Wu Y., Fu P., Zhang G., Li Z., Du C., Chen C. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2218–2221. <https://doi.org/10.1021/CM020878K>
10. Duan C.-J., Li W.-F., Wu X.-Y., Chen H.-H., Yang X.-X., Zhao J.-T. // J. Lumin. 2006. V. 117 P. 83–89. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2005.03.016>
11. Komatsu Y., Komeno A., Toda K., Uematsu K., Sato M. // J. Alloys. Compd. 2006. V. 408. P. 903–906. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2005.01.098>
12. Huang Y., Zhao W., Shi L., Seo H.J. // J. Alloys Compd. 2009. V. 477. P. 936–940. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.016>
13. Kim H., Park K. // J. Ceram. Proc. Res. 2014. V. 15. № 3. P. 162–166. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2008.11.016>
14. Wei Z., Lu Y., Li X., Dong Y., Jiao D., Dong G., Teng F. // Appl. Biomater. Funct. Mater. 2016. V. 14. P. S83–S88. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000320>

FEATURES OF THE SYNTHESIS AND PHASE FORMATION OF Mg₃BPO₇

M. N. Smirnova^{a,*}, M. A. Kop'eva^a, G. D. Nipan^a, and G. E. Nikiforova^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Presented by Academician of the RAS I.L. Eremenko 11.05.2022

The crystalline phase of Mg₃BPO₇ was obtained by the methods of gel combustion and solid-phase sintering, while optimizing the annealing temperatures. Using X-ray phase analysis and infrared spectroscopy, the effect of precursors and synthesis conditions on the formation of Mg₃BPO₇ was analyzed. It has been shown that the formation of a mixture of kotoite Mg₃B₂O₆ and farringtonite Mg₃P₂O₈ prevents the formation of Mg₃BPO₇, while a significant excess of MgO periclase promotes the production of Mg₃BPO₇.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states, magnesium phosphates, magnesium borates