

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТЕПЛОВОЕ  
РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  ( $E = Ti, Zr$ )

© 2019 г. В. И. Петьков<sup>1, \*</sup>, Д. А. Лавренов<sup>1</sup>, М. В. Суханов<sup>1</sup>,  
А. М. Ковальский<sup>2</sup>, Е. Ю. Боровикова<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Россия, 119049 Москва, Ленинский пр-т, 4

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1  
\*E-mail: petkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.01.2019 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Фосфаты  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  ( $E = Ti, Zr$ ) синтезированы золь-гель методом с последующей термообработкой и исследованы с помощью рентгенографии, электронного микронзондового анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что твердый раствор  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ , пр. гр.  $R\bar{3}$ ) кристаллизуется в структурном типе  $NaZr_2(PO_4)_3$  и устойчив до  $1050^\circ C$ . Уточнена структура  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$ . Ее основу составляет каркас из соединенных общими вершинами тетраэдров  $PO_4$  и октаэдров  $(Mg, Ti)O_6$ . В полостях каркаса располагаются катионы  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , имеющие октаэдрическую кислородную координацию. Твердый раствор  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ), кристаллизующийся в структурном типе  $Sc_2(WO_4)_3$ , термически неустоек выше  $1000^\circ C$ . Число полос валентных и деформационных колебаний иона  $PO_4^{3-}$  в ИК-спектрах ортофосфатов находится в согласии с фактор-групповым анализом для пр. гр.  $R\bar{3}$  и  $P2_1/n$ . Изучено тепловое расширение твердых растворов  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  в интервале температур  $25-800^\circ C$ . Регулирование состава этих средне- и высокорасширяющихся материалов позволяет изменять характеристики теплового расширения в желаемом направлении.

**Ключевые слова:** цинк, магний, титан, цирконий, структуры NZP и SW, фазообразование

**DOI:** 10.1134/S0044457X19080099

ВВЕДЕНИЕ

В плане моделирования новых соединений вызывает интерес структурный тип трифосфата натрия-дициркония (NZP, NASICON) [1]. К этому структурному типу относится природный минерал коснарит  $KZr_2(PO_4)_3$  [2]. Семейство NZP включает соединения и твердые растворы, описываемые кристаллохимической формулой  $(M1)_{0 \rightarrow 1}(M2)_{0 \rightarrow 3}\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ , где  $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$  – каркас структуры ( $p$  – заряд каркаса), а  $(M1)_{0 \rightarrow 1}$ ,  $(M2)_{0 \rightarrow 3}$  – типы внекаркасных катионных позиций с обозначением заполнения позиций в каждом типе [3]. Заселение одних и тех же кристаллографических позиций атомами в степенях окисления от +1 до +5, а также широкие вариации изо- и гетеровалентного изоморфизма определяют уникальные свойства этих

материалов – способность противостоять тепловым ударам, суперионную проводимость и каталитическую активность [3–9].

Двойные фосфаты  $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$  ( $M$  – катион в степени окисления +2) относятся к структурному типу NZP, кристаллизуются в ромбоэдрической системе, катионы  $M$  заселяют половину внекаркасных (M1)-полостей [10]. Фосфаты  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  с каркасными катионами циркония большего размера по сравнению с титаном и крупными ионами  $M$  ( $Cd, Pb, Sr, Ba$ ) в полостях кристаллизуются в структуре NZP, с ионами  $M$  меньшего размера – в структуре  $Sc_2(WO_4)_3$  (SW) [10]. Соединение  $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  существует в виде модификаций SW и NZP [10].

Анализ литературных данных о фосфатах структурных типов NZP и SW, содержащих кати-

оны М только в каркасе:  $[M_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3]$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ) [11],  $Na_{1+2x}[Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3]$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [12],  $Na_3[MZr(PO_4)_3]$  ( $M = Mn, Mg$ ) [13], показал, что часть позиций каркаса может быть занята сравнительно небольшими катионами Mg, Mn, Co, Ni, Cu или Zn. Попытка синтеза соединения  $Na_3[ZnZr(PO_4)_3]$  не увенчалась успехом [13].

Сведения о фосфатах, содержащих элементы в степени окисления +2 одновременно в позициях каркаса и в полостях структуры, ограничены твердыми растворами  $M_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M, M' = Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; E = Ti, Zr$ ) [14]. На устойчивость и смену структурного типа таких фосфатов влияют природа и размеры катионов, сочетающихся в каркасе и в полостях. Можно предположить, что структурный тип NZP устойчив, если каркасные позиции заселены катионами  $E^{4+}$  и  $M^{2+}$ , радиус которых меньше, чем у  $Cd^{2+}$ , а позиции полостей – катионами с радиусом, равным или большим, чем у кадмия. Структурный тип SW предпочтителен для фосфатов, содержащих в полостях небольшие катионы, незначительно отличающиеся по размеру от каркасообразующих катионов.

На изоморфные замещения атомов в описываемых фосфатах определенным отпечатком накладывается стереохимия переходных элементов. Так, в числе потенциальных кристаллохимических родственников титана, лишённого в состоянии  $Ti^{4+}$   $d$ -электронов, может быть представлен цинк. Химические связи Zn–O в кристаллических структурах имеют ковалентный характер, прежде всего за счет  $d^{10}$ -конфигурации цинка сферической формы, не вносящей специфику, присущую остальным  $d$ -состояниям. Однако катион  $Zn^{2+}$ , имея относительно большой радиус (0.74 Å), проявляет тенденцию к тетраэдрической координации, в отличие от октаэдрической координации  $Ti^{4+}$  (для которого практически не существует альтернативы), имеющего широкие изоморфные отношения с  $Zr^{4+}$  [15].

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальной проверке возможности включения цинка в каркасные и внекаркасные кристаллографические позиции фосфатов, описываемых общей формулой  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  ( $E = Ti, Zr$ ), изучении их фазообразования, выявлении поля концентрационно-температурной стабильности ожидаемых твердых растворов и определении параметров теплового расширения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  ( $E = Ti, Zr$ ) с  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$  получали золь-гель методом с последующей термообработкой. Исходными реагентами для синтеза

служили реактивы квалификации “х. ч.”: MgO, ZnO,  $TiOCl_2$  (получен из  $TiCl_3$  путем окисления на воздухе смесью соляной и азотной кислот),  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $H_3PO_4$ . Стехиометрические количества растворенных в соляной кислоте оксидов цинка и магния и 1М водного раствора оксихлорида титана или циркония смешивали 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. Синтезированные образцы представляли собой поликристаллические порошки белого цвета.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ( $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ , диапазон углов  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ ). Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига. Индексирование рентгенограмм проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. Параметры элементарных ячеек полученных фосфатов уточняли методом наименьших квадратов. Погрешности в определении параметров не превышали  $\Delta a = \pm 0.006$ ,  $\Delta b = \pm 0.004$ ,  $\Delta c = \pm 0.006 \text{ \AA}$ ,  $\Delta \beta = \pm 0.04^\circ$ .

Контроль химического состава и однородности образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F, оснащенного термополевым электронной пушкой (катод Шоттки), с пространственным разрешением до 1 нм. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением.

Рентгенодифракционный спектр  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$  ( $x = 0.2$ ) для структурного исследования записывали в интервале углов  $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и экспозицией в точке 15 с. Обработку рентгенограммы и уточнение структуры фосфата проводили методом Ритвельда [16] с использованием программы RIETAN-97 [17]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [18]). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры фосфата использовали координаты атомов  $NaGeTi(PO_4)_3$  [19].

Функциональный состав образцов подтверждали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектро-

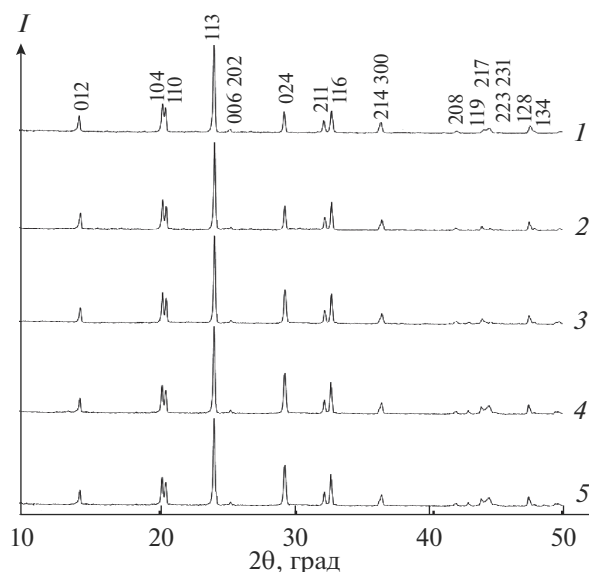


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ :  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5).

метре Shimadzu FTIR-8400S в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ .

Высокотемпературную съемку осуществляли в температурном интервале  $25\text{--}800^\circ\text{C}$  с использованием приставки HA-1001 фирмы Shimadzu. Скорость нагревания составляла  $10\text{ град/мин}$ . Перед началом съемки образец выдерживали при заданной температуре в течение 10 мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении процессов фазообразования в системах  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  образцы в процессе синтеза подвергали изотермическому обжигу при  $600, 800, 900, 1000, 1050$  и  $1100^\circ\text{C}$ . Время выдержки при каждой температуре составляло 24 ч. В конце каждой стадии обжига часть образца подвергали воздушной закалке и анализировали. Оставшуюся часть продолжали нагревать, так поступали на протяжении всего ступенчатого обжига.

В системе  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  образуется ограниченный твердый раствор в области составов  $0 \leq x \leq 0.5$ . Однофазные продукты со структурой NZP кристаллизуются при  $800^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 представлено влияние температуры на формирование фазы состава  $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Ti_{1.5}(PO_4)_3$  ( $x = 0.5$ ). При  $600^\circ\text{C}$  методом РФА фиксируется смесь фаз: целевого продукта,  $Mg_2P_2O_7$ ,  $ZnP_4O_{11}$  и  $Mg_3(PO_4)_2$ . С повышением температуры доля примесных фаз уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает. Тройной фосфат устойчив до  $1050^\circ\text{C}$ , последующее повышение температуры ведет к его разложению.

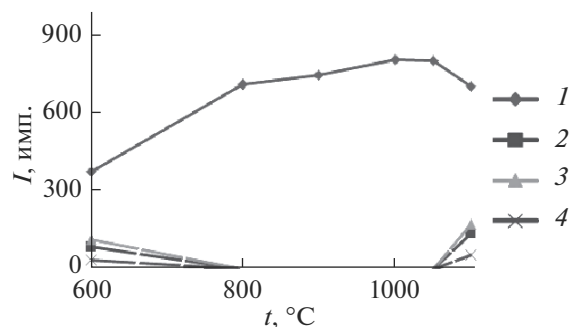


Рис. 2. Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз, образующихся при синтезе фосфата  $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Ti_{1.5}P_3O_{12}$ , от температуры. Обозначения фаз: 1 –  $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Ti_{1.5}(PO_4)_3$  ( $2\theta = 24.5^\circ$ ), 2 –  $Mg_2P_2O_7$  ( $2\theta = 30.1^\circ$ ), 3 –  $ZnP_4O_{11}$  ( $2\theta = 27^\circ$ ), 4 –  $Mg_3(PO_4)_2$  ( $2\theta = 25.6^\circ$ ).

На рентгенограммах образцов твердого раствора  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  присутствуют интенсивные рефлексы фаз NZP-строения (рис. 2). По данным электронной микроскопии, образцы гомогенные, химический состав, по результатам микронзондового анализа, соответствует теоретическим значениям. Параметры элементарных ячеек образцов твердого раствора монотонно изменяются с ростом  $x$  (рис. 3). При  $x > 0.5$  образцы системы  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}P_3O_{12}$  представляют собой смесь фаз (рис. 1).

ИК-спектры изученных образцов  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) имеют вид, типичный для ортофосфатов NZP-строения с пр. гр.  $R\bar{3}$  (рис. 4a).

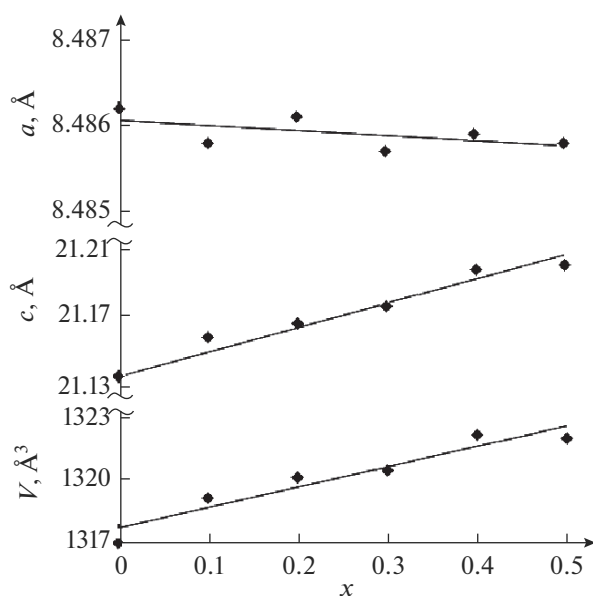


Рис. 3. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  от состава.

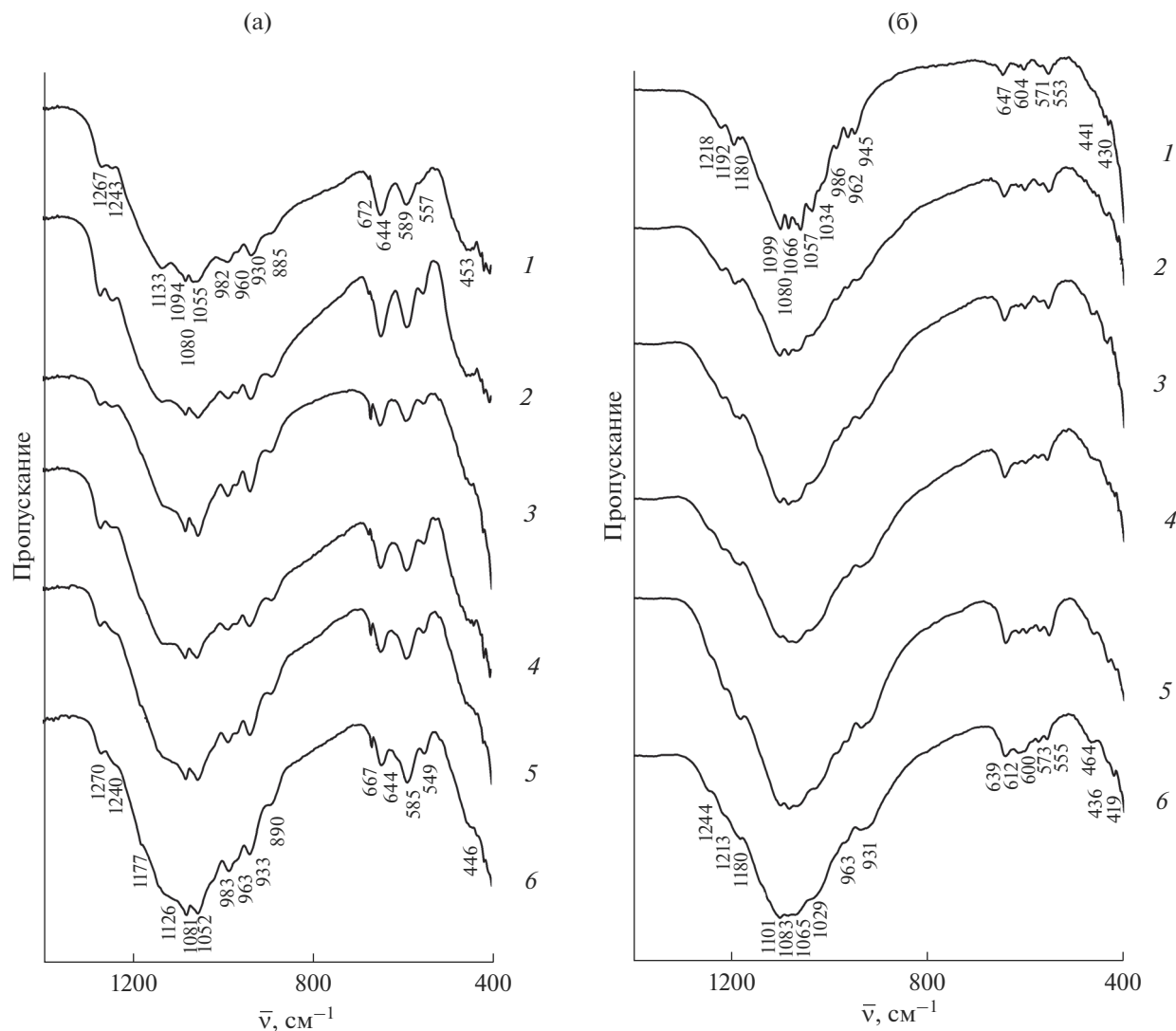


Рис. 4. ИК-спектры фосфатов  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$ : E = Ti (a), Zr (б),  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

В ИК-спектрах фосфатов с пр. гр.  $R\bar{3}$  правилами отбора разрешено по шесть полос асимметричных валентных  $\nu_{as}$  и асимметричных деформационных  $\delta_{as}$  колебаний иона  $PO_4^{3-}$ , а также четыре полосы симметричных деформационных  $\delta_s$  колебаний и две полосы симметричных валентных  $\nu_s$  колебаний этого иона. Полосы в области  $1270\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  отнесены к валентным асимметричным колебаниям  $\nu_{as}$  иона  $PO_4^{3-}$ . Весьма большие значения волновых чисел ( $1270\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ ) объясняются тем, что при большом значении угла  $POTi$  в структурах электронная плотность поляризованного иона  $Ti^{4+}$ , имеющего малый размер и большой заряд, частично локализуется в связи  $P\text{--}O$ ; это приводит к более высоким значениям силовых постоянных связи  $P\text{--}O$ . К валентным симметричным  $\nu_s$  колебаниям относятся полосы

в области  $990\text{--}880\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $680\text{--}540\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным асимметричным  $\delta_{as}$ , а при  $460\text{--}440\text{ см}^{-1}$  — деформационным симметричным  $\delta_s$  колебаниям иона  $PO_4^{3-}$ .

Для подтверждения строения твердого раствора  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  проведено уточнение его структуры ( $x = 0.2$ ) при комнатной температуре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 1. На рис. 5 показаны экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная рентгенограммы  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$ . Координаты, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов фосфатов приведены в табл. 2.

Фрагмент структуры фосфата  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$ , кристаллизующегося в

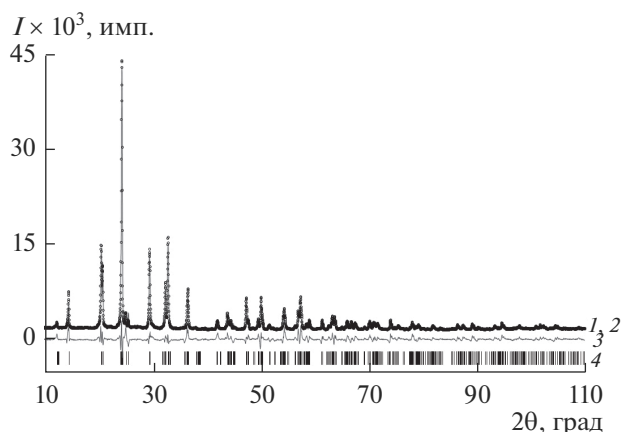
структурном типе NZP, приведен на рис. 6. Ее основу формирует каркас  $\{Mg_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3\}_{3\infty}$ , образованный сочленением изолированных октаэдров  $(Mg, Ti)O_6$  и тетраэдров  $PO_4$ . Каждый из октаэдров связан вершинами с шестью тетраэдрами  $PO_4$ , которые, в свою очередь, соединены с четырьмя разными октаэдрами. Два  $(Mg, Ti)$ -октаэдра и три заселенных атомами фосфора тетраэдра, объединяясь через вершины, образуют характерный фрагмент каркаса – “фонарик”. Эти группировки связаны в трехмерную решетку. В полостях каркаса между ребрами двух октаэдров располагаются катионы  $Zn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , имеющие октаэдрическую кислородную координацию (рис. 6). Межатомные расстояния  $Mg(Ti)-O$  в двух независимых октаэдрах смешанного типа  $(Mg, Ti)O_6$  распределены в интервалах 1.87–1.99 и 1.85–1.99 Å, средние расстояния  $Mg(Ti)-O$  в координационных полиэдрах составляют 1.93 и 1.92 Å. Соотношение длин связей и валентных углов в тетраэдрах  $PO_4$  типично для этого аниона. Тетраэдры деформированы, длины связей  $P-O$  в полиэдрах  $PO_4$  изменяются в пределах 1.49–1.72 Å. Во внекаркасных позициях расстояния  $Zn-O$  и  $Mg-O$  до шести ближайших атомов  $O$  равны 2.32 и 2.42 Å соответственно. В твердом растворе  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  с ростом  $x$  происходит заселение внекаркасных полостей катионами цинка. Кроме того, в координационных полиэдрах каркаса  $(Mg, Ti)O_6$  увеличивается содержание больших по размеру ионов магния. Расположение координационных полиэдров  $ZnO_6$  и  $(Mg, Ti)O_6$  вдоль направления оси  $c$  элементарной ячейки (рис. 6) приводит к расширению структуры вдоль этой оси и увеличению параметра  $c$  ячейки с ростом  $x$  (рис. 3). При этом происходит деформация  $PO_4$ -тетраэдров. Внутренний угол  $OPO$  увеличивается вдоль оси  $c$ , что сокращает расстояние

**Таблица 1.** Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры фосфата  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$

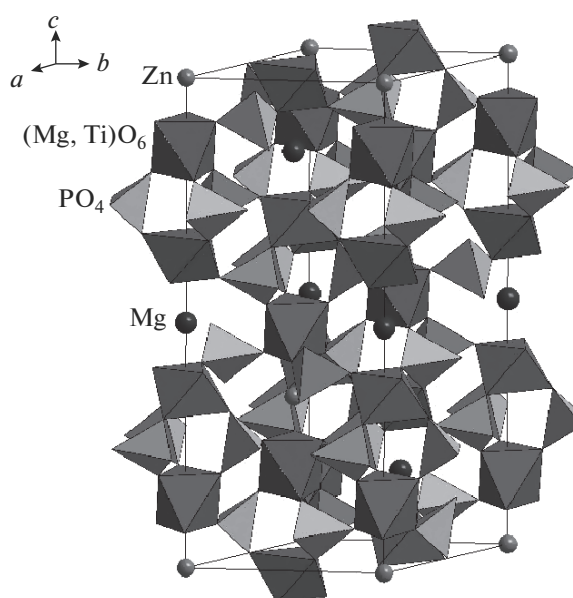
Параметр	$Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$
Пр. гр., $Z$	$R\bar{3}, 6$
$a$ , Å	8.4885(4)
$c$ , Å	21.191(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1322.3(1)
$\rho_{\text{рентг}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.973(1)
Интервал углов $2\theta$ , град	10.00–110.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражения	187
Число уточняемых параметров	Структурные – 11 Прочие – 18
Факторы достоверности:	
$R_{\text{wp}}$ , %	5.9
$R_p$ , %	3.96
$S$	2.03

между параллельными колонками и приводит к уменьшению параметра  $a$ .

Как следует из приведенных данных, кристаллохимическая формула твердого раствора –  $Mg_{0.5}Zn_x[Mg_xTi_{2-x}(PO_4)_3]_{3\infty}$ , где  $[Mg_xTi_{2-x}(PO_4)_3]_{3\infty}$  – каркас структуры, в котором  $Mg$  и  $Ti$  заселяют позиции с  $KЧ = 6$ , а внекаркасные позиции частично заполнены  $Zn_x$  и  $Mg_{0.5}$  ( $KЧ = 6$ ).



**Рис. 5.** Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих- (4) рентгенограммы фосфата  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$ .



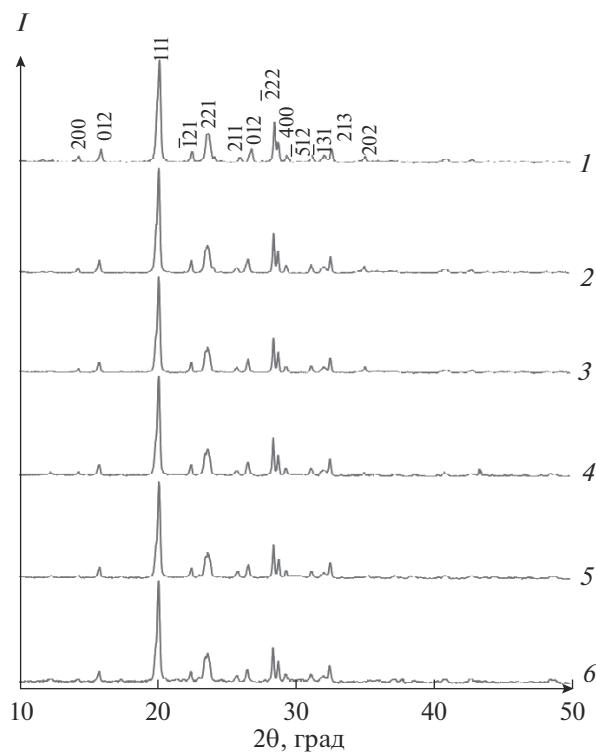
**Рис. 6.** Фрагмент структуры  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$ .

**Таблица 2.** Координаты, параметры атомных смещений и заселенности ( $q$ ) базисных атомов в структуре фосфата  $Zn_{0.2}Mg_{0.7}Ti_{1.8}(PO_4)_3$

Атом	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{изо}}$	$q$
Mg(1)	0.0	0.0	0.5	1.2(1)	1.0
Zn	0.0	0.0	0.0	1.2(1)	0.2
Mg(2)	0.0	0.0	0.1377(6)	1.2(1)	0.1
Ti(1)	0.0	0.0	0.1377(6)	1.2(1)	0.9
Mg(3)	0.0	0.0	0.6476(5)	1.2(1)	0.1
Ti(2)	0.0	0.0	0.6476(5)	1.2(1)	0.9
P	0.279(1)	-0.005(2)	0.2556(6)	1.2(1)	1.0
O(1)	0.163(2)	-0.035(3)	0.1971(8)	1.2(1)	1.0
O(2)	0.037(3)	0.799(2)	0.6817(8)	1.2(1)	1.0
O(3)	0.201(3)	0.172(3)	0.0831(8)	1.2(1)	1.0
O(4)	0.851(3)	0.820(3)	0.5913(8)	1.2(1)	1.0

В ряду фосфатов  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$  при  $900^\circ\text{C}$  образуется ограниченный твердый раствор. Анализ рентгенограмм образцов  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$  в области составов  $0 \leq x \leq 0.5$  позволил установить их однофазность и кристаллизацию в структурном типе  $Sc_2(WO_4)_3$  (SW) (рис. 7).

Влияние температуры на формирование твердого раствора  $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  представлено



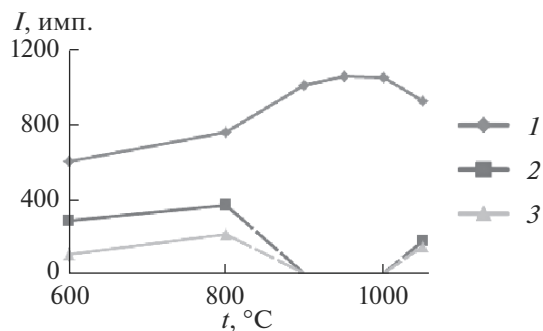
**Рис. 7.** Рентгенограммы образцов  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ :  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

на рис. 8. При  $600^\circ\text{C}$  методом РФА фиксируется смесь фаз: целевого продукта,  $ZrP_2O_7$  и  $Zn_2Mg(PO_4)_2$ . С повышением температуры доля примесных фаз уменьшается, а кристалличность целевой фазы возрастает. Целевой продукт устойчив до  $1000^\circ\text{C}$ .

В твердом растворе  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$  в каркасе структуры  $[Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3]_{3\infty}$  магний и цирконий заселяют позиции с КЧ = 6, внекаркасные позиции заняты Zn и Mg с КЧ = 4. Рассчитанные параметры элементарных ячеек монотонно изменяются с увеличением содержания катиона в степени окисления +2 в составе твердого раствора (рис. 9).

ИК-спектры  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) имеют вид, типичный для ортофосфатов SW-строения с пр. гр.  $P2_1/n$  (рис. 46). В ИК-спектрах фосфатов с пр. гр.  $P2_1/n$  правилами отбора разрешено по девять полос асимметричных валентных  $\nu_{as}$  и асимметричных деформационных  $\delta_{as}$  колебаний иона  $PO_4^{3-}$ , а также шесть полос симметричных деформационных  $\delta_s$  колебаний и три полосы симметричных валентных  $\nu_s$  колебаний этого иона. Полосы в области  $1250-1025\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным асимметричным колебаниям  $\nu_{as}$  иона  $PO_4^{3-}$ . К валентным симметричным  $\nu_s$  колебаниям относятся полосы в интервале  $990-930\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $660-540\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным асимметричным  $\delta_{as}$ , а при  $\sim 450\text{ см}^{-1}$  — деформационным симметричным  $\delta_s$  колебаниям иона  $PO_4^{3-}$ .

Результаты исследования твердых растворов  $Zn_xMg_{0.5+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  и  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$  расширяют картину фазообразования известных фосфатов с октаэдро-тетраэдрическими каркасами  $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ : с одной стороны, они харак-



**Рис. 8.** Зависимость интенсивности максимальных рефлексов отражения фаз, образующихся при синтезе фосфата  $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Zr_{1.5}P_3O_{12}$ , от температуры. Обозначения фаз: 1 —  $Zn_{0.5}Mg_{1.0}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  ( $2\theta = 20.0^\circ$ ), 2 —  $ZrP_2O_7$  ( $2\theta = 21.4^\circ$ ), 3 —  $Zn_2Mg(PO_4)_2$  ( $2\theta = 25.7^\circ$ ).



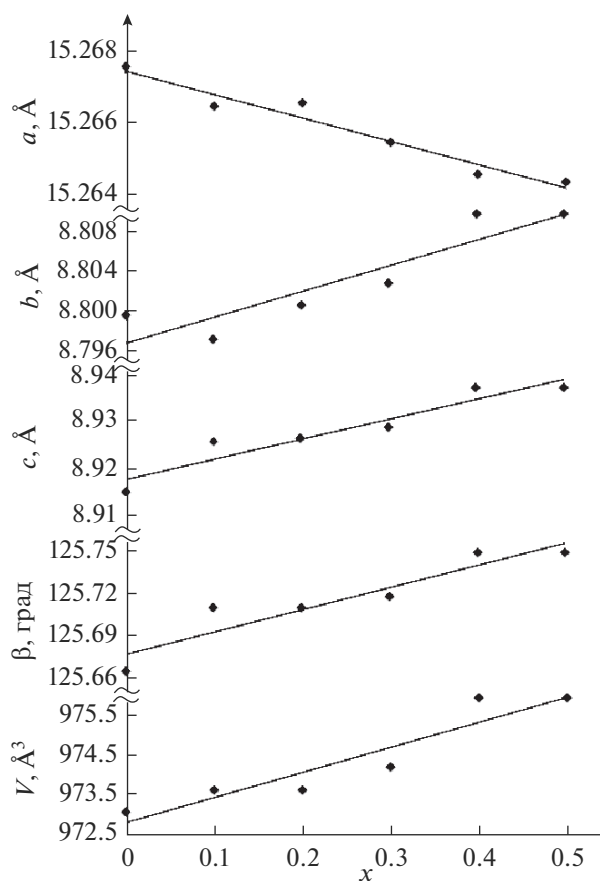


Рис. 9. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов  $Zn_xMg_{0.5+x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$  от состава.

теризуют общие тенденции зависимости строения фосфатов от размерного фактора, описанные во введении, а с другой — отражают стереохимические возможности цинка, накладывающие отпечаток на характер изоморфных замещений атомов. Близкие значения радиусов катионов  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и  $Mg^{2+}$  с часто наблюдаемой в фосфатах октаэдрической координацией способствуют их изоморфному замещению в кристаллических постройках. Для  $Zn^{2+}$  в кислородных соединениях

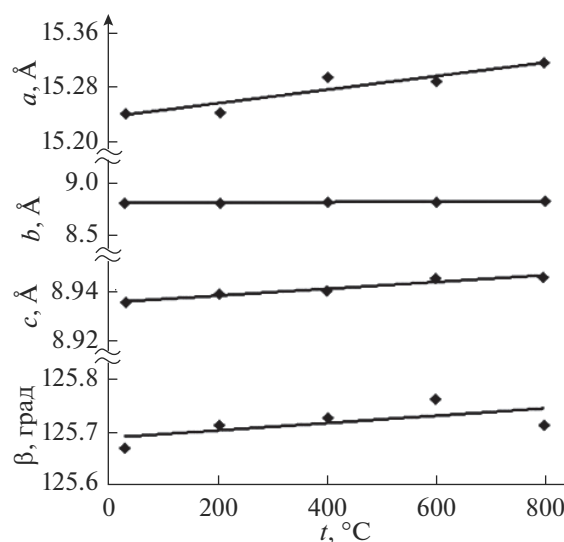


Рис. 10. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки фосфата  $Zn_{0.3}Mg_{0.8}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ .

характерна прежде всего тетраэдрическая координация, значительно реже — октаэдрическая.

Поскольку практически важной характеристикой материалов является тепловое расширение [20], методом высокотемпературной рентгенографии исследованы образцы твердых растворов  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$ . Температурные зависимости параметров ячейки фосфатов описываются линейными функциями (рис. 10). Значения коэффициентов теплового расширения, представленные в табл. 3, позволяют отнести фосфаты к средне- ( $\alpha_V = (4-6) \times 10^{-6} K^{-1}$ ) и сильно расширяющимся ( $\alpha_V = (9-10) \times 10^{-6} K^{-1}$ ) веществам. За счет изменения состава твердых растворов можно регулировать характеристики теплового расширения материалов в требуемом направлении.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано фазообразование в системах  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  ( $E = Ti, Zr$ ). Синтезирована-

Таблица 3. Коэффициенты теплового расширения фосфатов  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  ( $E = Ti, Zr$ )

Фосфат	Коэффициенты теплового расширения ( $\alpha \times 10^6, K^{-1}$ )				
	$\alpha_a$	$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\alpha_\beta$	$\alpha_V$
$Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	5.9		7.3		6.4
$Zn_{0.3}Mg_{0.8}Ti_{1.7}(PO_4)_3$	3.9		7.4		5.1
$Zn_{0.5}MgTi_{1.5}(PO_4)_3$	4.7		4.8		4.7
$Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	-2.3	7.8	0.1	-0.2	5.7
$Zn_{0.3}Mg_{0.8}Zr_{1.7}(PO_4)_3$	5.9	3.4	1.4	0.8	9.5
$Zn_{0.5}MgZr_{1.5}(PO_4)_3$	6.4	2.6	2.2	4.5	10.0

ны твердые растворы  $Mg_{0.5}Zn_x[Mg_xE_{2-x}(PO_4)_3]$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) с кристаллическими структурами NZP и SW. Показано, что их основой является трехмерный каркас из соединяющихся общими вершинами тетраэдров  $PO_4$  и октаэдров  $(Mg, E)O_6$ , атомы цинка заселяют внекаркасные позиции, а атомы магния – каркасные и внекаркасные позиции. Изменение состава твердых растворов  $Zn_xMg_{0.5+x}E_{2-x}(PO_4)_3$  позволяет регулировать в желаемом направлении значения их коэффициентов теплового расширения ( $\alpha_v$ ) от  $1 \times 10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-6} K^{-1}$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-12063.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naqash S., Tietz F., Guillon O. // Solid State Ionics. 2018. V. 319. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.048>
2. Brownfield M.E., Foord E.E., Sutley S.J. et al. // Am. Mineral. 1993. V. 78. P. 653.
3. Pet'kov V.I. // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 7. P. 606. [Петьков В.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 7. С. 606.] <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n07ABEH004243>
4. Wang Y., Zhou Y., Song Y. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 14. P. 16698. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.097>
5. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 616 с.
6. Lu X., Wang S., Xiao R. et al. // Nano Energy. 2017. V. 41. P. 626. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.044>
7. Lee W., Yamauchi S., Tamura S., Imanaka N. // Mater. Lett. 2019. V. 234. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.095>
8. Asabina E.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 8. P. 793. [Асабина Е.А., Орехова Н.В., Ермилова М.М. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 864.] <https://doi.org/10.1134/S002016851508004X>
9. Ilin A.B., Ermilova M.M., Orekhova N.V. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 748. P. 583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.099>
10. Pet'kov V.I., Lavrenov D.A., Sukhanov M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 137. [Петьков В.И., Лавренов Д.А., Суханов М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 137.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619020165>
11. Pet'kov V.I., Orlova A.I., Sukhanov M.V. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. № 6. P. 513. <https://doi.org/10.1023/A:1015355228098>
12. Jaeger C., Barth S., Feltz A. et al. // Phys. Status Solidi A. 1987. V. 102. № 2. P. 791. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211020242>
13. Feltz A., Barth S. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 817. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90094-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90094-2)
14. Asabina E., Pet'kov V., Mayorov P. et al. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 4. P. 523. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1005>
15. Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В. Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука, 1976. 155 с.
16. Rietveld H.M. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. № 1. P. 151. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
17. Kim Y.I., Izumi F. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1994. V. 102. P. 401. <https://doi.org/10.2109/jcersj.102.401>
18. Izumi F. The Rietveld Method. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1993. 298 p.
19. Carrasco M.P., Guillem M.C., Alamo J. // Mater. Res. Bull. 1993. V. 28. P. 793. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(93\)90020-E](https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90020-E)
20. Pet'kov V.I., Shipilov A.S., Dmitrienko A.S. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 57. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.029>