

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК [546.185+546.226]+536.413

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕПЛОВОЕ
РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТ-СУЛЬФАТА НАТРИЯ-БАРИЯ-ЦИРКОНИЯ

© 2019 г. В. И. Петьков¹*, А. И. Боков¹, Е. А. Асабина¹, М. И. Лелет¹, А. М. Ковальский²

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

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

*E-mail: petkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Протестирован подход к синтезу фосфат-сульфатов на примере $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, позволяющий предотвратить элиминирование серы в процессе его получения. С использованием РФА и ДТА-ТГ изучено фазообразование и термическая стабильность фосфат-сульфата. Методом Ритвелда уточнена структура $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ (пр. гр. $I43d$, $a = 10.5449(3) \text{ \AA}$, $V = 1172.54(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$), родственная минералу эвлитину. Структура образована волнистыми цепями $(\text{Na}, \text{Ba}, \text{Zr})\text{O}_6$ -октаэдров, соединенных ребрами, и $(\text{P}, \text{S})\text{O}_4$ -тетраэдров, связанных с октаэдрами через вершины. Методом терморентгенографии установлено, что фосфат-сульфат является сильно расширяющимся материалом ($\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = 13.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

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

DOI: 10.1134/S0044457X19110151

ВВЕДЕНИЕ

Среди представителей структурного типа эвлитина $\text{Vi}_4(\text{SiO}_4)_3$ охарактеризованы двойные висмут-содержащие силикаты, германаты, фосфаты и ванадаты [1–6]. Прототип семейства обладает кубической сингонией (пр. гр. $I43d$, $a = 10.300 \text{ \AA}$, $Z = 4$) [7]. Его структура построена сочленением сильно искаженных ViO_6 -октаэдров, образующих волнистые цепи за счет соединения по ребрам, и SiO_4 -тетраэдров, соединяющихся с октаэдрами через вершины.

Эвлитин и его структурные аналоги нашли технологическое приложение в качестве материалов со специальными свойствами: диэлектрическими, термолюминесцентными, фотокаталитическими, магнитными и магнитно-оптическими [8–11]. Этот класс веществ может быть расширен за счет получения смешанных фосфатов, в частности фосфат-сульфатов, с улучшенными по сравнению с моноанионными фосфатами свойствами.

Известно, что температуры синтеза фосфатов весьма высоки ($>800^\circ\text{C}$), в то время как многие сульфаты являются термически неустойчивыми ($>750^\circ\text{C}$). Значительная разность в температурах получения фосфатов и термической устойчивости сульфатов приводит к сложности синтеза фосфат-сульфатов из-за частичного элиминирования серы в виде SO_3 в процессе их получения. Поэтому важен кристаллохимический прогноз состава фосфат-сульфатов, исключающий формирование промежу-

точных нестойких соединений серы в процессе синтеза, и обоснование допустимого температурного интервала, внутри которого синтез идет без потерь серы. Для прогнозирования состава новых фаз эффективно использовать кристаллохимическую формулу структурного типа с учетом возможных изо- и гетеровалентных замещений ионов. Также важен выбор исходных реагентов, способствующих снижению температуры синтеза. Обоснование допустимого температурного интервала основано на литературных данных по температурной устойчивости простых сульфатов, которые могут образоваться в процессе синтеза. Минимальную температуру разложения простого сульфата, который может сформироваться в процессе синтеза, считаем максимальной теоретической температурой получения фосфат-сульфата. В том случае, если в реакционной смеси присутствует компонент, склонный к образованию нестойкого простого сульфата, серу в целевом продукте можно зафиксировать за счет конкурирующего влияния катионов, образующих термостойкие простые сульфаты. Для количественной оценки содержания серы в образце и ее потерь можно использовать метод изотермического поэтапного нагревания с последующим электронно-зондовым микроанализом.

Цель работы – показать эффективность разработанного подхода к получению фосфат-сульфатов на примере направленного синтеза термически устойчивого $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

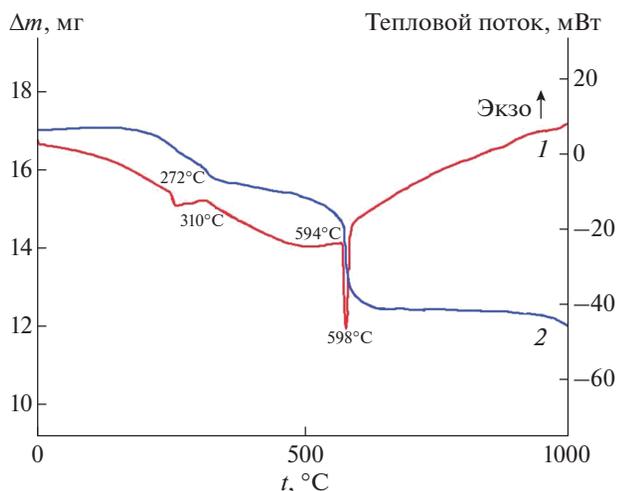


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) реакционной смеси состава $\text{NaBa}_6\text{ZrP}_5\text{SO}_{24}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфат-сульфат $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ получали золь-гель методом с последующей термообработкой. Исходными реагентами для синтеза служили реактивы марки “х. ч.”: NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 и H_2SO_4 . Для получения $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ стехиометрические количества водных растворов солей металлов сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем добавляли растворы серной и фосфорной кислот, взятые в соответствии со стехиометрией фосфат-сульфата. Реакционную смесь высушивали при $90\text{--}130^\circ\text{C}$ и подвергали термообработке на воздухе при $600\text{--}750^\circ\text{C}$ не менее 24 ч на каждой стадии. Стадии нагревания чередовали с диспергированием для обеспечения гомогенизации смеси. Для более полного протекания реакции порошок прессовали в диски. Рентгенофазовый анализ образца проводили после каждой стадии обжига. Максимальная температура синтеза составляла 850°C . Полученный образец представлял собой поликристаллический порошок белого цвета.

Контроль химического состава и однородности образца осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F с термополевым пушкой (катод Шоттки). Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором. Погрешность при определении элементного состава образца составляла не более 2 ат. %.

Рентгенографическую съемку образца выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$), оснащенном температурной приставкой Anton Paar ТТК 450. Индексирование дифрактограмм проводили методом структурной аналогии с ис-

пользованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. Дифрактограмму образца $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ для структурных исследований записывали в интервале углов 2θ $10^\circ\text{--}110^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и экспозицией в точке 16 с. Обработку дифрактограммы и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [12] с использованием программы RIETAN-97 [13]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [14]). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры фосфат-сульфата использовали координаты атомов $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ [15].

Исследование теплового расширения $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ проводили на том же дифрактометре с использованием температурной приставки с дискретным изменением температуры в интервале от -120 до 200°C с шагом $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Образец охлаждали контролируемым потоком жидкого азота. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD. При каждой выбранной температуре интервал углов дифракции $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$, в качестве внешнего стандарта использовали Si. Для построения трехмерной фигуры теплового расширения $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ использовали программное обеспечение Maplesoft [16].

Совмещенный анализ ТГ-ДТА геля со стехиометрией фосфат-сульфата натрия-бария-цирка, подвергнутого предварительной термообработке при 200°C , проводили с помощью синхронного термоанализатора DTG-60H фирмы Shimadzu в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания 10 град/мин.

Функциональный состав образца подтвержден ИК-спектроскопическим исследованием. ИК-спектр поглощения был записан на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне волновых чисел $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наименее устойчивым промежуточным сульфатом при синтезе $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ является $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ ($t_{\text{разл}} < 700^\circ\text{C}$), что предполагает температуру синтеза соединения $\sim 700^\circ\text{C}$. Однако направленный выбор стехиометрии вещества позволяет повысить температуру синтеза за счет образования в процессе его получения термостойкого BaSO_4 ($t_{\text{пл}} = 1580^\circ\text{C}$) и высокой концентрации катионов бария в фосфат-сульфате, что предотвращает потерю легколетучего компонента. Однофазный $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ получен при 850°C . По данным РФА, образец кристаллизуется в структурном типе эвлитина (пр. гр. $I\bar{4}3d$).

Процессы, предшествующие образованию целевой фазы $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, изучали методом совмещенного анализа ТГ-ДТА (рис. 1). На кри-

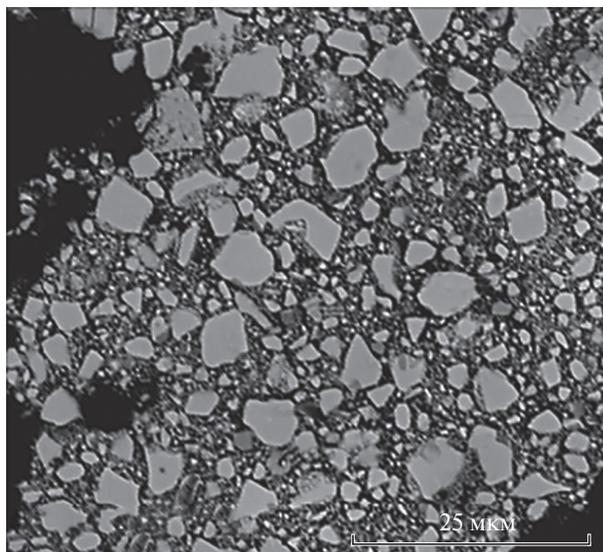
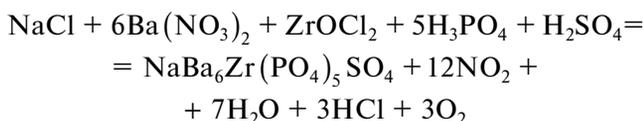


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок сульфат-фосфата $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

вой ТГ можно выделить несколько ступеней потери массы. В интервале температур от 200 до 350°C наблюдается потеря массы, которой соответствует эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом при 310°C. Эта температурная область отвечает разложению исходных реагентов и образованию гидрофосфата циркония. В интервале 550–630°C потеря массы связана с твердофазной реакцией образования целевого продукта, ей соответствует эндотермический эффект с минимумом при 598°C. Целевая реакция



сопровождается выделением диоксида азота, хлороводорода и воды. Эти данные согласуются с результатами РФА по температурам образования и разложения химических соединений в твердой фазе.

Результаты электронной микроскопии и микронного анализа показали, что образец был гомогенным и представлял собой зерна различной формы. Изображение структуры образца позволяет сделать вывод, что размеры зерен колеблются от 1 до 6 мкм (рис. 2). Его состав отвечает формуле $\text{Na}_{0,98(2)}\text{Ba}_{5,80(6)}\text{Zr}_{0,98(2)}\text{P}_{5,12(10)}\text{S}_{0,98(2)}\text{O}_{12}$ и соответствует теоретическому в пределах погрешности метода.

ИК-спектр синтезированного соединения (рис. 3) по положению и форме полос поглощения типичен для ортофосфатов, кристаллизующихся в структурном типе эвлитина с пр. гр. $I\bar{4}3d$. Поскольку разница в степенях окисления и атомных массах фосфора и серы небольшая, а величины межатомных расстояний P–O и S–O при одинаковых КЧ близки, значения частоты колебаний этих связей и положение полос в спектре фосфат-сульфата совпадают. Полосы поглощения в обла-

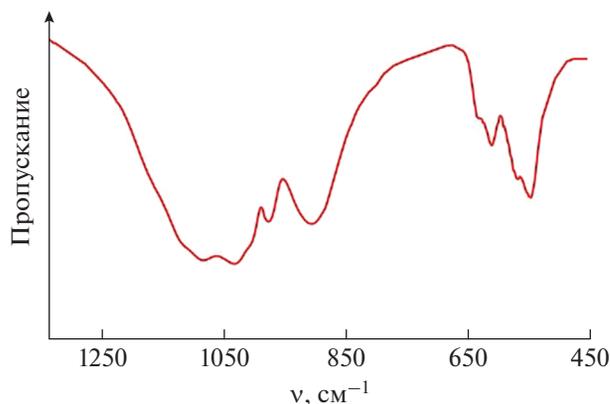


Рис. 3. ИК-спектр $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, кристаллизующегося в структурном типе минерала эвлитина.

сти волновых чисел от 850 до 1200 cm^{-1} отнесены к валентным асимметричным (ν_{as}) колебаниям тетраэдрических (фосфатного и сульфатного) ионов. Полосы в области 500–660 cm^{-1} соответствуют деформационным асимметричным (δ_{as}) колебаниям иона $(\text{P,S})\text{O}_4$.

Кристаллическая структура $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ уточнена методом Ритвельда. На рис. 4 представлены его экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная дифрактограммы. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной дифрактограмм фосфат-сульфата. В качестве исходной модели для уточнения структуры $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ использованы координаты атомов $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ [15]. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 1. Результаты уточнения показали, что катионы Na^+ , Ba^{2+} и Zr^{4+} заселяют октаэдрически координированные атомами кислорода по-

Таблица 1. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$

Характеристика	$\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$
Пр. гр., Z	$I\bar{4}3d$, 4
a , Å	10.5449(3)
V , Å ³	1172.54(5)
$\rho_{\text{рентг}}$, г/см ³	4.274(4)
Интервал углов 2θ , град	15.00–115.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов (отражение)	85
Число уточняемых параметров	25
Факторы достоверности:	
R_{wp} , %	4.92
R_p , %	3.21
S	2.96

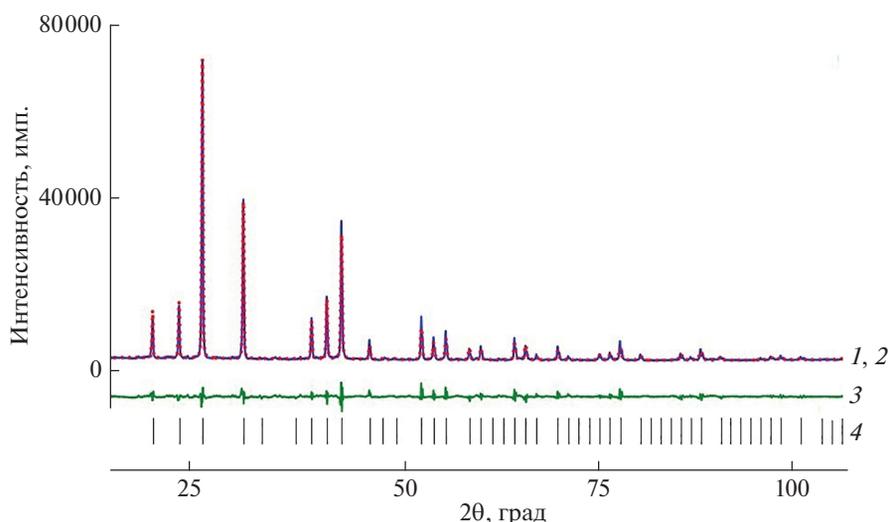


Рис. 4. Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих- (4) дифрактограммы сульфат-фосфата $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

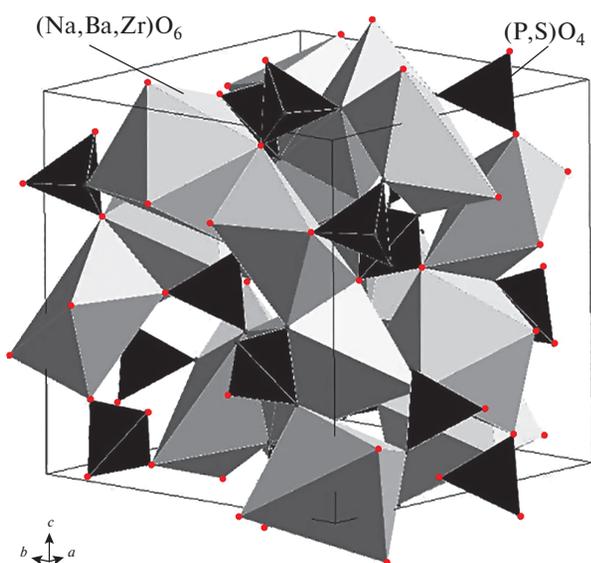


Рис. 5. Фрагмент структуры $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

зиции 16с. Атомы фосфора и серы заселяют тетраэдрические позиции 12а. Координаты атомов, их тепловые параметры в изотропном приближении и заселенности базисных атомов представлены в табл. 2.

Фрагмент структуры $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ приведен на рис. 5. Его смешанный каркас формируют искаженные $(\text{Na, Ba, Zr})\text{O}_6$ -октаэдры, образующие волнистые цепи за счет соединения по ребрам между собой, и $(\text{P, S})\text{O}_4$ -тетраэдры, соединяющиеся с октаэдрами через вершины. Рассчитанные длины связей в координационных многогранниках фосфат-сульфата согласуются с соответствующими значениями, полученными для других соединений аналогичного строения [5, 11, 17]. Межатомные расстояния в октаэдрах $(\text{Na, Ba, Zr})\text{O}_6$: три связи $(\text{Na, Ba, Zr})-\text{O}$ по 2.585 Å, три другие равноценные связи по 2.699 Å. Расстояния $(\text{P, S})-\text{O}$ в тетраэдрах $(\text{P, S})\text{O}_4$ составляют 1.475 Å.

Термическое поведение синтезированного $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ в интервале от -120 до 200°C изучено методом терморентгенографии [18]: определены параметры элементарной ячейки a и V при изменении температуры и коэффициенты теплового расширения соединения. Параметр a кубической ячейки $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ с ростом температуры T линейно увеличивается: a (Å) = $10.379 + 1 \times 10^{-5}T$. Увеличение параметра a с ростом температуры является следствием разворота октаэдров и тетраэдров в структуре. Имея ку-

Таблица 2. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре сульфат-фосфата $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
Na	16с	0.0625(1)	0.0625(1)	0.0625(1)	2.23(6)	0.125
Ba	16с	0.0625(1)	0.0625(1)	0.0625(1)	2.23(6)	0.750
Zr	16с	0.0625(1)	0.0625(1)	0.0625(1)	2.23(6)	0.125
P	12а	0.375	0	0.25	2.23(6)	0.833
S	12а	0.375	0	0.25	2.23(6)	0.167
O	48е	0.1399(6)	0.2894(7)	0.0113(6)	2.23(6)	1.0

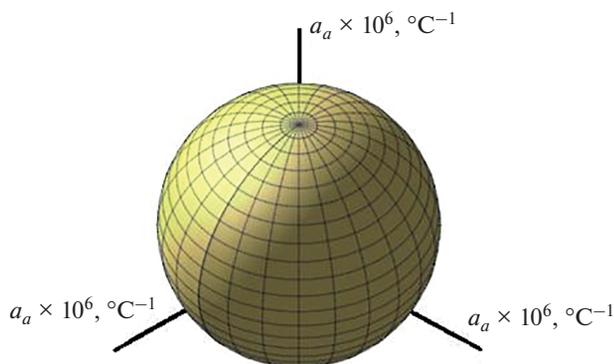


Рис. 6. Фигуры теплового расширения соединения $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

бическую симметрию, материал при повышении температуры равномерно расширяется по всем направлениям (рис. 6) и имеет положительные коэффициенты теплового расширения. Коэффициенты теплового линейного расширения фосфат-сульфата $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = 13.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ позволяют отнести его к классу сильно расширяющихся соединений. Поскольку сульфат-фосфат расширяется изотропно, коэффициент его объемного теплового расширения (α_v) равен утроенному коэффициенту линейного теплового расширения. Исследований теплового расширения соединений со структурой эвлитина мало [19, 20]: все из них расширяются изотропно и имеют коэффициенты теплового линейного расширения $\alpha_a = (11-18) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, т.е. являются сильно расширяющимися материалами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен направленный синтез фосфат-сульфата $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, позволивший предотвратить элиминирование серы в виде SO_3 в процессе получения за счет конкурирующего влияния катионов, образующих термостойкие простые сульфаты. Результаты РФА, ИК-спектроскопии и микронзондового анализа свидетельствуют об образовании фосфат-сульфата со структурой типа эвлитина. Кристаллическая структура $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ уточнена методом Ритвелда. Изучение термического поведения соединения в интервале от -120 до 200°C показало, что параметры элементарной ячейки линейно увеличиваются с ростом температуры. Фосфат-сульфат расширяется изотропно и является сильно расширяющимся материалом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-12063 с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресур-

собирающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishii M., Harada K., Senguttuvan N. et al.* // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 205. № 1–2. P. 191. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00232-8)
2. *Onderka B.* // *Thermochim. Acta*. 2015. V. 601. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.021>
3. *Milenov T.I., Rafailov P.M., Petrova R. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B*. 2007. V. 138. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.001>
4. *Yu P., Su L., Zhao H., Xu J.* // *J. Lumin.* 2014. V. 154. P. 520. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.005>
5. *Arbib El H., Elouadi B., Chaminade J.P., Darriet J.* // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. № 5. P. 761. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00270-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00270-1)
6. *Sahoo P.P., Gaudin E., Darriet J., Guru Row T.N.* // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 4. P. 812. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.09.022>
7. *Segal D.J., Santoro R.P., Newham R.E.* // *Z. Kristallogr.* 1966. V. 123. № 1–6. S. 73. <https://doi.org/10.1524/zkri.1966.123.16.73>
8. *Abhilash P., Sebastian M.T., Surendran K.P.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. № 8. P. 1939. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.019>
9. *Folkerts H.F., Zuidema J., Blasse G.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 249. № 1–2. P. 59. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01363-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01363-6)
10. *Zhang Z., Shen P., Wu Ya. et al.* // *Opt. Mater.* 2014. V. 37. P. 866. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.05.029>
11. *Chen X., Gong Z., Wan Q. et al.* // *Opt. Mater.* 2015. V. 44. P. 48. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.02.029>
12. *Rietveld H.M.* // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. Pt. 1. P. 151.
13. *Kim Y.I., Izumi F.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. V. 102. P. 401. <https://doi.org/10.2109/jcersj.102.401>
14. *Izumi F.* *The Rietveld Method*. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1993.
15. *Barbier J.* // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1994. V. 31. P. 163.
16. *Knyazev A.V., Komshina M.E., Zhidkov A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 10. P. 1172. [Князев А.В., Комшина М.Е., Жидков А.В. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2013. Т. 58. № 10. С. 1311.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X13100140>
17. *Arbib El H., Chaminade J.-P., Darriet J., Elouadi B.* // *Solid State Sci.* 2000. V. 2. № 2. P. 243. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)00132-1](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)00132-1)
18. *Бубнова П.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К.* *Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. 1: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных*. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2011.
19. *Pet'kov V.I., Dmitrienko A.S., Bokov A.I.* // *J. Therm. Anal. Cal.* 2018. V. 133. № 1. P. 199. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6676-7>
20. *Vats B.G., Phatak R., Krishnan K. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 690. P. 561. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.122>