

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546.185

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР
МАРГАНЕЦ-ЦИРКОНИЙ(ТИТАН) ФОСФАТОВ**

© 2019 г. В. И. Петьков^{1, *}, Д. А. Лавренов¹, М. В. Суханов¹,
А. М. Ковальский², Е. Ю. Боровикова³

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950 Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23

²Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Россия, 119049 Москва, Ленинский пр-т, 4

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1
*e-mail: petkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.03.2018 г.

После доработки 23.04.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Соединения $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ и $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и твердый раствор $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0.35$) получены двумя вариантами золь-гель метода – с использованием неорганических и органических реагентов – и исследованы с применением рентгенографии и ИК-спектроскопии. Соединение $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ со структурой типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) образуется при 600°C, устойчиво до 950°C. $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ обладает диморфизмом: низкотемпературная модификация со структурой $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) получена при 650°C, высокотемпературная NZP-модификация – при 1200°C. Твердый раствор $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ кристаллизуется в структурном типе SW, термически неустойчив при температуре выше 900°C, с ростом x термостойкость образцов уменьшается. Число полос валентных и деформационных колебаний иона PO_4^{3-} в ИК-спектрах ортофосфатов NZP- и SW-строения находится в согласии с фактор-групповым анализом для пр. гр. $R\bar{3}$ и $P2_1/n$. Уточнены структуры низкотемпературной модификации $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (пр. гр. $P2_1/n$, $a = 8.861(3)$, $b = 8.869(2)$, $c = 12.561(3)$ Å, $\beta = 89.51(2)^\circ$) и твердого раствора. Основой структур являются каркасы из соединяющихся вершинами тетраэдров PO_4 и октаэдров ZrO_6 или $(Mn_xZr_{2-x})O_6$. В полостях каркасов располагаются катионы Mn^{2+} , имеющие тетраэдрическую кислородную координацию. Сравнительный кристаллохимический анализ морфотропного ряда фосфатов $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M – металл в степени окисления +2) позволил выявить взаимосвязь структурных особенностей.

Ключевые слова: фосфаты, марганец, цирконий, титан, структуры натрий-цирконий фосфата и вольфрамата скандия, фазообразование

DOI: 10.1134/S0044457X19020168

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты формульного состава $M_{0.5}E_2(PO_4)_3$ (M – металл в степени окисления +2, $E = Ti, Zr$) принадлежат к структурным типам $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP, NASICON) и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) [1, 2]. Основу обеих структур составляет каркас $\{[E_2(PO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$, образованный колонками из октаэдро-тетраэдрических фрагментов EO_6 и PO_4 . В обеих структурах в полостях размещаются катионы элементов в степени окисления +2. Широкий изоморфизм катионов в полостях каркасов структурных типов NZP и SW, а также возможности изоморфных замещений в октаэдрах и тетраэдрах, формирующих каркас, определяют обширность поля кристаллиза-

ции соединений $M_{0.5}E_2(PO_4)_3$ и твердых растворов на их основе.

Фосфаты $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ с каркасом, построенным на титане (который характеризуется меньшим размером по сравнению с цирконием), кристаллизуются в структуре NZP (табл. 1). Фосфаты $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ с крупными ионами M^{2+} (Cd, Pb, Sr, Ba) кристаллизуются в структурном типе NZP, с меньшим размером ионов M^{2+} – в SW-типе структуры. $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ обладает диморфизмом и существует в виде модификаций SW и NZP. Температура перехода от моноклинной к тригональной модификации, по данным разных авторов [16, 29], существенно различается

Таблица 1. Структурные типы фосфатов $M_{0.5}E_2(PO_4)_3$ (M – катионы в степени окисления +2, $E = Ti, Zr$)

Фосфат	Структурный тип	Пр. гр.	Литература
$M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ $M = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Sr, Pb, Ba$	NZP	$R\bar{3}c, R\bar{3}, R32, R3$	[3–15]
$M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ $M = Cu, Zn$	SW	$P2_1/n$	[16, 17]
$M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $M = Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$	NZP	$R\bar{3}c, R\bar{3}$	[2, 18–24]
$M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $M = Ni, Mg, Cu, Co, Zn, Mn$	SW	$P2_1/n$	[1, 25–28]

(900–1400°C). Структура низкотемпературной формы $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ не расшифрована.

Вещества $M_{0.5}E_2(PO_4)_3$ обладают высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, низким тепловым расширением [4, 15, 26, 30, 31] и могут быть получены методами твердофазной химии, путем осаждения из водных растворов (золь-гель, гидротермальный синтез). Введение $3d$ -ионов в состав таких фосфатов, в частности Mn, позволило получить перспективные люминофоры, катализаторы дегидрирования и дегидратации спиртов, изомеризации алканов и их селективного окисления [7, 18, 31–35].

Цель настоящей работы – синтез фосфатов $Mn_{0.5+2x}E_{2-x}(PO_4)_3$ ($E = Ti, Zr$), изучение фазообразования, уточнение структуры, выявление полей концентрационно-температурной стабильности твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Mn_{0.5+2x}E_{2-x}(PO_4)_3$ ($E = Ti, Zr$) с $x = 0, 0.10, 0.25, 0.35, 0.50, 0.60, 0.75, 1.0$ получали золь-гель методом с последующей термообработкой. Исходными реагентами для синтеза служили реактивы квалификации “х. ч.”: $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $TiOCl_2$ (получен из $TiCl_3$ путем окисления его на воздухе смесью соляной и азотной кислот), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и H_3PO_4 . Стехиометрические количества 1 М водных растворов ацетата марганца и оксихлорида титана или циркония сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Затем при перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией. Реакционные смеси высушивали при 90°C и подвергали термообработке на воздухе при 600–1100°C в течение 24 ч на каждой стадии. Поэтапное нагревание чередовали с диспергированием для обеспечения гомогенизации смесей. Также для получения фосфатов использовали другой вариант золь-гель процесса – цитратный метод Печини. В качестве органических реагентов использовали лимонную

кислоту (моногидрат, х. ч.) и этиленгликоль (ч. д. а), которые для образования устойчивых хелатных комплексов брали в избытке. К раствору лимонной кислоты добавляли растворы солей марганца и циркония (титана), затем раствор дигидрофосфата аммония и этиленгликоль. Образцы высушивали, диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах 90, 130, 350, 600–950°C. Метод Печини обеспечивал мелкодисперсное однородное распределение ионов в составе полимерного геля и позволял понижать температуру получения однофазных продуктов по сравнению с золь-гель процессом без органических реагентов. Синтезированные образцы представляли собой поликристаллические порошки белого цвета.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$). Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля их фазового состава. Индексирование рентгенограмм проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. Параметры элементарных ячеек полученных фосфатов уточняли методом наименьших квадратов.

Контроль химического состава и однородности фосфатов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки). Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремнийдрейфовым детектором. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

Рентгенодифракционные спектры $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($x = 0$) и $MnZr_{1.75}(PO_4)_3$ ($x = 0.25$) для структурных исследований записывали в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}110^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и экспозицией в точке 16 с. Обработку рентгенограмм и уточнение структур фосфатов

проводили методом Ритвельда [36] с использованием программы RIETAN-97 [37]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [38]). В качестве модели для уточнения структуры фосфатов использовали координаты атомов $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_3$ [39].

Функциональный состав образцов подтверждали ИК-спектроскопическими исследованиями. ИК-спектры поглощения были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в диапазоне волновых чисел $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении процессов фазообразования в $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{E}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}$) образцы в процессе синтеза подвергали изотермическому обжигу при $600, 700, 800$ и 900°C . Время выдержки при каждой температуре составляло 24 ч. В конце каждой стадии обжига часть образцов подвергали быстрой воздушной закалке и анализировали, оставшуюся часть продолжали нагревать.

Детальное изучение фазообразования в $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ показало, что двойной фосфат $\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$), по данным РФА, образуется при 600°C , кристаллизуется в ромбоэдрической системе (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 8.513(1)$, $c = 21.008(1)\text{ \AA}$, $V = 1318.5(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 6$), принадлежит к структурному типу NZP, устойчив до 950°C . Структура $\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ определена рентгеноструктурным анализом монокристаллов, синтезированных гидротермальным методом [9]. Твердый раствор $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ не образуется из-за значительных различий ионных радиусов Ti^{4+} (0.61 \AA) и Mn^{2+} (0.83 \AA). Результаты РФА синтезированных образцов $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ свидетельствуют, что их фазовый состав существенно зависит от способа синтеза, термической обработки и содержания марганца в составе фосфата. Цитратный метод Печини позволил понизить температуру получения однофазных продуктов по сравнению с золь-гель процессом без органических реагентов. На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз для образцов $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, полученных методом Печини, при температуре 650°C . В области значений x $0\text{--}0.35$ реализуются условия образования твердого раствора $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой SW. При значениях $0.5 \leq x \leq 1$ образцы представляли собой смеси фаз (рис. 1).

Влияние температуры на формирование ожидаемого твердого раствора на примере фазы состава $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0$) представлено на рис. 2 (время выдержки при заданных нами температурах составляло 24 ч). При 600°C рентгенофазовым анализом фиксируется смесь фаз: целевого про-

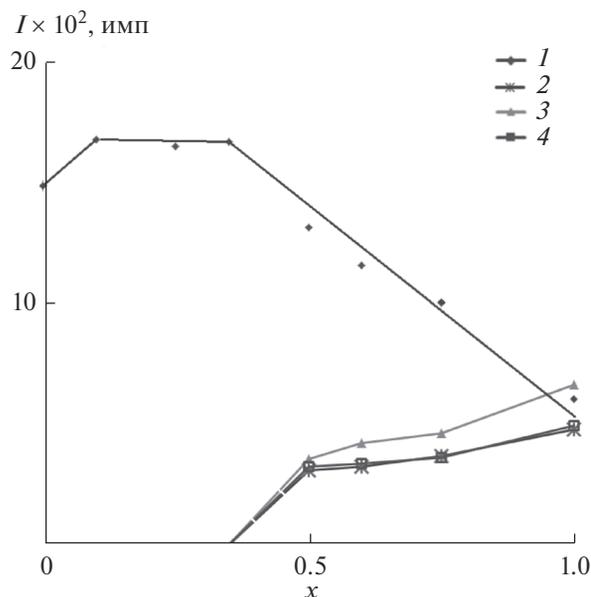


Рис. 1. Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз в образцах $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ от x (температура синтеза 650°C). Обозначения фаз: 1 – $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.35$, $2\theta \approx 20^\circ$), 2 – ZrP_2O_7 ($2\theta = 21.5^\circ$), 3 – ZrO_2 ($2\theta = 27.5^\circ$), 4 – $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 30.2^\circ$).

дукта, оксида ZrO_2 и пирофосфата $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Однофазный $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ образуется при 650°C . С повышением температуры кристалличность целевой фазы возрастает и при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ достигает своего максимального значения. Выше 900°C протекает температурно-индуцированный фазовый переход моноклинного фосфата марганца-циркония в ромбоэдрическую модификацию, сопровождаемый частичным разложением целевого продукта. Повышение температуры до 1200°C и длительная термообработка образца при этой температуре позволили получить $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NZP (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 8.85(1)\text{ \AA}$, $c = 21.80(5)\text{ \AA}$, $V = 1478(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 6$). Структура высокотемпературной модификации $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ уточнена методом Ритвельда в работе [18].

По данным электронной микроскопии, образцы полученных индивидуальных фосфатов и твердого раствора гомогенны, химический состав, по данным микрозондового анализа, соответствует теоретическим значениям. На рис. 3 в качестве примера приведена микрофотография фосфата $\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $x = 0.25$). Полученное изображение структуры позволяет сделать вывод, что размеры зерен разные и колеблются от 10 до 100 мкм. Данные микрозондового анализа показали однородность состава зерен, химический состав отвечает формуле $\text{Mn}_{1.00(2)}\text{Zr}_{1.75(3)}\text{P}_{3.0(1)}\text{O}_{12}$.

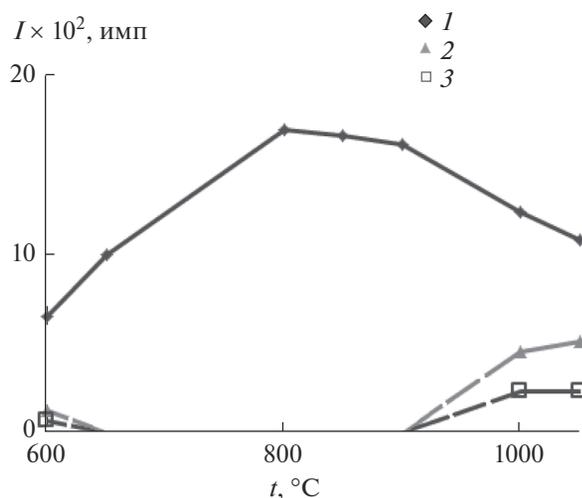


Рис. 2. Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз (1 — $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.35$, $2\theta \approx 20^\circ$), 2 — ZrO_2 ($2\theta = 27.5^\circ$), 3 — $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 30.2^\circ$)), образующихся при синтезе фосфата $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, от температуры.

Рентгенограммы образцов твердого раствора $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.35$), кристаллизующегося в структурном типе SW, обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом x (рис. 4). Зависимости параметров a , b , c , β элементарной ячейки твердого раствора $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ от состава x описываются уравнениями: $a = 8.859 - 0.04x$ ($\pm 0.003 \text{ \AA}$), $b = 8.959 + 0.0531x$ ($\pm 0.006 \text{ \AA}$), $c = 12.526 + 0.0366x$ ($\pm 0.005 \text{ \AA}$), $\beta = 89.79 - 0.0405x$ ($\pm 0.05^\circ$). Кристаллохимическая формула твердого раствора, в которой различные кристаллографические позиции заняты катионами марганца, с большой вероятностью будет следующей: $\text{Mn}_{0.5+x}[\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$, где $[\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$ — каркас структуры, в котором Mn и Zr заселяют позиции с КЧ = 6, а $\text{Mn}_{0.5+x}$ — частично занятые Mn (КЧ = 4) внекаркасные позиции. Твердый раствор термически неустойчив при температуре выше 900°C , с ростом x термостойкость образцов уменьшается.

ИК-спектры индивидуальных фосфатов и твердого раствора имеют вид, типичный для ортофосфатов NZP- и SW-строения с пр. гр. $R\bar{3}$ и $P2_1/n$ соответственно (рис. 5). Из-за различной степени искажения PO_4 -тетраэдров в структурах таких фосфатов ИК-области колебательных спектров различаются по числу и типу полос в валентной и деформационной областях.

В ИК-спектрах ромбоэдрических фосфатов (пр. гр. $R\bar{3}$) правилами отбора разрешено по шесть полос валентных асимметричных ν_3 и деформационных асимметричных ν_4 колебаний,

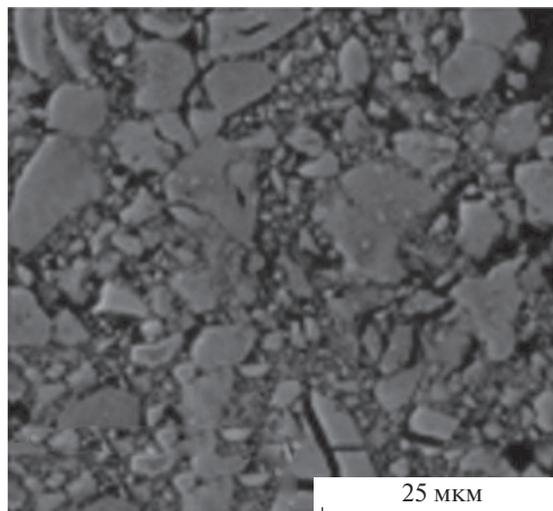


Рис. 3. Микрофотография образца $\text{Mn}_{1,0}\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $x = 0.25$).

две полосы валентных симметричных ν_1 и четыре полосы деформационных симметричных ν_2 колебаний. В ИК-спектрах соединений $\text{Mn}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}$) (рис. 5, спектры 1 и 2) в области колебаний ν_3 реализуются 4–5 разрешенных правилами отбора полос. Валентные симметричные ν_1 колебания представлены двумя полосами в области $990\text{--}940 \text{ см}^{-1}$. Из возможных шести полос ν_4 в спектрах наблюдаются все 6. Колебания ν_2 , фиксируемые прибором, представлены двумя полосами.

В ИК-спектрах твердого раствора $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 5, спектры 3 и 4) правилами отбора разрешено по 9 полос асимметричных валентных ν_3 и асимметричных деформационных ν_4 колебаний связи P–O в анионе PO_4^{3-} , три полосы симметричных валентных ν_1 и шесть полос симметричных деформационных ν_2 колебаний этого иона. Полосы в области $1260\text{--}1010 \text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 иона PO_4 . Большие значения волновых чисел $1258\text{--}1215 \text{ см}^{-1}$ объясняются тем, что при большом значении угла POE ($\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}$) в структурах электронная плотность поляризованного иона E^{4+} , имеющего малый размер и большой заряд, частично локализуется на связи P–O, что приводит к более высоким значениям силовых постоянных этой связи. К валентным симметричным ν_1 колебаниям отнесены полосы в области $970\text{--}920 \text{ см}^{-1}$. Полосы в области $670\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ соответствуют асимметричным деформационным колебаниям ν_4 связи P–O, а полосы при $\sim 430 \text{ см}^{-1}$ — симметричным деформационным колебаниям ν_2 связи P–O в анионе PO_4 .

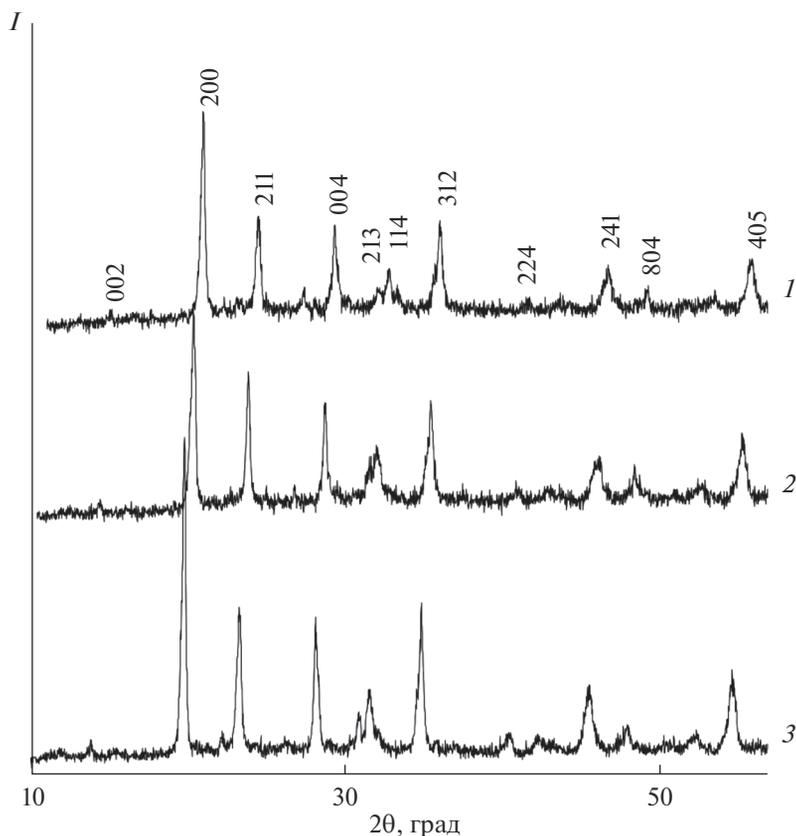


Рис. 4. Рентгенограммы фосфатов $Mn_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.35 (3).

Для подтверждения строения изученных в работе фосфата $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и твердого раствора $Mn_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с $x = 0.25$ проведено уточнение их структур при комнатной темпера-

туре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 2. На рис. 6 показаны экспериментальная, вычисленная, штрих- и

Таблица 2. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры фосфатов $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $Mn_{1.0}Zr_{1.75}(PO_4)_3$

Характеристика	$Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	$Mn_{1.0}Zr_{1.75}(PO_4)_3$
Пр. гр., Z	$P2_1/n, 4$	$P2_1/n, 4$
$a, \text{Å}$	8.861(3)	8.837(4)
$b, \text{Å}$	8.869(2)	8.880(2)
$c, \text{Å}$	12.561(3)	12.595(3)
$\beta, \text{град}$	89.51(2)	90.44(3)
$V, \text{Å}^3$	987.1(5)	988.4(5)
$\rho_{\text{рентг}}, \text{г/см}^3$	3.330(1)	3.357(1)
Интервал углов $2\theta, \text{град}$	10.00–110.00	10.00–90.00
Шаг сканирования	0.02	0.02
Число рефлексов отражения	1232	803
Число уточняемых параметров:		
структурные	59	60
другие	19	19
Факторы достоверности, %:		
R_{wp}	9.14	6.66
R_p	6.68	4.36

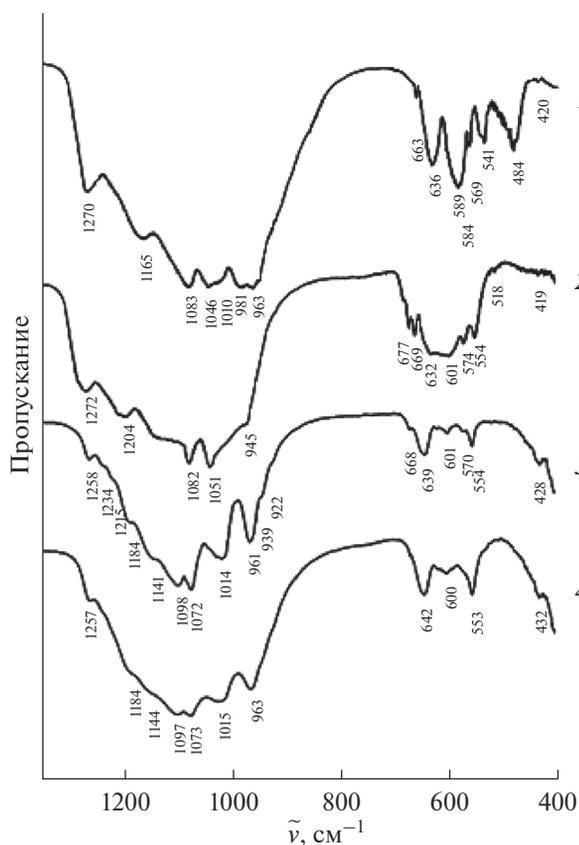


Рис. 5. ИК-спектры фосфатов, кристаллизующихся в структурном типе NZP: $\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2) и SW: $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; $x = 0$ (3), 0.25 (4).

разностная рентгенограммы $\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ ($\equiv \text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$). Координаты, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов фосфатов приведены в табл. 3.

Моноклинные модификации $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ относятся к структурному типу SW. Фрагмент структуры фосфата $\text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ приведен на рис. 7. Основу структур $\text{MnZr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ формирует трехмерный каркас соответственно $\{\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3\}_{3\infty}$ или $\{[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$, образованный сочленением изолированных октаэдров $(\text{Mn},\text{Zr})\text{O}_6$ или ZrO_6 и тетраэдров PO_4 . Каждый из октаэдров связан вершинами с шестью тетраэдрами PO_4 , которые, в свою очередь, связаны с четырьмя разными октаэдрами. Два (Mn,Zr) - или Zr -октаэдра и три заселенных атомами фосфора тетраэдра, объединяясь через вершины, образуют характерный фрагмент каркаса – “фонарик”. Эти группировки упакованы в зигзагообразные ленты. В полостях каркаса между ребрами двух октаэдров располагаются катионы Mn^{2+} , имеющие тетраэдрическую кислородную координацию (рис. 7). В фосфате $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ атомы циркония расположены в искаженном октаэдрическом кислородном окружении и разупорядочены по двум позициям. Длины связей $\text{Zr}-\text{O}$ в двух независимых Zr -октаэдрах распределены в интервале 1.75–2.42 и 1.85–2.21 Å, имеют типичные значения для шестикоординированного циркония, средние расстояния $\text{Zr}-\text{O}$ в координационных полиэдрах

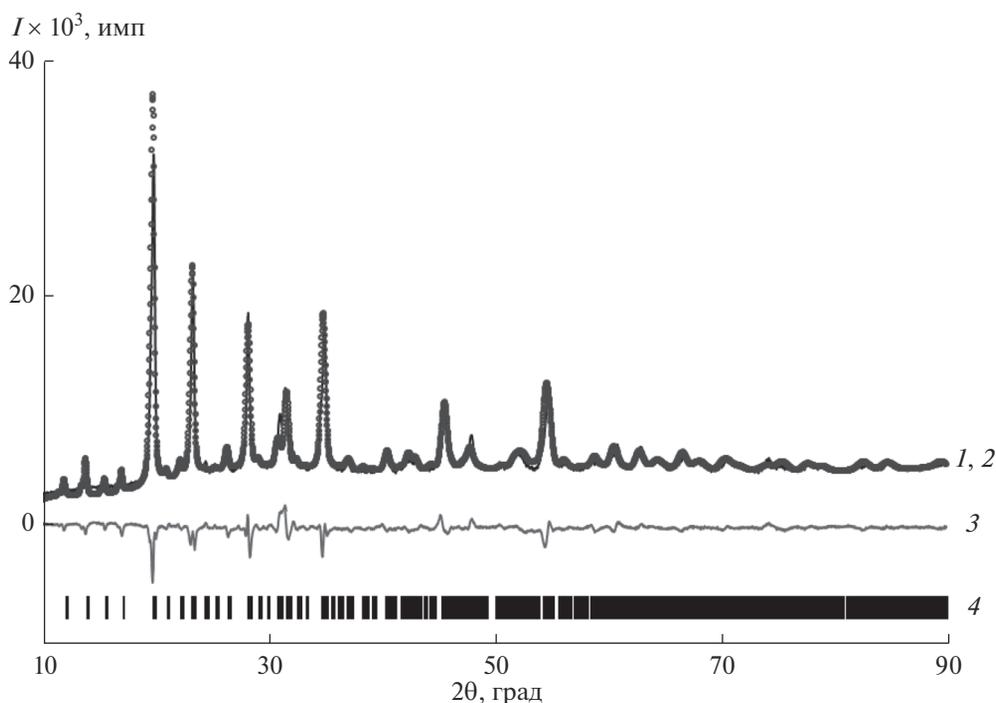


Рис. 6. Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих-рентгенограммы (4) фосфата $\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 3. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (*q*) базисных атомов в структуре фосфата $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (I) и $Mn_{1.0}Zr_{1.75}(PO_4)_3$ ($\equiv Mn_{0.75}Mn_{0.25}Zr_{1.75}(PO_4)_3$) (II)

Фосфат	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{изо}	<i>q</i>
I	Mn	0.398(6)	0.072(5)	0.335(3)		0.5
II	Mn(1)	0.364(4)	0.164(4)	0.349(3)	0.69(6)	0.75
	Mn(2)	0.766(2)	0.487(1)	0.598(1)		0.125
	Mn(3)	0.736(3)	0.002(2)	0.385(1)		0.125
I	Zr(1)	0.723(2)	0.494(1)	0.601(1)		0.69(6)
II		0.766(2)	0.487(1)	0.598(1)	0.875	
I	Zr(2)	0.760(2)	0.006(1)	0.387(1)	0.69(6)	1.0
II		0.736(3)	0.002(2)	0.385(1)		0.875
I	P(1)	0.606(5)	0.106(5)	0.646(3)	0.69(6)	1.0
II		0.608(6)	0.106(5)	0.645(3)		
I	P(2)	0.629(5)	0.382(5)	0.360(3)	0.69(6)	1.0
II		0.598(5)	0.376(5)	0.347(4)		
I	P(3)	0.033(5)	0.252(6)	0.489(4)	0.69(6)	1.0
II		0.021(5)	0.251(6)	0.490(4)		
I	O(1)	0.648(3)	0.432(2)	0.480(2)	0.69(6)	1.0
II		0.645(3)	0.432(2)	0.479(2)		
I	O(2)	0.683(2)	0.251(2)	0.681(2)	0.69(6)	1.0
II		0.686(2)	0.254(2)	0.684(2)		
I	O(3)	0.936(2)	0.395(2)	0.562(1)	0.69(6)	1.0
II		0.939(2)	0.391(2)	0.565(1)		
I	O(4)	0.568(3)	0.609(3)	0.671(2)	0.69(6)	1.0
II		0.569(3)	0.612(3)	0.675(2)		
I	O(5)	0.831(2)	0.479(2)	0.777(1)	0.69(6)	1.0
II		0.832(2)	0.480(2)	0.773(1)		
I	O(6)	0.837(3)	0.665(2)	0.578(2)	0.69(6)	1.0
II		0.836(3)	0.664(2)	0.579(2)		
I	O(7)	0.687(2)	0.023(2)	0.536(2)	0.69(6)	1.0
II		0.688(2)	0.025(2)	0.532(2)		
I	O(8)	0.660(2)	0.202(2)	0.317(2)	0.69(6)	1.0
II		0.657(2)	0.204(2)	0.315(2)		
I	O(9)	0.907(3)	0.181(2)	0.401(2)	0.69(6)	1.0
II		0.908(3)	0.887(3)	0.406(2)		
I	O(10)	0.571(3)	0.882(3)	0.359(2)	0.69(6)	1.0
II		0.574(3)	0.887(3)	0.356(2)		
I	O(11)	0.790(2)	−0.027(2)	0.214(2)	0.69(6)	1.0
II		0.788(2)	−0.028(2)	0.214(2)		
I	O(12)	0.895(2)	0.852(2)	0.416(2)	0.69(6)	1.0
II		0.895(2)	0.851(2)	0.416(2)		

составляют 2.04 и 2.08 Å. В $MnZr_{1.75}(PO_4)_3$ межатомные расстояния Mn(Zr)–O в октаэдрах смешанного типа (Mn,Zr)O₆ характеризуются большим разбросом по сравнению с цирконий-кислородными октаэдрами в $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$: 1.69–2.43 и 1.81–2.24 Å, средние расстояния Mn(Zr)–O в координационных полиэдрах близки между собой (2.04 и 2.06 Å).

Соотношение длин связей и валентных углов в тетраэдрах PO₄ обоих фосфатов типично для этого аниона. Тетраэдры деформированы, средние длины связей P–O в полиэдрах PO₄ изменяются в пределах 1.60–1.72 Å. Кислородное окружение марганца во внекаркасных позициях может быть описано как четырехкоординированное: расстоя-

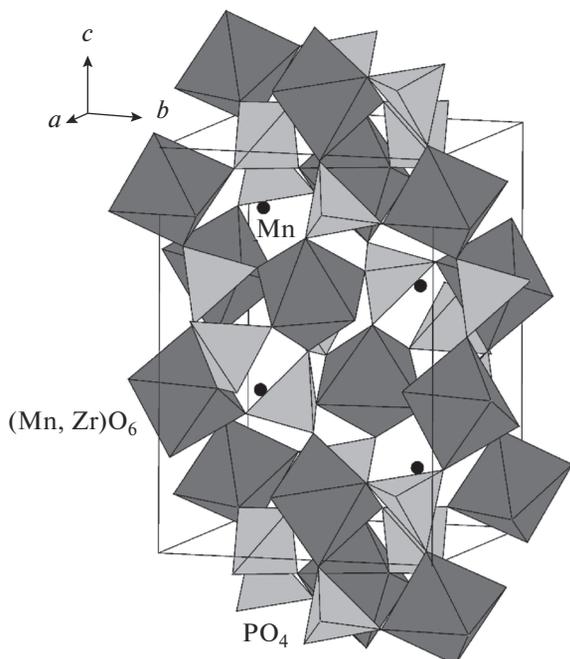


Рис. 7. Фрагмент структуры $\text{Mn}_{1.0}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ ($\equiv \text{Mn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$).

ния Mn—O по четырем ближайшим атомам O лежат в пределах 1.97–2.85 Å в $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и 1.60–2.52 Å в $\text{MnZr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$.

Синтезированные соединения $\text{Mn}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ (E = Ti, Zr) и твердый раствор $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.35$) при общем сходстве строения (сохранении неизменными кристаллоструктурных группировок — фонариков) различаются способом размещения катионов марганца в полостях каркаса: одни принадлежат к пр. гр. $P2_1/n$ и Mn занимает в структуре тетраэдрические пустоты, другие — к пр. гр. $R\bar{3}$ и Mn предпочитает входить в октаэдрическое окружение.

Морфотропное превращение можно проследить в ряду фосфатов формульного состава $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M — катион в степени окисления +2): Ni ($r = 0.55$ Å) → Mg (0.57) → Cu (0.57) → Co (0.58) → Zn (0.60) → Mn (0.66) ↔ Mn (0.83) → Cd (0.95) → Ca (1.00) → Sr (1.18) → Pb (1.19) → Ba ($r = 1.35$ Å). Если первая половина ряда, включая $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($r_{\text{Mn}} = 0.66$ Å), характеризуется координационным числом металла M, равным четырем, то вторая, начиная с $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($r_{\text{Mn}} = 0.83$ Å), — $\text{KЧ}_M = 6$. Марганец-цирконий фосфат, имеющий две структурные модификации, попадает в этом ряду на границу морфотропного перехода. Полиморфизм $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ обусловлен легкой деформируемостью кислородного окружения и нестабильностью координации катиона Mn^{2+} , достаточной гибкостью постройки

из координационных полиэдров Zr и P, сочленяющихся по вершинам, и возможностью кристалла распределить напряжения, возникающие при большой амплитуде колебаний атомов, более равномерно между отдельными связями. Фазовый переход сопровождается разворотами тетраэдров PO_4 и некоторым изменением формы кислородного окружения атомов Mn при общем сохранении архитектуры постройки. В морфотропном ряду цирконий-фосфатов $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ определяющим структурообразующим фактором в части ряда с мелкими катионами M^{2+} (по сравнению с ионами Zr^{4+} , участвующими в формировании каркаса $\{[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$) является октаэдро-тетраэдрический каркас, приспособляющийся к мелкому катиону; в части ряда с крупными катионами (Cd—Ba) определяющим в расположении атомов оказывается геометрический фактор: расположение катионов Zr^{4+} по сравнению с менее заряженными ионами большего радиуса M^{2+} приводит к “распирающему” влиянию крупных MO_6 -октаэдров на геометрию структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано фазообразование в системах $\text{Mn}_{0.5+2x}\text{E}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (E = Ti, Zr), синтезированы двойные фосфаты марганца-титана (структурный тип NZP) и марганца-циркония (низкотемпературная SW- и высокотемпературная NZP-модификации), твердый раствор $\text{Mn}_{0.5+x}[\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ ($0 \leq x \leq 0.35$) со структурой SW. Уточнена структура низкотемпературной модификации $\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердого раствора, в котором атомы марганца заселяют каркасные ($\text{KЧ}_{\text{Mn}} = 6$) и внекаркасные позиции ($\text{KЧ}_{\text{Mn}} = 4$). Показано, что основой кристаллических структур изученных фосфатов являются трехмерные каркасы из соединяющихся общими вершинами тетраэдров PO_4 и октаэдров ZrO_6 или $(\text{Mn}_x\text{Zr}_{2-x})\text{O}_6$. Обсуждено влияние различных структурообразующих факторов на родственные по общему структурному мотиву, но различные по симметрии соединения $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 15-03-00716_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pet'kov V.I., Orlova A.I., Dorokhova G.I., Fedotova Ya.V. // Crystallogr. Rep. 2000. V. 45. № 1. P. 30. [Петьков В.И., Орлова А.И., Дорохова Г.И., Федотова Я.В. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 36.]
2. Pet'kov V.I., Kurazhkovskaya V.S., Orlova A.I., Spiridonova M.L. // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. № 5. P. 736.

- [Петьков В.И., Куражковская В.С., Орлова А.И., Спиридонова М.Л. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 5. С. 802.]
3. *Asabina E.A., Glukhova I.O., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 4. P. 684. doi 10.1134/S1070363217040041 [Асабина Е.А., Глухова И.О., Петьков В.И. и др. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 4. С. 550.]
 4. *Barth S., Olazcuaga R., Gravereau P. et al.* // Mater. Lett. 1993. V. 16. P. 96. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(93\)90031-R](https://doi.org/10.1016/0167-577X(93)90031-R).
 5. *Olazcuaga R., Le Flem G., Boireau A., Soubeyroux J.L.* // Adv. Mater. Res. 1994. V. 1–2. P. 177. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1-2.177>.
 6. *Pet'kov V.I., Zhilkin E.V., Asabina E.A., Borovikova E. Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1087. doi 10.1134/S003602361410012X [Петьков В.И., Жилкин Е.В., Асабина Е.А., Боровикова Е.Ю. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1322.]
 7. *Olazcuaga R., Dance J.M., Le Flem G. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 143. P. 224. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8097>.
 8. *Derouet J., Beaury L., Porcher P. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 143. P. 230. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8098>.
 9. *Essehli R., El Bali B., Benmokhtar S. et al.* // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. P. 1502. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.02.013>.
 10. *Schöneborn M., Glaum R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 1843. <https://doi.org/10.1002/zaac.200800186>.
 11. *Benmokhtar S., El Jazouli A., Aatiq A. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 2004. doi 10.1016/j.jssc.2007.04.014
 12. *Aatiq A., Menetrier M., El Jazouli A., Delmas C.* // Solid State Ionics. 2002. V. 150. P. 391. doi 10.1016/S0167-2738(02)00135-2
 13. *Senbhagaraman S., Guru Row T.N., Umarji A.M.* // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. P. 309. doi 10.1039/JM9930300309
 14. *El Bouari A., El Jazouli A.* // Phosphorus Res. Bull. 2004. V. 15. P. 136. doi 10.3363/prb1992.15.0_136
 15. *Woodcock D.A., Lightfoot P., Smith R.I.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 2631. doi 10.1039/A903489G
 16. *El Jazouli A., Soubeyroux J.L., Dance J.M., Le Flem G.* // J. Solid State Chem. 1986. V. 65. P. 351. doi 10.1016/0022-4596(86)90107-6
 17. *Chaminade J-P., El Bouari A., El Jazouli A. et al.* // Acta Crystallogr. 2005. V. 61A. P. C325. doi 10.1107/S0108767305086186
 18. *Mouline A., Alami M., Brochu R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 899. doi 10.1016/S0025-5408(00)00277-4
 19. *Brochu R., El-Yacoubi M., Louër M. et al.* // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. P. 15. doi 10.1016/S0025-5408(96)00162-6
 20. *Alamo J., Rodrigo J.L.* // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 678. doi 10.1016/0167-2738(93)90178-6
 21. *El Yacoubi A., Mouline A., Alami M. et al.* // Phys. Chem. News. 2008. V. 44. P. 76.
 22. *Gobechiya E.R., Kabalov Yu.K., Pet'kov V.I., Sukhanov M.V.* // Cryst. Rep. 2004. V. 49. № 5. P. 741. [Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К., Петьков В.И., Суханов М.В. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 829.]
 23. *Pet'kov V.I., Orlova A.I., Kapranov D.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 9. P. 1420. [Петьков В.И., Орлова А.И., Капранов Д.А. // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1534.]
 24. *Petkov V.I., Orlova A.I.* // J. Therm. Anal. Cal. 1998. V. 54. P. 71. <https://doi.org/10.1023/A:1010156616525>.
 25. *Kinoshita M., Fitch A.N., Piffard Y. et al.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991. V. 28. P. 683.
 26. *Gobechiya E.R., Sukhanov M.V., Pet'kov V.I., Kabalov Yu.K.* // Cryst. Rep. 2008. V. 53. № 1. P. 53. doi 10.1134/S1063774508010069 [Гобечия Е.Р., Суханов М.В., Петьков В.И., Кабалов Ю.К. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 55.]
 27. *El Jazouli A., Alami M., Brochu R. et al.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 71. P. 444. doi 10.1016/0022-4596(87)90253-2
 28. *Nomura K., Ikeda S., Masuda H., Einaga H.* // Solid Electrolyte. Chem. Lett. 1993. V. 22. P. 893. doi 10.1246/cl.1993.893
 29. *Nomura K., Ikeda S., Ito K., Einaga H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65. № 12. P. 3221. <https://doi.org/10.1246/bcsj.65.3221>.
 30. *Pet'kov V.I., Orlova A.I., Kazantsev G.N. et al.* // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 66. № 2. P. 623. <https://doi.org/10.1023/A:1013145807987>.
 31. *Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V., Sukhanov M.* // J. Nucl. Mater. 2016. V. 471. P. 122. doi 10.1016/j.jnucmat.2016.01.016
 32. *Йенеалем С.Н., Гульянова С.Г., Чехлова Т.К. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2273.
 33. *Sukhanov M., Pet'kov V., Ermilova M. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. V. 19. P. 90. https://doi.org/10.3363/prb1992.19.0_90.
 34. *Shchelokov I., Asabina E., Sukhanov M. et al.* // Solid State Sciences. 2008. V. 10. № 4. P. 513. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.005
 35. *Pylinina A.I., Mikhalenko I.I., Ermilova M.M. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 3. P. 400. doi 10.1134/S0036024410030106 [Пылинкина А.И., Михаленко И.И., Ермилова М.М. и др. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 465.]
 36. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. Pt. 1. P. 151.
 37. *Kim Y.I., Izumi F.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1994. V. 102. P. 401. doi 10.2109/jcersj.102.401
 38. *Izumi F.* // The Rietveld Method. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1993. 298 p.
 39. *Pet'kov V.I., Sukhanov M.V., Shipilov A.S. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 3. P. 263. doi 10.1134/S0020168514030091 [Петьков В.И., Суханов М.В., Шипилов А.С. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50 № 3. С. 285.]