

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057:548.31

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ Ва-АПАТИТОВ

© 2021 г. Е. Н. Буланов^{а, *}, С. С. Петров^а, Ц. Сюй^а, А. В. Князев^а, Н. Э. Скобликов^{б, с}

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

^бКраснодарский научный центр по зоотехнии и ветеринарии,

ул. Первомайская, 4, пгт. Знаменский, Краснодар, 350055 Россия

^сООО “СЛ МедикалГруп”, ул. Гаражная, 69, Краснодар, 350020 Россия

*e-mail: bulanoven@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 30.07.2020 г.

После доработки 12.10.2020 г.

Принята к публикации 16.10.2020 г.

Методом высокотемпературной твердофазной реакции синтезированы соединения состава $\text{Ba}_{10}(\text{A}^{\text{V}}\text{O}_4)_6\text{L}_2$, где $\text{A}^{\text{V}} = \text{P}, \text{V}, \text{Mn}$; $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ($Z = 1$), среди которых три фазы получены впервые. Кристаллическая структура полученных веществ уточнена методом Ритвельда в рамках пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ гексагональной сингонии. Впервые получены и идентифицированы апатиты $\text{Ba}_{3.95}^{4f}\text{Ba}_{5.73}^{6h}(\text{VO}_4)_6\text{F}_{1.36}^{2a}$ ($a = 10.41953(2)$, $c = 7.84824(19)$ Å, $V = 737.904(33)$ Å³, $R_{\text{Bragg}} = 6.965\%$), $\text{Ba}_{3.98}^{4f}\text{Ba}_{6.00}^{6h}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_{1.96}^{2b}$ ($a = 10.61381(11)$, $c = 7.76645(10)$ Å, $V = 757.698(18)$ Å³, $R_{\text{Bragg}} = 6.179\%$) и $\text{Ba}_{3.95}^{4f}\text{Ba}_{5.96}^{6h}(\text{MnO}_4)_6\text{Br}_{1.82}^{4e}$ ($a = 10.53163(15)$, $c = 7.77559(14)$ Å, $V = 746.888(25)$ Å³, $R_{\text{Bragg}} = 5.338\%$). Проанализировано влияние соотношения размеров атомов А и L на расположение атомов галогенов в кристаллической структуре апатитов и заселенность их позиций.

Ключевые слова: апатит, твердофазный синтез, кристаллическая структура, метод Ритвельда

DOI: 10.31857/S0044457X21040061

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой апатита являются представителями одного из самых многочисленных семейств неорганических соединений. Их общую формулу можно представить в виде $\text{M}_4^{4f}\text{M}_6^{6h}(\text{AO}_4)_6\text{L}_2^{2a/2b/4e}$ ($Z = 1$), где в качестве М могут выступать одно-, двух-, трех- и четырехзарядные катионы, А — атомы, образующие тетраэдрические (Si, Ge; P, As, V, Cr, Mn; S, Se) или, за редким исключением, треугольные (B) и октаэдрические (Ru, Os) координационные многогранники, в позиции L могут располагаться галогены, оксо-, гидроксоионы и др. [1–3].

Из-за специфики кристаллической структуры апатитов многообразие их химических составов является уникальной особенностью этого класса соединений. Данная особенность, с одной стороны, безусловно открывает огромные возможности создания материалов на основе апатитов. Причем есть области, в которых давно возникший интерес к апатитам с каждым годом только увеличивается (в частности, использование ука-

занных веществ в качестве биокерамик [4–6]), некоторые же направления постепенно исчезают из публикаций (такое происходит с изучением ионной проводимости в апатитах [7, 8]), появились приложения, которые, очевидно, вызовут лавину публикаций в ближайшие годы (например, оптические люминесцентные материалы [9–12]). С другой стороны, возникают вопросы к такой чрезмерной увлеченности попытками “химической” модификации свойств материалов [13, 14].

Несмотря на это, изучение возможности синтеза и особенностей кристаллической структуры апатитов остается актуальной задачей как фундаментальной, так и прикладной науки.

Большая часть апатитов кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ гексагональной сингонии [1], однако известны случаи как нахождения в природе, так и синтеза веществ более низкой симметрии [15, 16] и отдельные примеры формирования сверхструктуры [17]. Кроме того, различные структурные модификации могут быть связаны полиморфными превращениями типа порядок—беспорядок или дисторсионными переходами [18, 19], а также

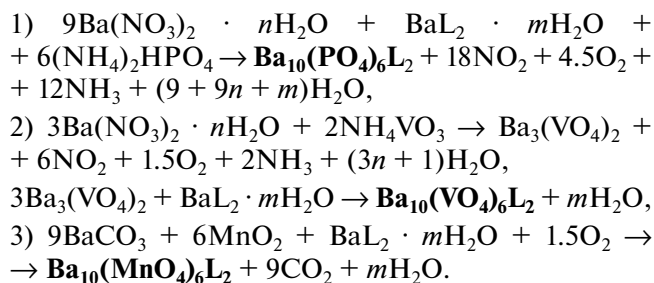
возможными морфотропными превращениями [20].

С точки зрения разнообразия химических составов наиболее редкими на фоне многочисленных *трис*(фосфатов/ванадатов/арсенатов) являются апатиты [2] с тетраэдрическими группами MnO_4 , а также с тяжелыми галогенами. Так, апатитов, содержащих атомы брома в “галогенной” позиции L, по данным “классического” обзора [1] и более новой обобщающей работы [21], известно всего шесть, а гипоманганатов с указанной структурой (apatитов с Mn^{5+} в позиции A) — только два [22].

Цель настоящей работы — синтез новых по химическому составу апатитов и изучение особенностей их кристаллической структуры (в частности, расположения атомов галогена) на примере барийсодержащих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллические образцы $\text{Ba}_{10}(\text{A}^{\text{V}}\text{O}_4)_6\text{L}_2$, где $\text{A}^{\text{V}} = \text{P}, \text{V}, \text{Mn}$; $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ($Z = 1$), синтезировали методом твердофазных реакций согласно ранее разработанным методикам [19] по представленным ниже схемам:



Во всех случаях $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$.

В работе использовали реактивы марки “ос. ч.”.

Для удобства обсуждения далее полученные соединения будут обозначаться символами трех атомов, например, BaPF для фторид-*трис*-фосфата пентабария.

Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и прокачивали при температурах 300 и 900°C (схема 1); 150, 300 (схема 2, стадия 1) и 850°C (схема 2, стадия 2); 300 и 850°C (схема 3) в течение 8 ч с диспергированием каждые 2 ч в агатовой ступке.

Фазовую индивидуальность исследуемых веществ подтверждали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK_α -излучение, геометрия съемки на отражение) в интервале углов 2θ 10°–60° с шагом сканирования 0.02°.

Уточнение кристаллической структуры проводили методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда), используя рентге-

нограммы, полученные на том же дифрактометре в интервале углов 2θ 10°–120° с шагом сканирования 0.02° при напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ и силе тока 40 мА, экспозиция в точке составляла 11 с. Обработку рентгенограмм осуществляли с помощью программного обеспечения Toras 3.0 (Bruker). Для описания профиля пика использовали функцию псевдо-Войта (PV_TCHZ). В качестве моделей рассматривали как аналогичные соединения с известной кристаллической структурой (apatиты, кристаллизующиеся в пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ гексагональной сингонии [22–26]), так и модели, максимально близкие по составу и размеру атомов [27–30]. Ранее нами методами HTXRD и DTA [31, 32] с последующим аналитическим индексированием рентгенограмм было показано, что бариевые апатиты кристаллизуются в гексагональной сингонии и для них не характерен полиморфизм, поэтому модели с пр. гр. $P2_1/b$ не использовали. Выбор окончательного результата определялся наименьшим значением фактора недостоверности R_{Bragg} . Тепловые параметры уточняли в сферическом приближении, однако по невыясненной причине были получены не физические результаты, поэтому в работе они не приведены.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения со структурой апатита получают различными методами. Синтез образцов заданной морфологии, в частности наноразмерных частиц для изготовления биокерамик, проводят с помощью растворяющих методов. При этом часто используют дорогостоящие органические растворители, препятствующие участию воды в процессе синтеза и, таким образом, позволяющие избежать присутствия ОН-групп в конечном продукте [33].

Авторы [34] используют механоактивируемый гидротермальный синтез. Цель такого подхода — получение монокристаллических образцов путем воспроизведения природных условий формирования данных типов минералов. Однако данный подход не позволяет точно контролировать состав получаемых веществ, поэтому, несмотря на возможность получения бездислокационных кристаллов, он не может рассматриваться как основной при оценке кристаллохимических границ существования структурного типа.

Самым технологичным процессом получения соединений со структурой апатита, не содержащих гидроксильных групп, считается твердофазный синтез. Он позволяет задавать химический состав целевого продукта и контролировать степень кристаллическости вещества.

В настоящей работе нами синтезировано девять апатитов с барием в качестве единственного катиона (под термином “apatит” в данном случае

Таблица 1. Некоторые результаты уточнения кристаллической структуры Ва-апатитов ($Z = 1$)

Параметр	$Ba_{4.00}^{4f}Ba_{6.00}^{6h}(PO_4)_6F_{2.00}^{2a}$	$Ba_{3.83}^{4f}Ba_{5.65}^{6h}(PO_4)_6Cl_{0.96}^{2b}$	$Ba_{3.79}^{4f}Ba_{5.48}^{6h}(PO_4)_6Br_{0.54}^{4e}$
$a, \text{\AA}$	10.17203(13)	10.18458(18)	10.19198(11)
$c, \text{\AA}$	7.72261(12)	7.71157(15)	7.71122(10)
$V, \text{\AA}^3$	692.006(21)	692.723(28)	693.698(18)
$R_{\text{Bragg}}, \%$	7.132	8.716	8.157
	$Ba_{3.95}^{4f}Ba_{5.73}^{6h}(VO_4)_6F_{1.36}^{2a}$	$Ba_{3.98}^{4f}Ba_{6.00}^{6h}(VO_4)_6Cl_{1.96}^{2b}$	$Ba_{3.98}^{4f}Ba_{6.00}^{6h}(VO_4)_6Br_{1.96}^{2b}$
$a, \text{\AA}$	10.41953(2)	10.54380(12)	10.61381(11)
$c, \text{\AA}$	7.84824(19)	7.74506(11)	7.76645(10)
$V, \text{\AA}^3$	737.904(33)	745.676(21)	757.698(18)
$R_{\text{Bragg}}, \%$	6.965	5.693	6.179
	$Ba_{4.00}^{4f}Ba_{5.87}^{6h}(MnO_4)_6F_{1.74}^{2a}$	$Ba_{4.00}^{4f}Ba_{6.00}^{6h}(MnO_4)_6Cl_{2.00}^{2b}$	$Ba_{3.95}^{4f}Ba_{5.96}^{6h}(MnO_4)_6Br_{1.82}^{4e}$
$a, \text{\AA}$	10.33933(16)	10.46073(15)	10.53163(15)
$c, \text{\AA}$	7.86595(14)	7.75627(13)	7.77559(14)
$V, \text{\AA}^3$	728.227(26)	735.035(25)	746.888(25)
$R_{\text{Bragg}}, \%$	4.629	5.854	5.338

имеется в виду не только название суперкласса, согласно классификации [2], но и конкретная подгруппа указанного семейства), при этом соединения ВаVF, ВаVBr и ВаMnBr получены и идентифицированы впервые.

Для синтеза галогенид-трис-ванадатов использовали, в отличие от традиционного одностадийного, двухстадийный синтез, что позволило получить монофазные образцы.

Что касается трис-гипоманганатов со структурой апатита, то ранее нами [35] и авторами работы [36] было показано, что получение индивидуальных соединений данного вида возможно только в присутствии катионов бария из-за относительно высокого первого потенциала ионизации, не допускающего восстановления марганца до более устойчивой степени окисления +4. Кроме того, использование карбоната вместо нитрата также способствует обратному восстановлению марганца.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены некоторые ключевые для дальнейшего обсуждения результаты уточнения кристаллической структуры синтезированных веществ. Полученные данные депонированы в Crystallography Open Database (COD) (№ 3000267–3000275) [37–41].

Для трис-фосфатов получены относительно высокие значения R_{Bragg} (в первую очередь по сравнению с остальными шестью веществами). Можно предположить, что такое отличие связано с более сложным уточнением “легких” атомов фосфора на фоне “тяжелого” бария, что может приводить, в частности, к не полностью досто-

верному описанию профиля пика и его интенсивности.

Как видно из табл. 1, в ряде случаев не удалось получить близкую к 1 насыщенность галогенных позиций. На наш взгляд, это связано с соотношением ионных радиусов атомов А и L [42]. Так, наименьшую заселенность мы получили в случае наименьших ($V-F$) и наибольших ($P-Cl$, $P-Br$) соотношений $r(L)/r(A)$, при $4 < r(L)/r(A) < 10$ наблюдали максимальное заполнение галогенных позиций, а за пределами этого интервала заселенность существенно отличалась от 1.

Отдельного внимания заслуживает вопрос локализации атомов галогенов в кристаллической структуре апатитов. В работе [43] был проведен системный анализ размещения галогенов и ОН-групп в структуре миметезитов (галогенид-трис-арсенатов свинца), однако все атомы элементов VII группы оказались в одной кристаллографической позиции ($00\frac{1}{2}$), т.е. между квазислоями данным [44], полученным в том числе с монокристалльных образцов [22–24]. В работе [45], посвященной анализу природных апатитов, также нет однозначного ответа.

Наши исследования показали, что положение галогена в кристаллической структуре апатита (рис. 2) сильно зависит от его размера. Так, самые мелкие атомы фтора располагаются в квазислоях, сформированных тетраэдрами (AO_4), тогда как атомы хлора локализуются равноудаленно от таких слоев. Ситуация с атомами брома сложнее.

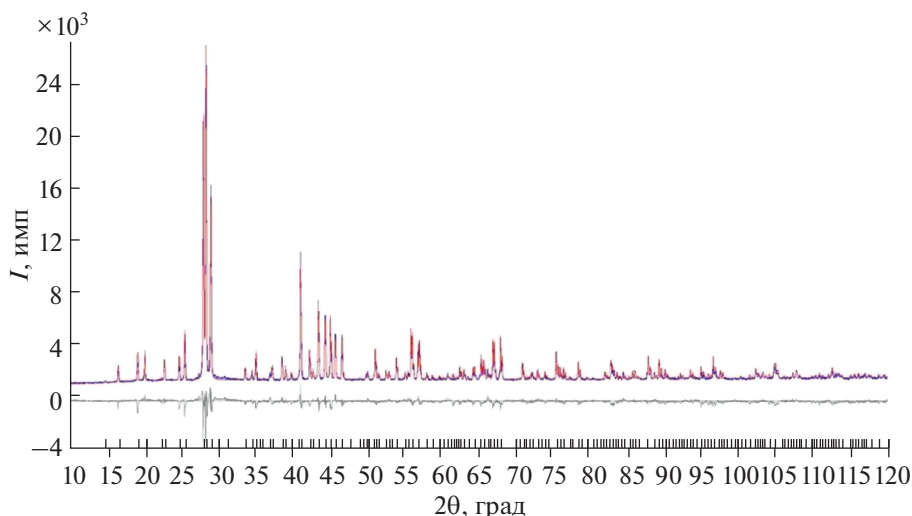


Рис. 1. Уточнение кристаллической структуры бромид-трис-ванадата пентабария методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвелда): экспериментальная (синяя), расчетная (красная) и разностная (серая) рентгенограммы, штрихи — положения брэгговских рефлексов.

Здесь начинает сказываться упоминавшееся выше соотношение радиусов атомов А и брома, которое приводит к тому, что в BaPBr бром “уходит” в низкосимметричную позицию 4e, тогда как в BaVBr и BaMnBr он оказывается соответственно в позиции 2a и максимально приближен к позиции 2b.

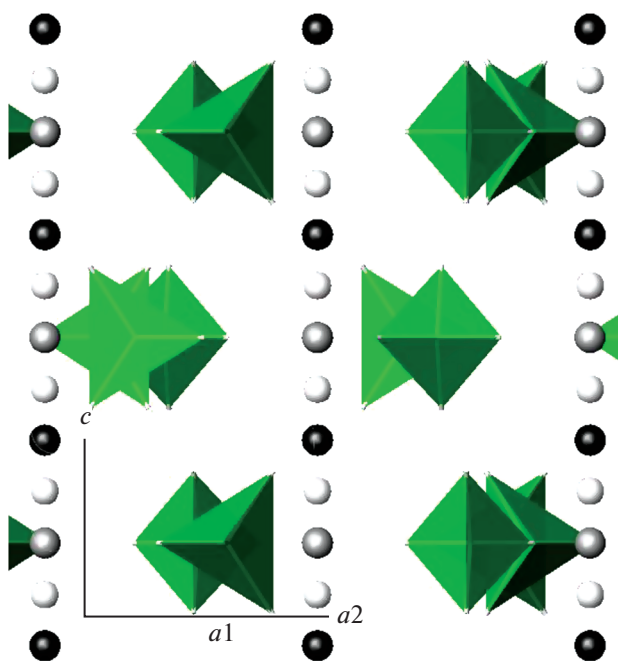


Рис. 2. Схема относительного расположения галогенных позиций в кристаллической структуре апатитов (пр. гр. $P6_3/m$) в проекции вдоль оси c : (00 $\frac{1}{2}$) — 2a — серый, (000)/(00 $\frac{1}{2}$) — 2b — черный, (00z) — 4e — белый.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили расширить круг известных соединений со структурой апатитов (BaVF, BaVBr и BaMnBr получены и структурно охарактеризованы впервые) и системно взглянуть на особенности их кристаллической структуры с точки зрения факторов, влияющих на положение галогенов, и полноты заселения типичных для них кристаллографических позиций. Дальнейшие исследования, безусловно, будут базисом для априорного кристаллохимического моделирования новых индивидуальных соединений и твердых растворов как химической основы новых материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-44-230040-p_a.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White T. // Rev. Mineral. Geochemistry. 2005. V. 57. № 1. P. 307.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2005.57.10>
2. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al. // Eur. J. Mineral. 2010. V. 22. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
3. Ptáček P., Ptáček P. // Apatites their Synth. Analog. — Synth. Struct. Prop. Appl. 2016.
<https://doi.org/10.5772/62208>

4. Oonishi H., Hench L.L., Wilson J. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 1999. V. 44. № 1. P. 31.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(199901\)44:1<31::aid-jbm4>3.3.co;2-0](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199901)44:1<31::aid-jbm4>3.3.co;2-0)
5. Dorozhkin S.V. // Materials (Basel). 2009. V. 2. № 2. P. 399.
<https://doi.org/10.3390/ma2020399>
6. Venkatraman S.K., Swamiappan S. // J. Biomed. Mater. Res. 2020. V. 108. № 7. P. 1546.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36925>
7. Nakayama S., Higuchi Y., Sugawara M. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 1. Part A. P. 1221.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.136>
8. Matsunaga K. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2017. V. 125. № 9. P. 670.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.17097>
9. Cao Y., Wang X., Chen H. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 15242.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.063>
10. Zhang Y., Mei L., Aksenov S.M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 4. P. 2602.
<https://doi.org/10.1111/jace.16948>
11. An N., Xu F., Guo Q. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 20. P. 11608.
<https://doi.org/10.1039/d0ra00560f>
12. Yang F., Wang L., Ge Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 834. P. 155154.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155154>
13. Tite T., Popa A.C., Balescu L.M. et al. // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/ma11112081>
14. Uskoković V. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 8. P. 11443.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.001>
15. Elliott J.C., Mackie P.E., Young R.A. // Science. 1973. V. 8. № 12. P. 1055.
16. Baikie T., Mercier P.H.J., Elcombe M.M. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2007. V. 63. № 2. P. 251.
<https://doi.org/10.1107/S0108768106053316>
17. Henning P.A., Lidin S., Petříček V. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1999. V. 55. № 2. P. 165.
<https://doi.org/10.1107/s0108768198012312>
18. Chernorukov N.G., Knyazev A.V., Bulanov E.N. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 2.
<https://doi.org/10.1134/S002016851101002X>
19. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N. // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. № 2–3.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.011>
20. Knyazev A.V., Bulanov E.N., Korokin V.Z. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 5.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514050069>
21. Hartnett T.Q., Ayyasamy M.V., Balachandran P.V. // MRS Commun. 2019. V. 9. № 3. P. 882.
<https://doi.org/10.1557/mrc.2019.103>
22. Reinen D., Lachwa H., Allman R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. V. 642. P. 71.
23. Alberius-Henning P., Mattsson C., Lidin S. // Z. Kristallogr. — New Cryst. Struct. 2000. V. 215. № 3. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2000-0319>
24. Mathew M. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 10. P. 79.
25. Beck H.P., Douiheche M., Haberkorn R. et al. // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 1. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatescienc- es.2005.08.014>
26. Hata M., Marumo F., Iwai S. et al. // Acta Crystallogr. 1979. V. 35. № 10. P. 2382.
<https://doi.org/10.1107/s0567740879009377>
27. Bell A.M.T., Henderson C.M.B., Wendlandt R.F. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online 2008. V. 64. № 9. P. 1566.
<https://doi.org/10.1107/S1600536808026901>
28. Sudarsanan K., Young R.A., Wilson A.J.C. // Acta Crystallogr. 1977. V. 33. № 10. P. 3136.
<https://doi.org/10.1107/s0567740877010413>
29. Liu X., Fleet M.E., Shieh S.R. et al. // Phys. Chem. Miner. 2011. V. 38. № 5. P. 397.
<https://doi.org/10.1007/s00269-010-0413-0>
30. Elliott J.C., Dykes E., Mackie P.E. // Acta Crystallogr. 1981. V. 37. № 2. P. 435.
<https://doi.org/10.1107/s0567740881003208>
31. Chernorukov N.G., Knyazev A.V., Bulanov E.N. // Inorg. Mater. 2011.
<https://doi.org/10.1134/S002016851101002X>
32. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N. // Mater. Chem. Phys. 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.011>
33. Sternlieb M.P., Brown H.M., Schaeffer C.D. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 4. P. 729.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.12.039>
34. Abdel-aal E.A., El-midany A.A., El-shall H. // 2008. V. 112. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.053>
35. Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 129. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.004>
36. Medina E.A., Li J., Stalick J.K. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 52. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.12.001>
37. Graulis S., Chateigner D., Downs R.T. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 4. P. 726.
<https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>
38. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A. et al. // Nucleic Acids Res. 2012. V. 40. № D1. P. 420.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
39. Gražulis S., Merkys A., Vaitkus A. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 85.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714025904>
40. Merkys A., Vaitkus A., Butkus J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2016. V. 49. P. 292.
<https://doi.org/10.1107/S1600576715022396>
41. Quirós M., Gražulis S., Girdzijauskaitė S. et al. // J. Cheminform. 2018. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s13321-018-0279-6>
42. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
43. Sordyl J., Puzio B., Manecki M. et al. // Minerals. 2020. V. 10. № 6.
<https://doi.org/10.3390/min10060494>
44. Hughes J.M., Rakovan J. // Phosphates Geochemical, Geobiol. Mater. Importance. 2019. V. 48. P. 1.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.1>
45. Epp T., Marks M.A.W., Ludwig T. et al. // Am. Mineral. 2019. V. 104. № 11. P. 1673.
<https://doi.org/10.2138/am-2019-7068>