

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.344.01+546.273+661.635

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

ПОЛИМОРФИЗМ В СИСТЕМЕ $Mg_3VPO_7-Ni_3VPO_7$

© 2023 г. М. Н. Смирнова^а, *, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а,
Г. Е. Никифорова^а, А. Д. Япрынцева^а, А. А. Архипенко^а, М. С. Доронина^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 11.02.2023 г.

Принята к публикации 11.02.2023 г.

Образцы $Mg_{3-n}Ni_nVPO_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$), синтезированные твердофазным способом при $980^\circ C$ и охлажденные в инерционно-термическом режиме, исследованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, диффузного отражения и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3VPO_7 с нецентросимметричной гексагональной структурой $\beta-Zn_3VPO_7$. Обнаружена область совместного существования $\alpha-Mg_3VPO_7$ и Ni_3VPO_7 . Анализ спектров диффузного отражения образца $Mg_{1.5}Ni_{1.5}VPO_7$ показал наличие интенсивной полосы поглощения Ni^{2+} в синей области спектра.

Ключевые слова: борофосфаты, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S0044457X2260236X, EDN: UFWYXL

ВВЕДЕНИЕ

Борофосфаты $\alpha-Mg(Zn)_3VPO_7$ (*Imm2*) [1, 2], Cd_3VPO_7 (*Pna2_1*) [3], $\beta-Zn_3VPO_7$ (*P-6*) [1, 4–6] и Ba_3VPO_7 (*P6_3mc*) [7] представляют собой материалы нелинейной оптики и, легированные оксидами редкоземельных элементов, могут использоваться в диодах белого света WLED [8–12]. В настоящее время синтезирован Co_3VPO_7 (*Cm*) [13, 14], используемый в качестве катализатора при электролизе воды, и низкотемпературный антиферромагнетик Co_2SrVPO_7 (*P2_1/c*) [15], получен ограниченный твердый раствор $\beta-Zn_{3(1-x)}Mn_{3x}VPO_7$ ($x = 0.005, 0.05, 0.1$), обладающий характеристиками красного люминофора [16]. Для белых светодиодов WLED оптически активной матрицей для введения люминесцентных катионов может служить структура Mg_3VPO_7 , однако из-за возможности полиморфного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ [1] при охлаждении синтезированные беспримесные кристаллы разрушаются, что приводит к потере оптических характеристик. Возникает необходимость стабилизации Mg_3VPO_7 с помощью допирования. Задача осложняется проблемой получения однофазного борофосфата магния [2]. Получению Mg_3VPO_7 способствует значительный избыток периклаза MgO и препятствует

образование смеси котоит $Mg_3B_2O_6$ –фаррингтонит $Mg_3P_2O_8$ [17, 18].

В настоящей работе исследованы составы $Mg_{3-n}Ni_nVPO_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) квазитройной системы MgO–NiO– VPO_4 (рис. 1). Изучена возможность катионного замещения и получения стабильной фазы борофосфата никеля Ni_3VPO_7 . Для отдельных составов исследованы оптические свойства в УФ-видимом и ИК-диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Mg_{3-n}Ni_nVPO_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) синтезировали твердофазным методом, используя в качестве прекурсоров MgO (х. ч.), H_3VO_3 (х. ч.), $NH_4H_2PO_4$ (х. ч.) и NiO (х. ч.). Рассчитанные количества перемешанных и перетертых реагентов нагревали со скоростью 5 град/мин до $980^\circ C$, отжигали в течение 8 ч и охлаждали в инерционно-термическом режиме.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (CuK_α -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ-70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° [17]. Обработку результатов осуществляли с помощью программного пакета DIFFRAC EVA. Расчет процентного содержания фаз в образцах и кристаллографических параметров отдельных со-

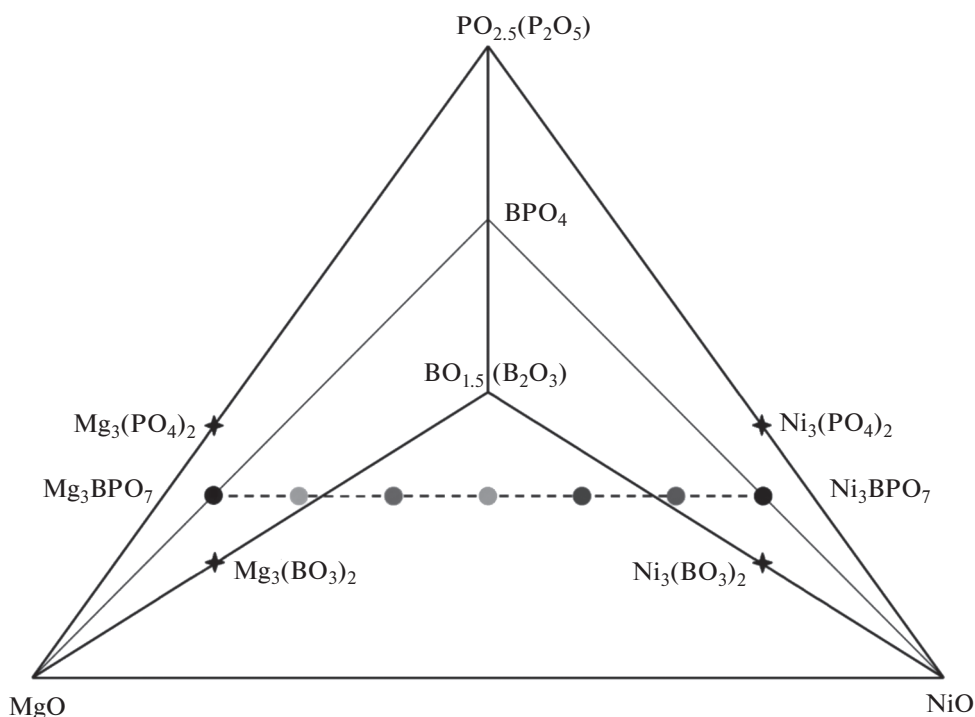


Рис. 1. Исследованные составы в концентрационном тетраэдре $\text{MgO--NiO--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$.

единений проводили методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) с использованием спектрометра Спектроскан Макс-GVM (Россия) контролировали содержание Mg, Ni, P в синтезированных образцах (условия анализа указаны в табл. 1). Содержание элементов устанавливали с помощью метода фундаментальных параметров, заложенного в программном обеспечении “Спектр-Квант”. В табл. 2 представлено сравнение экспериментальных результатов и теоретических значений концентраций основных элементов в образце $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$. На основании полученных данных можно сделать вывод, что в образце $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ сохраняется исходное соотношение Mg : Ni : P. Аналогичные результаты получены для остальных образцов.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} [17].

Спектры диффузного отражения в диапазоне $200\text{--}1000\text{ нм}$ регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов номинальных составов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) приведены на рис. 2. Недопированный Mg_3BPO_7 (рис. 2, кривая 1) содержит ~60 мас. % моноклинной фазы $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ с примесями ортобората $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ и ортофосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Вве-

Таблица 1. Условия анализа методом РФС

Элемент	Тип линии	Кристалл-анализатор	Длина волны, мÅ	Экспозиция, с	Напряжение трубки, кВ	Ток трубки, мА
Mg	K_α	RbAP	9890.25	50	40	3.5
Ni	$K_{\beta 1}$	LiF200	1500.17	6	40	0.5
P	K_α	PEТ	6157.90	19	40	3.5

Таблица 2. Результаты элементного анализа образца $Mg_{1.5}Ni_{1.5}VPO_7$ методом РФС и их сравнение с теоретическими значениями

Элемент	Массовое соотношение, %	
	теоретическое	экспериментальное
Mg	23.45	23.34 ± 1.13
Ni	56.63	57.22 ± 2.76
P	19.92	19.4 ± 1.05
Атомное соотношение Mg : Ni : P		
	теоретическое	экспериментальное
	1.50 : 1.50 : 1.00	1.50 : 1.52 : 0.98

дение никеля способствует увеличению содержания α - Mg_3VPO_7 в образцах до 90 мас. %. При этом наблюдается монотонное уменьшение объема кристаллической решетки α - Mg_3VPO_7 , что может свидетельствовать о частичном встраивании Ni в подрешетку магния, однако процент замещения магния на никель в структуре борофосфата не оценен. Наряду с основной фазой в образцах с $n = 0.5$ и 1.0 образуются NiO и $Mg_3(PO_4)_2$ (рис. 2, кривые 2 и 3). При увеличении содержания никеля появляется примесь небольшого количества бората никеля, а также ограниченного твердого раствора $(Mg_{1-x}Ni_x)_3(PO_4)_2$, изоструктурного фосфату никеля и устойчивого в интервале $0.4 \leq x \leq 0.6$ [19] (рис. 2, кривые 4 и 5). Моноклинный борофосфат магния α - Mg_3VPO_7 остается основной фазой вплоть до состава $Mg_{0.5}Ni_{2.5}VPO_7$, однако начиная с $MgNi_2VPO_7$ наблюдается образование гексагональной фазы Ni_3VPO_7 , изоструктурной β - Zn_3VPO_7 [20] (рис. 2, кривые 5–7). При полной замене магния на никель содержание фазы Ni_3VPO_7 в образце достигает 45 мас. % (рис. 2, кривая 7). Следует отметить, что в данных условиях термообработки борофосфат магния образуется в виде моноклинной фазы, изоструктурной низкотемпературной модификации α - Zn_3VPO_7 . По данным ДТА [2], обратимый переход в высокотемпературную фазу β - Mg_3VPO_7 происходит при температуре около $1200^\circ C$. После замещения магния на никель стабильной оказывается высокотемпературная модификация борофосфата при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Полученный борофосфат никеля Ni_3VPO_7 имеет гексагональную кристаллическую структуру, соответствующую высокотемпературной фазе β - Zn_3VPO_7 . Таким образом, небольшое уменьшение радиуса катиона приводит к снижению температуры фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$ для Ni_3VPO_7 более чем на $1000^\circ C$, в то время как для Mg_3VPO_7 переход в β -фазу не достигается из-за плавления. Кристаллическая структура β - Ni_3VPO_7 была рассчитана по данным рентгеновской дифракции

методом полнопрофильного анализа с использованием данных о строении β - Zn_3VPO_7 [9]. Результаты расчета представлены в табл. 3.

На рис. 3 представлены ИК-спектры $Mg_{3-n}Ni_nVPO_7$ ($n = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$). В ИК-спектре Mg_3VPO_7 присутствуют валентные асимметричные/симметричные колебания В–О при $1230/1050$ cm^{-1} и Р–О при $1050/990$ cm^{-1} , а также деформационные колебания треугольников VO_3 при $790, 750$ и 660 cm^{-1} и тетраэдров PO_4 при 560 и 420 cm^{-1} , что соответствует результатам, полученным в работе [2]. С увеличением содержания никеля наблюдается расщепление отдельных полос, относящихся к колебаниям В–О, а также небольшое их смещение в низкочастотную область. Полосы поглощения при $1360, 1320, 1270$ и 1200 cm^{-1} соответствуют асимметричным, а полосы при 900 cm^{-1} – симметричным валентным колебаниям В–О в треугольниках VO_3 [21]. Деформационным колебаниям VO_3 отвечают пики при $730, 650, 610, 500, 460$ и 420 cm^{-1} [21]. Асимметричные и симметричные валентные колебания Р–О наблюдаются при $1060/1020$ и 980 cm^{-1} , а деформационные колебания в тетраэдре PO_4 – при $630, 570$ и 530 cm^{-1} [22].

Результаты исследования оптических свойств образцов Ni_3VPO_7 и $Mg_{1.5}Ni_{1.5}VPO_7$ в УФ-видимом диапазоне спектра представлены на рис. 4 с помощью функции Кубелки–Мунка [23], которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами. В полученных спектрах наблюдается ряд интенсивных полос, связанных с электронными переходами с

Таблица 3. Параметры кристаллической ячейки β - Ni_3VPO_7 (пр. гр. $P6$)

Параметр	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$
β - Ni_3VPO_7	8.4108(9)	12.413(1)	760.5(2)	5.5	7.2

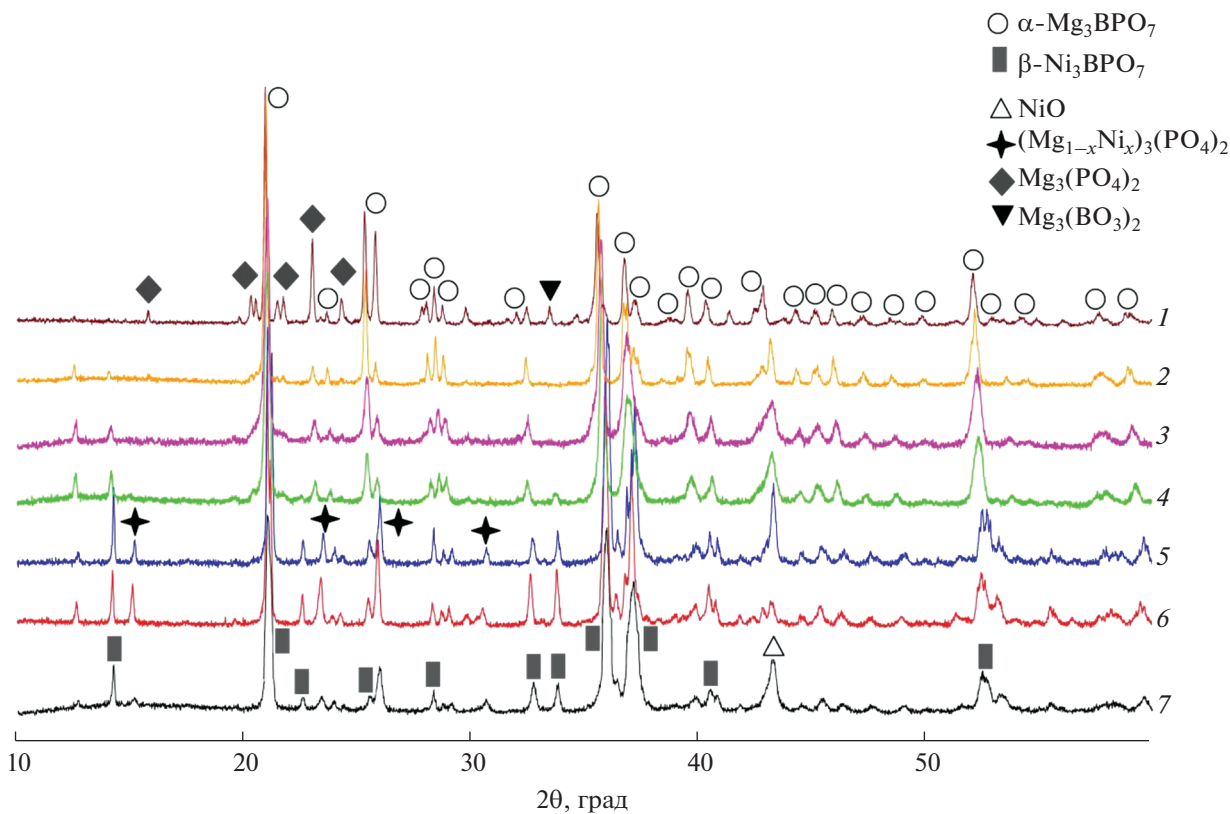


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6), 3.0 (7).

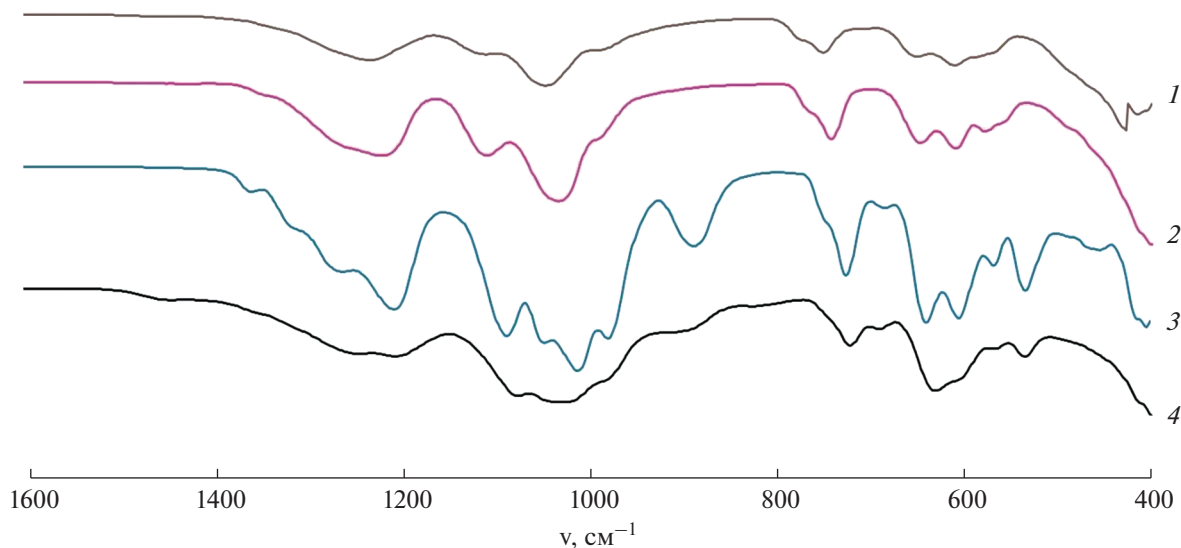


Рис. 3. ИК-спектры $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0.0$ (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4).

участием Ni^{2+} . Полосу с максимумом при 300 нм можно отнести к полосе переноса заряда Ni(II)–O [24]. Широкие полосы при 360–500 и 600–980 нм

относятся к полосам собственного поглощения Ni^{2+} и имеют множество компонентов, что говорит о низкой симметрии окружения Ni^{2+} и наличии

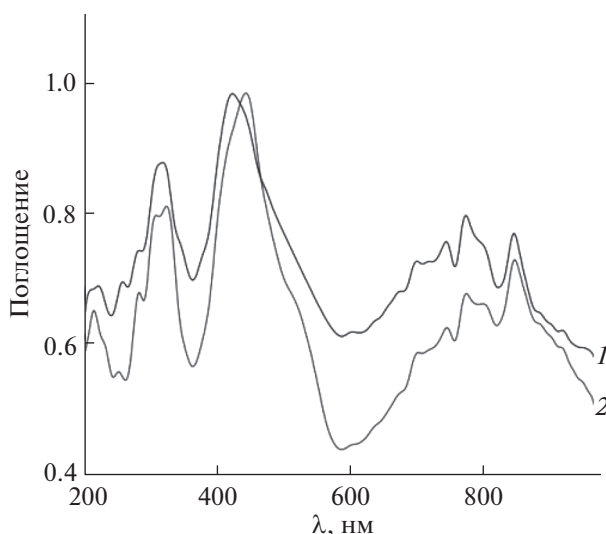


Рис. 4. Спектры образцов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{VO}_7$: $n = 3$ (1) и 1.5 (2) в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазоне.

у него разных кристаллографических позиций [24]. Полученные полосы нельзя с уверенностью отнести ни к симметричному октаэдрическому, ни к тетраэдрическому окружению [25].

Результаты хорошо согласуются с наличием в структурах $\alpha\text{-Mg}_3\text{VO}_7$ и Ni_3VO_7 кислородных полиэдров с КЧ = 4 и 5, отличающихся от симметричных октаэдрических и тетраэдрических полиэдров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{VO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) исследованы методом рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3VO_7 со структурой $\beta\text{-Zn}_3\text{VO}_7$. При изменении состава от Mg_3VO_7 к Ni_3VO_7 наблюдается область ограниченных твердых растворов, изоструктурных моноклинному $\alpha\text{-Zn}_3\text{VO}_7$ и гексагональному $\beta\text{-Zn}_3\text{VO}_7$. Анализ спектров диффузного отражения образца $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_7$ показал наличие интенсивных полос поглощения Ni^{2+} в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liebertz J., Stähr S. // Z. Kristallogr. 1982. V. 160. P. 135.
2. Gözel G., Baykal A., Kizilyalli M. et al. // Ceram Soc. 1998. V. 18. № 14. P. 2241. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00152-6)
3. Li H.-R., Cao S.-K., Zhuang N.-F. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2014. V. 33. № 2. P. 209. <http://manu30.magtech.com.cn/jghx/EN/Y2014/V33/I2/209>
4. Wang G., Wu Y., Fu P. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 2044. <https://doi.org/10.1021/cm010617v>
5. Wu Y., Wang G., Fu P. et al. // J. Synthetic Cryst. 2000. V. 29. № 2. P. 130. <http://rgjtxb.jtxb.cn/EN/Y2000/V29/I2/130>
6. Wu Y., Wang G., Fu P. et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. № 1–4. P. 205. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01121-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01121-6)
7. Ma H.W., Liang J.K., Wu L. et al. // J. Solid. State Chem. 2004. V. 177. № 10. P. 3454. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.12.027>
8. Aziz S.M., Umar R., Yusoff N.B.M. et al. // Malaysian J. Fundam. Appl. Sci. 2020. V. 16. № 4. P. 524. <https://doi.org/10.11113/MJFAS.V16N5.1941>
9. Zhang J., Han B., Li P. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. № 8. P. 3498. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2045-5>
10. Zhang F., Zhang T., Li G., Zhang W. // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.178>
11. Cao X., Liu W., Liu S. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 665. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.052>

12. Zhang J., Zhang X., Chen C. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 8. P. 6543.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8636-9>
13. Yilmaz A., Bu X., Kizilyalli M. et al. // J. Solid State Chem. 2001. V. 156. № 2. P. 281.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8963>
14. Ülker E., Akbari S.S., Karadas F. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 288. P. 126390.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126390>
15. Gou W., He Z., Yang M. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 5. P. 2492.
<https://doi.org/10.1021/ic3023979>
16. Han B., Li P., Zhang J. et al. // Opt. Mater. 2015. V. 42. P. 476.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.044>
17. Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Nipan G.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1823.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600824>
18. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 506. С. 43.
<https://doi.org/10.31857/S2686953522600167>
19. Nord A.G., Stefanidis T. // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 10. P. 10.
<https://doi.org/10.1007/BF01204320>
20. Zhang E., Zhao S., Zhang J. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Structure Reports Online. 2011. V. 67. № 1. P. i3.
<https://doi.org/10.1107/S1600536810051871>
21. Morkan A., Gul E., Morkan I. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 6. P. 1584.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13024>
22. Manajan R., Prakash R. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 246. P. 122826.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122826>
23. Kubelka P., Munk F.A. // Z. Technol. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
24. Tena M.A., Mendoza R., Garcia J.R. et al. // Results Phys. 2017. V. 7. P. 1095.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.021>
25. Sakurai T., Ishigame M., Arashi H. // J. Chem. Phys. 1969. V. 70. P. 3241.
<https://doi.org/10.1063/1.1671546>