

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФАТ-ФОСФАТА СВИНЦА-МАГНИЯ

© 2022 г. В. И. Петьков^{а,*}, А. И. Боков^а, Е. А. Асабина^а, Е. Ю. Боровикова^б

^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

^б Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: petkov@inbox.ru

Поступило в редакцию 30 апреля 2022 г.

После доработки 31 мая 2022 г.

Принято к печати 2 июня 2022 г.

Разработан синтез однофазных сульфат-фосфатов, в котором потери серы предотвращаются ее связыванием в сульфат с высокой температурой разложения. Термически устойчивый сульфат-фосфат $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$ изучен с использованием методов рентгенографии, ИК спектроскопии, ДТА и электронно-зондового микроанализа. По результатам исследования методом Ритвельда, соединение $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$ принадлежит к структурному типу эвлитина (пространственная группа $\bar{I}43d$). При изменении температуры его кристаллы расширяются изотропно, не претерпевая полиморфных переходов.

Ключевые слова: свинец, магний, сульфат-фосфат, структура эвлитина, фазообразование, тепловое расширение

DOI: 10.31857/S0044460X22110178, EDN: LQDJOG

Поиск устойчивых к растворению сульфат-фосфатов со структурой природных минералов, обладающих высокими температурами плавления и разложения, низким тепловым расширением, востребован в связи с перспективой их использования в регенеративной медицине, светодиодной технике, в микроволновых установках [1–6].

В структурном типе минерала эвлитина $Bi_4(SiO_4)_3$ (пространственная группа $\bar{I}43d$, a 10.300 Å, Z 4) кристаллизуются сульфаты, фосфаты, ванадаты, силикаты и германаты с общей формулой $M_4(TO_4)_3$, где M – металл(ы) в степени окисления от +1 до +4, T – элементы, образующие тетраэдрические анионы [7–10]. Основа структуры – нейтральный каркас, образованный из связанных ребрами металл-кислородных октаэдров, между которыми находятся тетраэдры, присоединенные к октаэдрам вершинами. Среди фосфатов со структурой эвлитина наиболее распространены соли $M^I M^{II} Bi_2(PO_4)_3$ и $M_3^{II} M^{III}(PO_4)_3$ ($M^I = Na, K,$

$Rb, Ag; M^{II} = Cd, Ca, Sr, Ba, Pb; M^{III} = Bi, Ln, Y, In, Sc$) [11–13], а также $M_7^{II} M^{IV}(PO_4)_6$ ($M^{II} = Pb, Sr, Ba; M^{IV} = Th, U, Sn, Zr, Hf$) [14, 15]. Один из вариантов их использования – получение материалов, способных выдерживать резкие изменения тепловых нагрузок [16]. Имея кубическую симметрию, материалы со структурой эвлитина при повышении температуры равномерно расширяются по всем направлениям.

Значительные различия в температурах получения фосфатов ($>800^\circ C$) и в термической устойчивости многих сульфатов ($<750^\circ C$) приводят к сложностям синтеза смешанных сульфат-фосфатов. Проблема заключается в частичной потере серы в виде SO_3 и в нарушении стехиометрии образца. Для получения термически устойчивых сульфат-фосфатов необходимо исключить формирование промежуточных нестойких соединений серы и установить температурный интервал, внутри которого элиминирование серы маловеро-

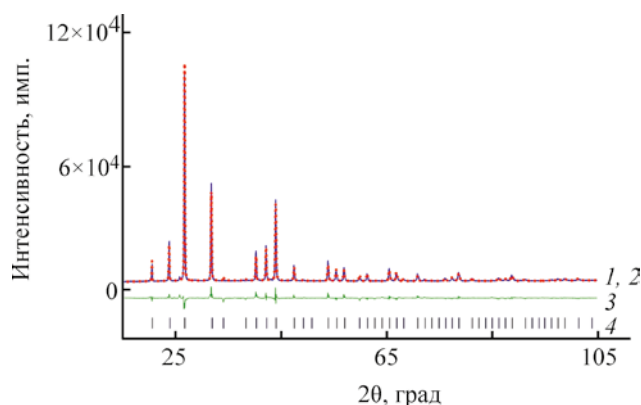


Рис. 1. Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) рентгенограммы и штрих-диаграмма (4) сульфат-фосфата $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$.

ятно. Прогнозирование допустимого температурного интервала возможно на основе литературных данных о температурной устойчивости простых сульфатов-интермедиатов, так как максимальная температура фазообразования связана с минимальной температурой разложения сульфата. Для снижения температуры синтеза важно подобрать оптимальные исходные реагенты. При получении сульфат-фосфатов с элементами, склонными к образованию нестойких сульфатов, серу можно удерживать введением в состав соединения одного или нескольких конкурирующих катионов, способных образовать термостойкие сульфаты.

Таблица 1. Условия РСА и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$

Параметр	Значение
Пространственная группа, Z	$I\bar{4}3d$
a , Å	10.3755(5)
V , Å ³	1116.94(9)
$\rho_{\text{рентг.}}$, г/см ³	4.975(3)
Интервал углов 2θ , град	15.00–115.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражение	152
Число уточняемых параметров	28
Факторы достоверности:	
R_{wp} , %	5.56
R_p , %	3.41
S	5.1904

Нами исследованы синтез, фазообразование, структура и тепловое расширение сульфат-фосфата $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ **1**. При получении соединения **1** наименее устойчивый интермедиат – сульфат MgSO_4 определяет границу синтеза около 1130°C. По данным ДТА и РФА, образец соединения **1** начинает кристаллизоваться в структуре эвлитина при 600°C (экзоэффект), однофазное соединение образуется при 700°C, а при 900°C (эндоэффект) происходит конгруэнтное плавление образца.

По данным электронной микроскопии, размеры зерен сульфат-фосфата колеблются от 1 до 5 мкм. Микронзондовый анализ показал однородность зерен, химический состав отвечал формуле $\text{Pb}_{1.98(2)}\text{Mg}_{2.02(4)}\text{P}_{2.03(3)}\text{S}_{0.98(2)}\text{O}_{12}$. ИК спектр соединения по положению и по форме полос поглощения типичен для ортофосфатов со структурой эвлитина, пространственная группа $I\bar{4}3d$ [17]. Так как разница в степенях окисления и атомных массах фосфора и серы небольшая, величины межатомных расстояний P–O и S–O при одинаковых координационных числах близки, то области частот колебаний этих связей в значительной степени перекрываются. В ИК спектре в области валентных асимметричных колебаний тетраэдрических фосфатного и сульфатного ионов наблюдаются две узкие полосы (1037 и 1081 см⁻¹), расщепленный максимум (989, 978 см⁻¹) и широкое плечо (~1120 см⁻¹). Анализ предсказывает 3 полосы в этой области, увеличение числа максимумов может быть связано с изоморфным замещением атомов фосфора на атомы серы в трети тетраэдрических позиций структуры. В области деформационных асимметричных колебаний иона $(\text{P,S})\text{O}_4$ наблюдаются полосы при 648, 621, 587, 575, 553 см⁻¹.

Структуру образца соединения **1** уточняли при комнатной температуре методом Ритвельда (рис. 1). Экспериментальная и вычисленная рентгенограммы фосфата согласуются. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 1, координаты и изотропные тепловые параметры (B) атомов – в табл. 2.

При уточнении полагали, что катионы Pb^{2+} и Mg^{2+} совместно заселяют октаэдрически координированную атомами кислорода позицию 16c с большой изоморфной емкостью. Атомы серы и

Таблица 2. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре сульфат-фосфата $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
Pb	16c	0.07278(8)	0.07278(8)	0.07278(8)	1.22(4)	0.5
Mg	16c	0.07278(8)	0.07278(8)	0.07278(8)	1.22(4)	0.5
P	12a	0.375	0	0.25	1.22(4)	0.6667
S	12a	0.375	0	0.25	1.22(4)	0.3333
O	48e	0.1730(5)	0.2736(5)	0.0923(5)	1.22(4)	1.0

Таблица 3. Длины связей в сульфат-фосфате $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$

Связь	$d, \text{Å}$
(Pb,Mg)–O ($\times 3$)	2.3375(5)
(Pb,Mg)–O ($\times 3$)	2.8972(5)
(P,S)–O ($\times 4$)	1.6316(5)

фосфора заселяют тетраэдрически координированную позицию 12a. Атомы кислорода занимают единственную позицию 48e. Рассчитанные длины связей характерны для фосфатов со структурой эвлитина (табл. 3).

Нейтральный каркас структуры соединения **1** (рис. 2) образован сочленением искаженных координационных полиэдров $(\text{Pb,Mg})\text{O}_6$, образующих волнистые цепи и соединенных между собой ребрами. Длины связей катион–кислород (2.338–2.897 Å) в октаэдрах смешанного типа неравноценны. Из-за высокой температуры синтеза соединения **1** возникает неупорядоченное распределение катионов свинца и магния по позициям октаэдра. Тетраэдры анионов $(\text{P,S})\text{O}_4$ присоединяются к октаэдрам катионов вершинами, при этом каждый тетраэдр связан с четырьмя октаэдрами.

Тепловое расширение – важная в практическом отношении характеристика материалов [18]. Оно влияет на средние расстояния между узлами кристаллической решетки, благодаря чему межатомные расстояния в условиях переменной температуры изменяются, изменяется объем кристалла [19]. Методом терморентгенографии в интервале температур от -100 до 200°C определен параметр элементарной ячейки a , ее объем V и коэффициент теплового расширения сульфат-фосфата **1**. Установлена линейная температурная зависимость

параметра кубической ячейки a соединения **1** от температуры. Кристалл с кубической симметрией при повышении температуры равномерно расширяется по всем направлениям, что не вызывает сдвиговых деформаций и сводит к минимуму возможность его растрескивания. Коэффициент теплового расширения соединения **1** не зависит ни

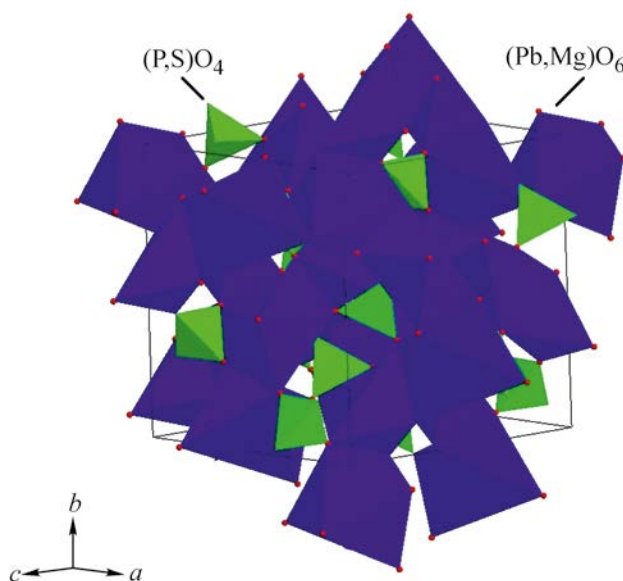


Рис. 2. Фрагмент структуры $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$.

от температуры, ни от направления расширения: $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = 11.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что согласуется с полученными ранее данными [20, 21]. Поскольку сульфат-фосфат **1** со структурой эвлитина расширяется изотропно, коэффициент объемного теплового расширения (α_V) равен утроенному коэффициенту линейного теплового расширения.

Таким образом, на примере синтеза термически устойчивого сульфат-фосфата $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ показана возможность предотвращения потери серы в процессе фазообразования за счет ее связывания в серосодержащее соединение с высокой температурой разложения. Полученные нами характеристики и известные данные [15, 22] свидетельствуют, что кристаллические материалы со структурой минерала эвлитина обладают повышенной устойчивостью к изменению химического состава, а также химической, термической и радиационной устойчивостью, что делает их пригодными для иммобилизации и хранения сложных по составу отходов ядерных технологий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллический сульфат-фосфат $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ получен методом совместного осаждения солей из водного раствора с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации ХЧ: MgO , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Оксид магния предварительно растворяли в азотной кислоте, соль свинца – в дистиллированной воде. Растворы реагентов смешивали в стехиометрических количествах. Осадок сушили при $90\text{--}130^\circ\text{C}$ и подвергали ступенчатой термообработке на воздухе при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ по 20 ч на каждой стадии. После каждого этапа изотермического обжига образец диспергировали и проводили рентгенофазовый анализ. Синтезированный образец $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ представлял собой белый порошок.

Высушенный при 130°C продукт реакции подвергали ДТА в атмосфере аргона с использованием термоанализатора Labsys TG-DTA/DSC в интервале температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$, скорости нагрева и охлаждения – 10 град/мин.

Рентгенографическую съемку образца соединения **1** выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (фильтрованное CuK_α -излучение, λ

1.54178 \AA) в диапазоне углов 2θ $10\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Индексирование дифрактограммы проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных для описанных в литературе соединений. Дифрактограмму образца записывали в интервале углов 2θ $10^\circ\text{--}110^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и с экспозицией в точке 16 с. Обработку дифрактограммы и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [23] с использованием программы RIETAN-97 [24]. Профили пиков аппроксимировали согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [25]). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры использовали $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ (пространственная группа $I43d$).

Тепловое расширение исследовали на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar ТТК 450 с дискретным режимом изменения температуры в интервале от -100 до 200°C с шагом $50\text{--}75^\circ\text{C}$. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD. При каждой выбранной температуре интервал углов дифракции 2θ $10\text{--}56^\circ$.

Химический состав и однородность полученных фосфатов контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium). Погрешность при определении элементного состава образца не более 2 ат%. ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне волновых чисел $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петьков Владимир Ильич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4106-2534>

Асабина Елена Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4992-8956>

Боровикова Елена Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9003-3695>

Боков Артем Игоревич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8172-549X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронова Т.В. // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 5. С. 467; Safronova T.V. // Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N. 5. P. 443. doi 10.31857/S0002337X21050067
2. Alamo J., Roy R. // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 51. N 2. P. 270. doi 10.1016/0022-4596(84)90343-8
3. Folkerts H.F., Zuidema J., Blasse G. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 249. N 1–2. P. 59. doi 10.1016/0009-2614(95)01363-6
4. Канунов А.Е., Асабина Е.А., Орлова А.И. // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 1. С. 20; Канунов А.Е., Асабина Е.А., Орлова А.И. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N. 1. P. 18. doi 10.1134/S1070363216010047
5. Петьков В.И., Дмитриенко А.С., Суханов М.В., Ковальский А.Н., Боровикова Е.Ю. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 5. С. 654; Pet'kov V.I., Dmitrienko A.S., Sukhanov M.V., Koval'skii A.M., Borovikova E.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 5. P. 623. doi 10.1134/S0036023616050168
6. Сафронова Т.В., Ахмедов М.М., Шаталова Т.Б., Тихонова С.А., Казакова Г.К. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 8. С. 940; Safronova T.V., Akhmedov M.M., Shatalova T.B., Tikhonova S.A., Kazakova G.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 8. P. 1057. doi 10.1134/S0036023621080246
7. Segal D.J., Santoro R.P., Newham R.E. // Z. Kristallogr. 1966. Vol. 123. N 1–6. P. 73. doi 10.1524/zkri.1966.123.16.73
8. McCarthy G.J. Krabbenhoft, Garvey R.G., Roob C. In: The Rare Earths in Modern Science and Technology / Eds G.J. McCarthy, H.B. Silber, J.J. Rhyne, F.M. Kalina. Boston: Springer, 1982. P. 339. doi 10.1007/978-1-4613-3406-4_69
9. Shpanchenko R.V., Panin R.V., Hadermann J., Bougerol C., Takayama-Murotachid E., Antipov E.V. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. N 12. P. 3715. doi 10.1016/j.jssc.2005.09.045
10. Bordun O.M., Kukharskii I.I. // J. Appl. Spectrosc. 2003. Vol. 70. N 2. P. 303. doi 10.1023/A:1023837822910
11. Perret R., Damak M. // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 108. N 1. P. 23. doi 10.1016/0022-5088(85)90428-X
12. Barbier J. // J. Solid State Chem. 1992. Vol. 101. N 2. P. 249. doi 10.1016/0022-4596(92)90181-T
13. Blasse G. // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. N 1. P. 27. doi 10.1016/0022-4596(70)90028-9
14. Perret R., Pinson S., Damak M. // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 116. N 2. P. L5. doi 10.1016/0022-5088(86)90674-0
15. Vats B.G., Phatak R., Krishnan K., Keskar M., Sali S.K., Kannan S. // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 690. P. 561. doi 10.1016/j.jallcom.2016.08.122
16. Pet'kov V.I., Shipilov A.S., Dmitrienko A.S., Alekseev A.A. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. Vol. 57. P. 236. doi 10.1016/j.jiec.2017.08.029
17. Петьков В.И., Боков А.И., Асабина Е.А., Боровикова Е.Ю. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 6. С. 707; Pet'kov V.I., Bokov A.I., Asabina E.A., Borovikova E.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 6. P. 1354. doi 10.1134/S0036023621060152
18. Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. СПб: СПбГУ, 2011. Ч. 1.
19. Drebuschak V.A. // J. Therm. Anal. Cal. 2020. Vol. 142. N 2. P. 1097. doi 10.1007/s10973-020-09370-y
20. Pet'kov V.I., Dmitrienko A.S., Bokov A.I. // J. Therm. Anal. Cal. 2018. Vol. 133. N 1. P. 199. doi 10.1007/s10973-017-6676-7
21. Петьков В.И., Боков А.И., Асабина Е.А., Лелет М.И., Ковальский А.М. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 11. С. 1166; Pet'kov V.I., Bokov A.I., Asabina E.A., Lelet M.I., Koval'skii A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 11. P. 1354. doi 10.1134/S0036023619110159
22. Sugantha M., Kumar N.R.S., Varadaraju U.V. // Waste Manag. 1998. V. 18. N 4. P. 275. doi 10.1016/S0956-053X(98)00026-9
23. Rietveld H.M. // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22. N 1. P. 151. doi 10.1107/S0365110X67000234
24. Kim Y.I., Izumi F. // J. Ceram. Soc. Japan. 1994. Vol. 102. P. 401. doi 10.2109/jcersj.102.401
25. Izumi F. // The Rietveld Method / Ed. R.A. Young. New York: Oxford University Press, 1993. Ch. 13.

Synthesis, Structure and Thermal Behavior of Plumbum-Magnesium Phosphate-Sulfate

V. I. Pet'kov^{a,*}, A. I. Bokov^a, E. A. Asabina^a, and E. Y. Borovikova^b

^a Lobachevsky National Research State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^b Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: petkov@inbox.ru

Received April 30, 2022; revised May 31, 2022; accepted June 2, 2022

An approach has been developed for the synthesis of single-phase sulfate-phosphates using the example of $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$, in the preparation of which sulfur losses are prevented by its binding into an intermediate sulfur-containing precursor with a high decomposition temperature. The synthesized thermally stable sulfate phosphate $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ was studied using X-ray diffraction, IR spectroscopy, DTA, and electron probe microanalysis. Structural study of $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ by the Rietveld method showed that sulfate phosphate belongs to the eulithine structural type (space group $I43d$). As the temperature changes, sulfate-phosphate expands isotropically without undergoing polymorphic transitions.

Keywords: plumbum, magnesium, phosphate-sulfate, eulithine structure, phase formation, thermal expansion