

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА  $Mg_3V_2O_6$ © 2019 г. В. А. Фирсова<sup>1</sup>, А. П. Шаблинский<sup>1</sup>, Д. С. Ершов<sup>1</sup>, Р. С. Бубнова<sup>1, \*</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

\*e-mail: rimma\_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.18 г.

После доработки 01.02.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

Исследовано термическое расширение бората магния  $Mg_3V_2O_6$  методом терморентгенографии в интервале температур 25–1100°С. Рассчитаны коэффициенты термического расширения при 25°С:  $\alpha_a = 13.0(5)$ ,  $\alpha_b = 8.5(5)$ ,  $\alpha_c = 8.0(5)$ ,  $\alpha_V = 30(1) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ;  $\alpha_a = 20.0(5)$ ,  $\alpha_b = 13.0(5)$ ,  $\alpha_c = 13.0(5)$ ,  $\alpha_V = 46(1) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  при 1100°С. Направление максимального термического расширения  $\alpha_a$  располагается перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников  $VO_3$ .

**Ключевые слова:** борат магния, термическое расширение, терморентгенография**DOI:** 10.1134/S0132665119040048

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря большой ширине запрещенной зоны и высокой термической и химической стабильности бораты являются перспективными люминесцентными материалами. Бораты магния могут быть использованы в качестве термолюминесцентных материалов и рентгеновских экранов [1].

Фазовая диаграмма системы  $MgO-V_2O_5$  впервые была построена Дэвисом и Найтом [2], позже уточнена в [3]. На данный момент известно о существовании трех боратов магния  $Mg_3V_2O_6$ ,  $Mg_2V_2O_5$ ,  $MgV_4O_7$ .  $Mg_2V_2O_5$  имеет две полиморфные модификации [4, 5].

Борат  $Mg_3V_2O_6$  кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnmm*, параметры элементарной ячейки:  $a = 5.398(2)$ ,  $b = 8.416(2)$ ,  $c = 4.497(2)$  Å,  $V = 204.3(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  [6, 7], температура плавления – 1403°С согласно данным [3].

Температура использования  $Mg_3V_2O_6$  в термолюминесцентных материалах может достигать 150°С. Определение коэффициентов его термического расширения представляет несомненный интерес.

Цель данной работы – исследование термического расширения бората магния  $Mg_3V_2O_6$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца  $Mg_3V_2O_6$ , осуществляли методом твердофазных реакций. В качестве исходных реактивов использовали  $MgO$  “о. с. ч.” и  $H_3VO_3$  “х. ч.”. Стехиометрическую смесь гомогенизировали в яшмовом барабане на шаровой мельнице ЛШМ-750 в течение 6 ч. После предварительного обжига при 600°С 5 ч и повторного измельчения

**Таблица 1.** Уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки

Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t$ в интервале 25–1100°C			
$a(t)$ , Å	$b(t)$ , Å	$c(t)$ , Å	$V(t)$ , Å <sup>3</sup>
5.3986(1) + + 0.0000708(4) $t$ + + 0.0000000174(4) $t^2$	8.41832(8)+ + 0.0000694(3) $t$ + + 0.0000000179(3) $t^2$	4.50522(6) + + 0.0000367(2) $t$ + + 0.0000000106(2) $t^2$	204.753(8) + + 0.00600902(3) $t$ + + 0.00000169(3) $t^2$

из полученного порошка были спрессованы таблетки, которые далее подвергали последовательному обжигу при температурах 800°C 24 ч, 900°C 12 ч и 1200°C 12 ч с промежуточными перетираниями.

Фазовый состав образца на каждой стадии синтеза определяли методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Rigaku MiniFlex II, излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Первичную обработку данных и расчет параметров элементарной ячейки в исследуемых образцах проводили в программном комплексе PDWin. Синтезированный образец содержал незначительное количество примеси MgO (1.5 мас. %),  $\text{MgB}_2\text{O}_5$  (1 мас. %).

Термическое расширение исследовали методом порошковой терморентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение  $\text{CoK}\alpha$ , геометрия на отражение, позиционно-чувствительный детектор D-Tex Ultra) с высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500. Интервал углов дифракции  $2\theta = 10^\circ\text{--}75^\circ$ , интервал температур 25–1100°C, шаг по температуре 25°C, средняя скорость нагревания – 40°C/ч.

*Расчет главных значений тензора термического расширения.* Коэффициенты термического расширения рассчитывали с применением программного комплекса Rietveld-ToTensor [6]. При каждой температуре уточняли параметры элементарной ячейки, нулевое положение счетчика, сдвиг плоскости образца от аксиальной оси гониометра, полуширину пиков, координаты атомов и параметры атомного смещения магния. Факторы сходимости:  $R_{wp} = 0.069$ ,  $R_p = 0.050$ ,  $R_e = 0.045$  при 25°C и  $R_{wp} = 0.099$ ,  $R_p = 0.073$ ,  $R_e = 0.047$  при 1100°C.

Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH STA 429 в платиновом тигле, на воздухе, в температурном интервале 20–1400°C. Масса навески 20 мг, скорость нагревания 20°C/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным термического анализа начало эндотермического эффекта, соответствующего температуре плавления  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , было обнаружено при 1360°C. Согласно данным термогравиметрии (ТГ), потеря массы практически не наблюдалась.

С повышением температуры дифракционная картина  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  не претерпевала изменений. Пики закономерно смещаются в область малых углов, фазовый состав образца не менялся. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки, уточненных методом Ритвельда, аппроксимировали полиномами второй степени в интервале температур 25–1100°C (табл. 1, рис. 1). Коэффициенты аппроксимации использовали для расчета коэффициентов термического расширения. Борат  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  расширяется слабо анизотропно:  $a_a = 13.0(5)$ ,  $a_b = 8.5(5)$ ,  $a_c = 8.0(5)$ ,  $a_V = 30(1) \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  при 25°C, и  $a_a = 20.0(5)$ ,  $a_b = 13.0(5)$ ,  $a_c = 13.0(5)$ ,  $a_V = 46(1) \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  при 1100°C (табл. 2). Степень анизотропии расширения ( $\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$ ) практически не меняется с температурой (табл. 2).

Борат  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  относится к островным структурам, плоскости изолированных трехугольных радикалов  $\text{BO}_3$  практически совпадают с плоскостью  $bc$  (рис. 2). Атомы Mg

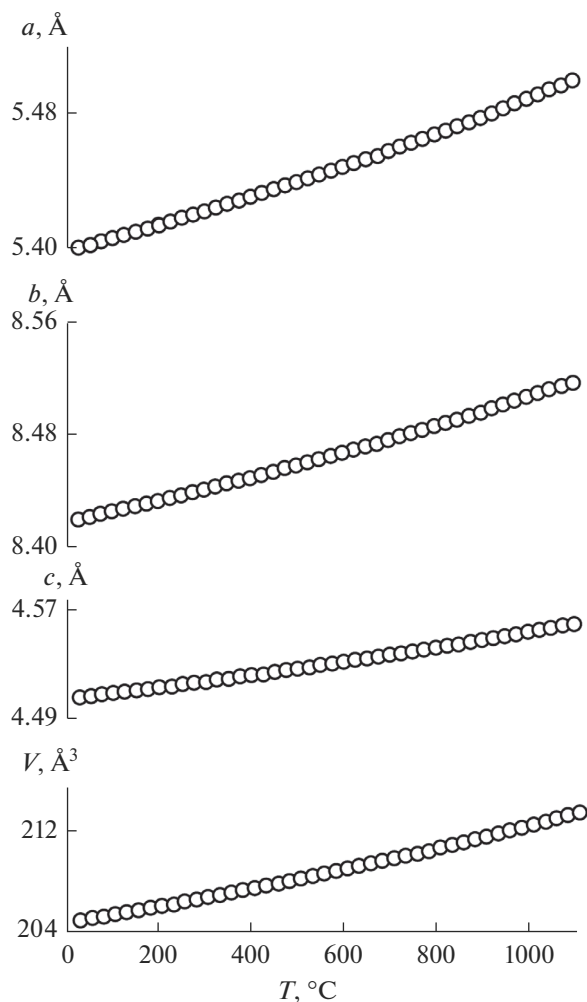


Рис. 1. Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки.

(две независимые позиции), координированы шестью атомами О, формируя практически правильные октаэдры  $\text{MgO}_6$  с длинами связей  $\text{Mg}(1)\text{—O}$  2.071–2.090  $\text{\AA}$  и  $\text{Mg}(2)\text{—O}$  2.049–2.120  $\text{\AA}$  [7, 8]. Октаэдры  $\text{MgO}_6$ , соединяясь по ребрам, образуют изогнутые цепочки вдоль оси  $a$ , которые формируют каркас, соединяясь между собой по вершинам. В полостях каркаса размещаются треугольниками  $\text{VO}_3$ . Максимальное термическое

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_6$   $\alpha$  ( $\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )

$t$ , $^\circ\text{C}$	$\alpha_a$ , $10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_b$ , $10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c$ , $10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	$\alpha_V$ , $10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
25	13.2(1)	8.3(1)	8.2(1)	1.61	29.9(1)
600	16.8(1)	10.7(1)	10.9(1)	1.57	38.4(1)
1100	19.8(1)	12.7(1)	13.1(1)	1.56	45.7(1)

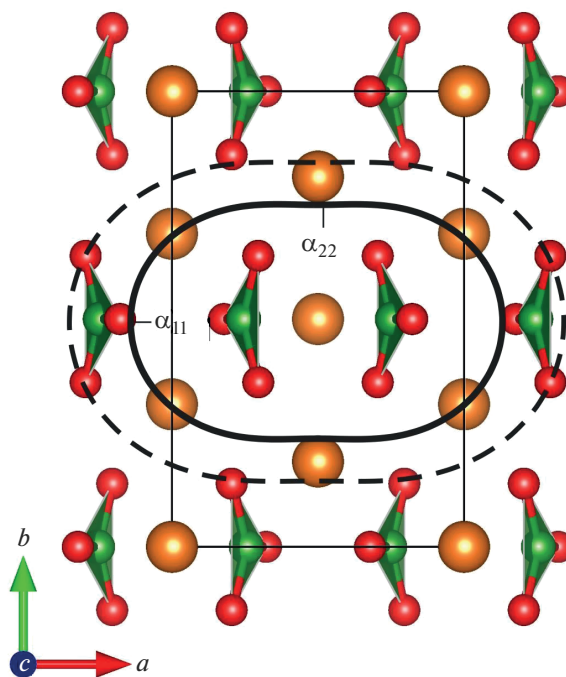


Рис. 2. Сопоставление структуры  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  и сечения фигуры коэффициентов термического расширения в плоскости *ab*. Сплошная линия – фигура тензора при 25°C, а штриховая – при 1100°C.

расширение структуры происходит перпендикулярно плоскости *bc*, с которой приблизительно совпадают плоскости треугольных радикалов  $\text{BO}_3$  в структуре  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  (рис. 2). Такой характер термического расширения хорошо согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов [9, 10].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что термическое расширение  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  слабо анизотропно. С увеличением температуры степень анизотропии практически не меняется. Установлено, что максимальное термическое расширение происходит вдоль оси *a*, перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников  $\text{BO}_3$  в кристаллической структуре.

Авторы выражают благодарность к. г.-м. н. М.Г. Кржижановской за проведение терморентгенографического эксперимента и к. т. н. В.Л. Уголкуву за выполнение эксперимента ДСК и ТГ. Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-00679) с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agaogullari D., Balci O., Gokce H., Duman I., Ovecoglu M.L. Synthesis of magnesium borates by mechanically activated annealing // *Metal. Mater. Trans.* 2012. V. 43a. P. 25–33.
2. Davis H.M., Knight M.A. The system magnesium oxide-boric oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1945. V. 28. P. 97–102.

3. *Miyagawa S., Hirano S., Somiya S.* Phase relations in the system MgO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Bull. Tokyo Inst. Technol. 1972. V. 108. P. 33–42.
4. *Guo G.-C., Cheng W.-D., Chen J.-T., Huang J.-S., Zhang Q.-E.* Triclinic Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Acta. Cryst. 1995. V. C51. P. 351–352.
5. *Guo G.-C., Cheng W.-D., Chen J.-T., Zhuang H.-H., Huang J.-S., Zhang Q.-E.* Monoclinic Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Acta. Cryst. 1995. V. C51. P. 2469–2471.
6. *Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K.* RietveldToTensor: program for processing powder x-ray diffraction data under variable conditions // Glass Phys. and Chem. 2018. V. 44. № 1. P. 33–40.
7. *Berger S.V.* The crystal structure of the isomorphous orthoborates of cobalt and magnesium // Acta. Chem. Scand. 1949. V. 3. P. 660–675.
8. *Effenberger H., Pertlik F.* Verfeinerung der kristallstrukturender isotypen verbindungen Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit M = Mg, Co und Ni (strukturtyp: Kotoit) // Z. Kristallogr. 1984. Bd. 166. S. 129–140.
9. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
10. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. P. 395–428.