

УДК 536.413:546.185

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ НОВОГО СЕМЕЙСТВА ФОСФАТОВ – АНАЛОГОВ α -CaMg₂(SO₄)₃

© 2021 г. В. И. Петьков¹, *, Д. А. Лавренов¹, А. М. Ковальский²¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия²Национальный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов”, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: petkov@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 23.02.2021 г.

После доработки 03.04.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

BiFe₂(PO₄)₃ и твердый раствор Bi_{1-x}Sb_xCr₂(PO₄)₃ (0 < x < 1), образующие изоструктурное семейство с α -CaMg₂(SO₄)₃ (пр. гр. *P6₃/m*), получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой и исследованы с помощью порошковой рентгенографии и электронно-зондового микроанализа. Методом терморентгенографии определены параметры теплового расширения фосфатов в диапазоне от 173 до 473 К. При изменении температуры фосфаты расширяются анизотропно, не претерпевая полиморфных переходов. BiFe₂(PO₄)₃ и твердый раствор Bi_{1-x}Sb_xCr₂(PO₄)₃ относятся к низкорасширяющимся материалам, средние коэффициенты линейного расширения которых α_{av} меньше $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Ключевые слова: фосфаты, синтез, фазообразование, рентгенография, термический анализ**DOI:** 10.31857/S0002337X2108025X

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты с тетраэдрическими оксоанионами PO₄ представляют собой разнообразный в структурном отношении класс неорганических соединений [1]. Интерес к ним как новым перспективным материалам появился у исследователей благодаря уникальному сочетанию у некоторых фосфатов химической и радиационной стойкости в различных экстремальных условиях, высокой термической стабильности и стойкости к термоударам, повышенной трещиностойкости [2–7].

Замещение атомов натрия в известном фосфате Na₃Fe₂(PO₄)₃ [3, 8] со структурой NASICON элементами в степени окисления 3+ позволило нам синтезировать еще не изученные фосфаты M³⁺Fe₂(PO₄)₃ и, в более общем случае, MM'₂(PO₄)₃ (M' = Fe, Cr). В качестве М-катионов были выбраны висмут и сурьма, обладающие большими ионными радиусами и поляризуемостью неподеленной электронной пары, которые способствуют появлению у кристаллов фосфатов магнитных и диэлектрических свойств.

Изоструктурные BiFe₂(PO₄)₃ и твердый раствор Bi_{1-x}Sb_xCr₂(PO₄)₃ относятся к новому для фосфатов, но известному для сульфатов структур-

ному типу α -CaMg₂(SO₄)₃ (пр. гр. *P6₃/m*) [9, 10]. Сопоставление структур BiFe₂(PO₄)₃ (Z = 6, пр. гр. *P6₃/m*, a = 14.3115, c = 7.4311 Å) и изоформульного фосфата NaZr₂(PO₄)₃ со структурой NASICON (Z = 6, пр. гр. *R $\bar{3}$ c*, a' = 8.8045, c' = 22.7585 Å) [11] показывает определенное сходство (рис. 1). Они принадлежат гексагональной сингонии. Элементарная ячейка структуры NaZr₂(PO₄)₃ утраивается (a' немного меньше a и c' $\approx$ 3c) по отношению к элементарной ячейке BiFe₂(PO₄)₃, а атомы Bi и Fe заменены на Na и Zr соответственно. Хотя между пр. гр. *R $\bar{3}$ c* и *P6₃/m* нет прямого соответствия группа симметрии—подгруппа, сходство очевидно в отношении связи цепей с помощью тетраэдров PO₄. Различие между структурами заключается в природе и укладке колонок. В BiFe₂(PO₄)₃ присутствуют два типа цепочек: одна — бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам BiO₆-октаэдров, вторая — столбцы димеров Fe₂O₉ (рис. 1a). В NaZr₂(PO₄)₃ реализован только один тип колонок — с одним NaO₆- и двумя ZrO₆-октаэдрами. По аналогии с димерами Fe₂O₉ образованные в NaZr₂(PO₄)₃ фрагменты ...—ZrO₆—□—ZrO₆—Na—ZrO₆—... укладываются в колонку с образованием пустых тригональных призм (□) из атомов кислорода, а эти колонки свя-

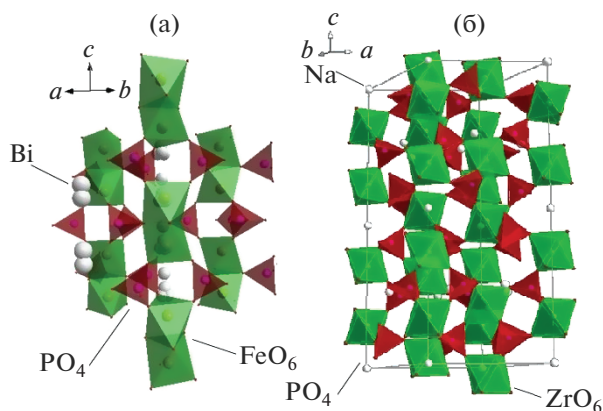


Рис. 1. Фрагменты структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б).

зываются друг с другом через изолированные фосфатные тетраэдры, образуя трехмерный каркас (рис. 1б).

Для использования материалов при повышенных температурах необходимы сведения о термическом поведении кристаллических веществ: анизотропии теплового расширения, фазовых и структурных преобразованиях. Цель данной работы — изучение характеристик теплового расширения первых представителей фосфатов с новым типом строения (структурный тип $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$) — $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ — и влияния эффекта изовалентного замещения висмута на сурьму на параметры теплового расширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) были получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой. При синтезе использовали реагенты квалификации “х. ч.”. Для синтеза фосфатов стехиометрические количества Bi_2O_3 и Fe_2O_3 или Bi_2O_3 , Sb_2O_3 и $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ растворяли при нагревании в растворе соляной кислоты. Затем при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией образца. Реакционные смеси высушивали при 363–473 К, диспергировали и подвергали термообработке на воздухе при 873, 1073, 1273 К не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием для увеличения степени гомогенности.

Контроль химического состава и однородности полученных фосфатов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-7600F. Микроскоп оснащен системой

микроанализа — энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-MaxN 20. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$). Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученных фосфатов.

Использование терморентгенографии позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки и преобразованиях кристаллической структуры, фиксирующихся по термическому изменению дифракционной картины. Температурную съемку осуществляли на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar TTK 450 с дискретным режимом изменения температуры в интервале от 173 до 473 К с шагом 50 К. В качестве внутреннего стандарта при съемке использовали кристаллический Si. Параметры элементарных ячеек определяли по проиндифицированным рентгенограммам. Охлаждение образцов проводили контролируемым потоком жидкого азота. Перед началом съемки образцы выдерживали при заданной температуре в течение 10 мин. Скорость нагревания составляла 10 К/мин. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные фосфаты $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представляли собой поликристаллические порошки. Результаты РЭМ и микронзондового анализа показали, что образцы гомогенны и представляют собой частицы различной формы (рис. 2), их химический состав соответствует теоретическому в пределах погрешности метода.

Отжиг образцов $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при 1073 К приводил к образованию однофазных продуктов. По данным РФА, образцы кристаллизуются в структурном типе $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$). Рентгенограммы образцов $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ аналогичны рентгенограмме $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, но наблюдается плавное смещение дифракционных максимумов (рис. 3). Повышение температуры увеличивает интенсивности отражений на рентгенограммах, что свидетельствует о росте степени кристалличности фосфатов. $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ является конгруэнтно плавящимся при температуре $1313 \pm 5 \text{ К}$ химическим соединением. Фосфаты $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) устойчивы до 1473 К.

Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

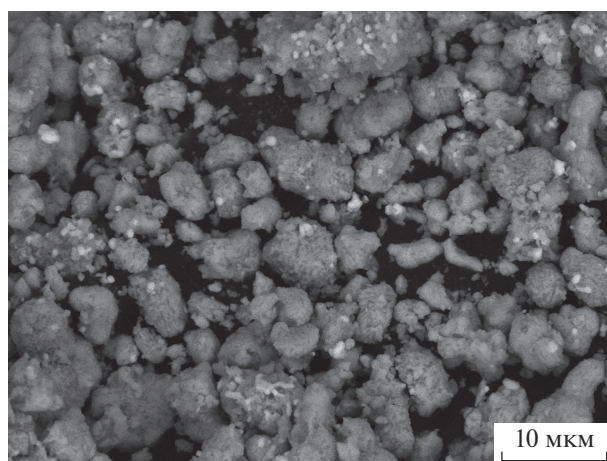


Рис. 2. РЭМ-изображение порошка $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

была аппроксимирована линейно ($a = 14.174 + 0.116x$, $c = 7.4046 - 0.0664x$, $V = 1287.4 + 7.56x$, $x = 0-1.0$). Монотонное изменение параметров ячеек с ростом x свидетельствует об образовании неограниченного твердого раствора в соответствии с правилом Вегарда.

Тепловое расширение $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, изученное в области температур от 173 до 473 К, оказалось анизотропным: прослеживается тенденция незначительного изменения параметра c и увеличения параметра a с ростом температуры (рис. 4). Температурная зависимость для параметров элементарной ячейки $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, так же как и концентрационная, может быть аппроксимирована линейно; для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$: $a = 14.301 + 6 \times 10^{-5}T$, $c = 7.4261 - 3 \times 10^{-5}T$, $V = 1315.4 + 0.0057T$. По результатам терморентгенографических измерений вычислены количественные характеристики теплового расширения (табл. 1).

Тепловое расширение напрямую зависит от типа и силы химических связей в структуре: чем больше деформируются связи между атомами, тем ангармоничнее колебания, больше их амплитуда и больше тепловое расширение. При изменении температуры PO_4 -полиэдры могут лишь разворачиваться друг относительно друга вокруг

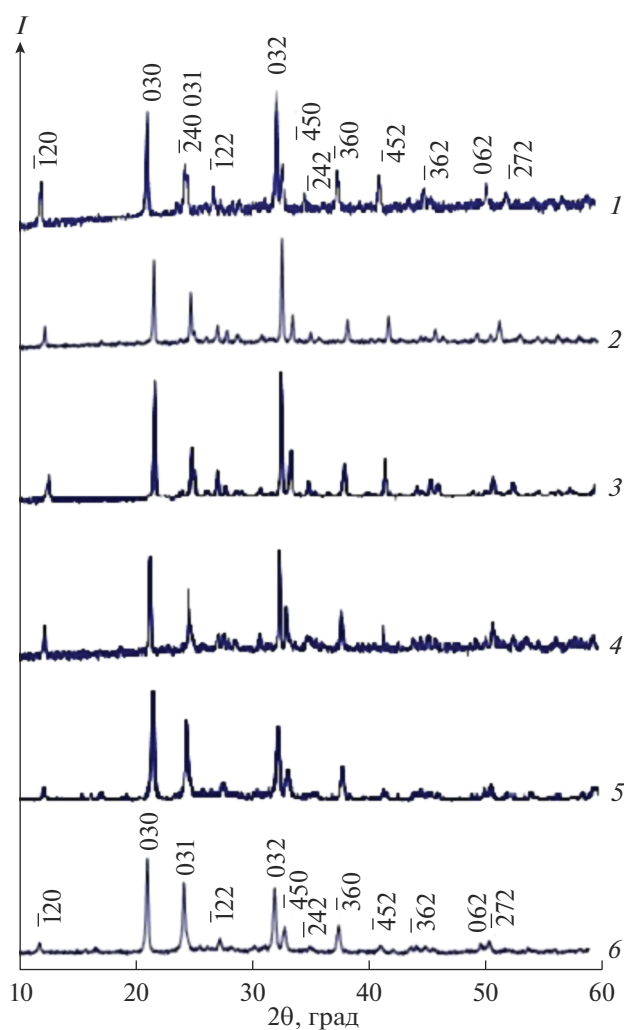


Рис. 3. Рентгенограммы фосфатов: 1 – $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, 2 – $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, 3 – $\text{Sb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 4 – $\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 5 – $\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 6 – $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

общих атомов кислорода, практически не изменяя свои конфигурацию и размер [12]. В то же время, Bi^{3+} и Sb^{3+} , являясь электронными аналогами (близки значения электроотрицательностей, электронное строение, тип химической связи), имеют высокую поляризуемость, а наличие заполненных ns -орбиталей, вакантных np - и

Таблица 1. Коэффициенты теплового расширения и анизотропия фосфатов $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

x	$\alpha_a \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{av} \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_V \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$ \alpha_a - \alpha_c \times 10^6, \text{K}^{-1}$
0	4.9	−4.1	1.9	5.7	9.0
0.25	4.2	−2.7	1.9	5.7	6.9
0.50	2.1	−2.7	0.5	1.5	4.8
0.75	2.1	−2.7	0.5	1.5	4.8
1.0	4.9	−5.5	1.4	4.3	10.4

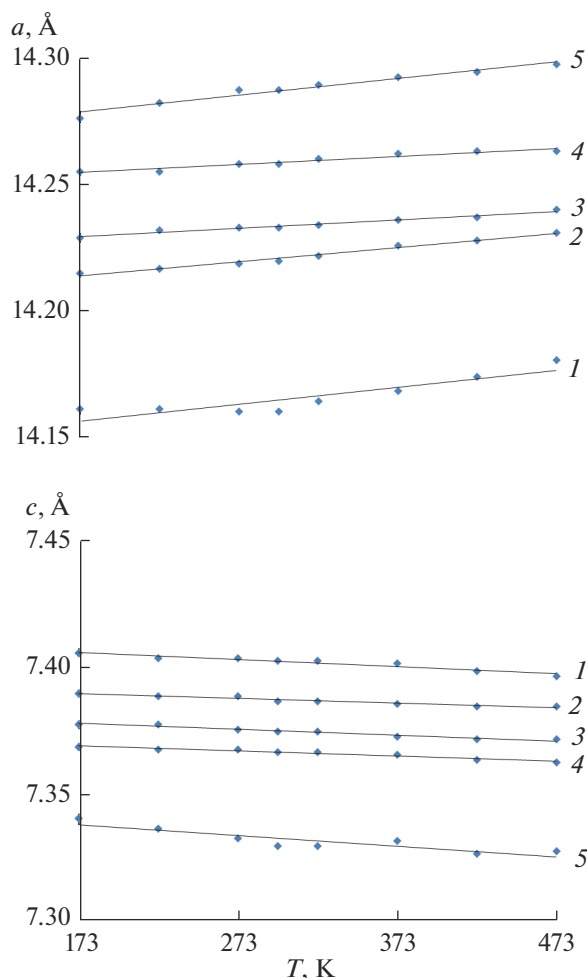


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек фосфатов $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.0 (5) (размер экспериментальных точек соответствует неопределенности 0.003 Å).

nd-оболочек приводит к относительно легкой деформации внешних электронных оболочек. В $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам BiO_6 - или $(\text{Bi,Sb})\text{O}_6$ -октаэдров сильно деформированы в отличие от столбцов димеров (Fe_2O_9 или Cr_2O_9) меньшего размера [11]. Таким образом, расположение слоев полиэдров $(\text{Bi/Bi,Sb})\text{O}_6$ в структуре обуславливает наибольшее тепловое расширение. Поскольку цепочки $(\text{Bi/Bi,Sb})\text{O}_6$ -октаэдров и димеров $(\text{Fe}_2/\text{Cr}_2)\text{O}_9$ ориентированы параллельно оси *c*, свидетельствуя о наибольшей прочности связи в данном направлении, можно ожидать проявления наименьшего теплового расширения именно вдоль оси *c*, что подтверждается экспериментальными данными (табл. 1). Для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\alpha_a = 4.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -3.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{av} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и образцов твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характерны противопо-

ложные по знаку и близкие по величине коэффициенты теплового линейного расширения (КТЛР), что должно помочь в поиске новых керамик с регулируемым, в том числе ультрамалым, расширением.

Следствием различного теплового расширения в различных направлениях у однофазного материала являются механические напряжения на границах зерен, достаточные для того, чтобы вызывать растрескивание и нарушение сплошности изделия. Минимальной анизотропией расширения при небольшом значении среднего КТЛР характеризуются $\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, для которых $\alpha_{av} = 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $|\alpha_a - \alpha_c| = 4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Изменяя состав твердого раствора, можно получать материалы с регулируемыми малыми КТЛР и анизотропией расширения [13]. Описанные фосфаты характеризуются малыми КТЛР и анизотропией расширения и относятся к низкорасширяющимся материалам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изоструктурные $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердый раствор $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ — первые представители фосфатов со структурой типа $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$) — получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой.

Определены параметры теплового расширения фосфатов в интервале температур от 173 до 473 К. Изученные фосфаты характеризуются малыми КТЛР ($\alpha_{av} < 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и относятся к низкорасширяющимся материалам. Изменяя состав твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, можно получать материалы с регулируемыми малыми КТЛР ($0.5 \times 10^{-6} \leq \alpha_{av} \leq 1.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и анизотропией расширения ($4.8 \times 10^{-6} \leq |\alpha_a - \alpha_c| \leq 10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-12063“мк” и 20-33-90014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bohre A., Avasthi K., Pet'kov V.I. Vitreous and Crystalline Phosphate High Level Waste Matrices: Present Status and Future Challenges // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 50. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.032>
2. Barth S., Olazcuaga R., Graveriau P., Le Flem G., Hagenmuller P. $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ — a New Member of the NASICON Family with Low Thermal Expansion // Mater. Lett. 1993. V. 16. № 2–3. P. 96–101. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(93\)90031-R](https://doi.org/10.1016/0167-577X(93)90031-R)
3. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Complex Phosphates with the NASICON Structure ($\text{M}_x\text{A}_2(\text{PO}_4)_3$) // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. P. 97–116.

4. Петьков В.И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 7. С. 606–637.
5. Zhu Y., Kanamori K., Moitra N., Kadono K., Ohi S., Shimobayashi N., Nakanishi K. Metal Zirconium Phosphate Macroporous Monoliths: Versatile Synthesis, Thermal Expansion and Mechanical Properties // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 225. P. 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.002>
6. Balaji D., Mandlimath T.R., Kumar S.P. Influence of Tin Substitution on Negative Thermal Expansion of $K_2Zr_{2-x}Sn_xP_2SiO_{12}$ ($x = 0-2$) Phosphosilicates Ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 9. P. 13877–13885. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.181>
7. Rohde M., Cui Y., Ziebert C., Seifert H.J. Thermophysical Properties of Lithium Aluminum Germanium Phosphate with Different Compositions // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. Art. 31. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-2607-0>
8. Masquelier C., Wurm C., Rodriguez-Carvajal J., Gaubicher J., Nazar L. A Powder Neutron Diffraction Investigation of the Two Rhombohedral NASICON Analogues: $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 2. P. 525–532. <https://doi.org/10.1021/cm991138n>
9. Weil M. Single Crystal Growth of $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ via Solid- / Gas-Phase Reactions and Its Nasicon-Related Crystal Structure // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 11. P. 1058–1062. <https://doi.org/10.1002/crat.200710975>
10. Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P., Nishanbaev T.P. The Crystal Structure of $\beta\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, a Mineral Phase from Coal Dumps of the Chelyabinsk Coal Basin // Can. Mineral. 2010. V. 48. № 6. P. 1469–1475. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.5.1469>
11. Петьков В.И., Сомов Н.В., Лавренов Д.А., Суханов М.В., Фукина Д.Г. Синтез и структура двух представителей фосфатов, образованных катионами металлов в степени окисления III, аналогов $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 745–750. <https://doi.org/10.31857/S0023476120050173>
12. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. СПб: С.-Петербург. гос. ун-т, 2013. 143 с.
13. Петьков В.И., Шипилов А.С., Суханов М.В. Тепловое расширение $\text{MZr}_2(\text{AsO}_4)_3$ и $\text{MZr}_2(\text{TO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($M - \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $T - \text{As, V}$) // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1163–1169. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100127>