

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АРСЕНАТ-ФОСФАТОВ НАТРИЯ-ХРОМА

© 2023 г. Е. А. Пятериков<sup>а</sup>\*, В. И. Петьков<sup>а</sup>, Д. Г. Фукина<sup>а</sup>, Е. Ю. Боровикова<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup>Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: piaterikovegor@gmail.com

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Методом совместного осаждения синтезированы арсенат-фосфаты  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $1.75 \leq x \leq 3.0$ ). Зависимость параметра элементарной ячейки от состава описывается линейной зависимостью:  $a$  (Å) = 0.0967 $x$  + 11.873. Методом Ритвелда уточнена кристаллическая структура  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ , рассчитаны координаты базисных атомов и длины связей. Кристаллизация твердого раствора структурного типа граната происходит при 600–650°C, переход в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру – при 994–1044°C. Исследовано тепловое расширение низкотемпературной модификации со структурой граната в диапазоне от –130 до 200°C. Образцы твердого раствора расширяются изотропно и обладают малым тепловым расширением.

**Ключевые слова:** гранат, арсенат-фосфаты, твердый раствор, тепловое расширение

**DOI:** 10.31857/S0044457X23600482, **EDN:** TRMMFF

ВВЕДЕНИЕ

Перспективность использования смешанных арсенат-фосфатов каркасной структуры связана с улучшенными по сравнению с моноанионными соединениями технически ценными характеристиками для строительной и абразивной промышленности [1, 2], электроники [3–8], оптики [9–12], атомной энергетики и отрасли обращения с радиоактивными отходами [13, 14].

Соединения  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$  и  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  имеют каркасный структурный тип граната и НАСИКОН соответственно. Для гранатов характерны низкие температуры синтеза, малые коэффициенты теплового расширения и широкий диапазон катионных замещений. Группа структурного типа граната включает ряд изоструктурных минералов с общей формулой  $\text{A}_3^{\text{VIII}}\text{B}_2^{\text{VI}}\text{X}_3\text{O}_{12}$ , где VIII, VI, IV – координационные числа. Позицию А могут занимать катионы в степенях окисления от +1 до +4 с ионными радиусами 0.9–1.1 Å, например, Li, Na, K, Rb, Cs, позиция В – более мелкие катионы (0.5–0.8 Å) в степенях окисления +2, +3 и +4, например, Co, Cd, Fe, Cr, Cu. Позиция Х подходит для размещения катионов в степенях окисления от +3 до +5 с ионными радиусами 0.3–0.5 Å, таких как Si, As, V, Al. Каркас гранатов формируют  $\text{VO}_6$ -октаэдры и

$\text{XO}_4$ -тетраэдры. Ионы А, занимающие внекаркасные позиции, располагаются в параллельных каналах.

В природе гранаты представлены в основном силикатами [15]. В литературе описано много синтетических гранатов [16, 17], это алюминаты [18, 19], ванадаты [20, 21], германаты [22, 23], галлаты [24–26], реже арсенаты [27]. Ионный радиус катиона  $\text{As}^{5+}$  (0.33 Å) – ближайшего по радиусу к катиону  $\text{Si}^{4+}$  (0.26 Å) – на 25% больше, чем у катиона кремния.

Следующими за силикатами по распространенности в земной коре идут фосфаты. Фосфаты каркасного строения обладают уникальным сочетанием свойств: прекрасной ионной проводимостью, высокой химической и термической стойкостью, устойчивостью к термическим ударам и малым тепловым расширениям, регулируемые каталитическими кислотно-основными свойствами [28–31].

Вызывает интерес сама возможность синтеза смешанных арсенат-фосфатов структурного типа граната. В литературе отсутствуют данные о существовании смешанных фосфатов со структурным типом граната, хотя такие данные могут дополнить представление об устойчивости смешанных фосфатов и о тенденции тетраэдрических анионов к изоморфизму и стабильности подобных изоморфных структур [32, 33].

Малый размер иона  $P^{5+}$  (0.17 Å) не дает фосфатам кристаллизоваться в структурном типе граната. Однако тетраэдры, составленные из более крупных ионов, например  $As^{5+}$ , позволяют арсенатам кристаллизоваться в структурном типе граната. Формальный радиус тетраэдрического аниона, состоящего из  $As^{5+}$  и  $P^{5+}$ , равен радиусу силикат-иона, вследствие чего можно надеяться на получение смешанных арсенат-фосфатов, кристаллизующихся в структурном типе граната. В связи с этим целью настоящей работы является синтез смешанных арсенат-фосфатов состава  $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  и изучение их структуры и термических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза  $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  использовали  $NaCl$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $As$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  (чистота всех реагентов не менее 99.5%, ООО «АО РЕАХИМ»). Раствор мышьяковой кислоты (1 М) готовили из элементарного мышьяка путем его растворения при нагревании в растворе азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1 : 1 (по объему).

Образцы составов  $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  ( $x = 0, 1.0, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5$  и  $3.0$ ) синтезировали твердофазным методом из прекурсоров, полученных испарением растворителя и кристаллизацией солей, содержащих элементы, образующие целевой продукт. Стехиометрические количества  $NaCl$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $NH_4H_2PO_4$  растворяли в дистиллированной воде, затем приливали мышьяковую кислоту. Образцы высушивали при  $90-130^\circ C$ , диспергировали и подвергали поэтапной термообработке при  $400-900^\circ C$  до полного завершения синтеза.

Идентификацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ( $CuK_\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 10^\circ-60^\circ$ ). Параметры элементарной ячейки были рассчитаны путем индирования дифрактограмм и уточнения методом наименьших квадратов. Уточнение структуры  $Na_3Cr_2(AsO_4)_2PO_4$  проводили методом Ритвельда с использованием программы Rietan-97 [34, 35]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV). Структура визуализирована с помощью программы Diamond 4 (Crystal Impact GbR).

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-840 с приставкой ATR в диапазоне волновых чисел  $400-1250 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Образцы прессовали в диски с использованием KBr в качестве матрицы.

Контроль химического состава и однородности образцов осуществляли при помощи сканирующего

электронного микроскопа JEOL JSM-7600F с термополевой пушкой (катод Шоттки), оснащенного энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max<sup>N</sup> 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследование проводили с использованием детектора вторичных электронов. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

Синхронный анализ ТГ–ДСК выполняли в атмосфере воздуха на термоанализаторе Shimadzu DTG-60H в диапазоне температур  $25-1100^\circ C$  со скоростью нагрева и охлаждения  $10 \text{ град/мин}$ . Навески образцов составляли  $0.035-0.039 \text{ г}$ .

Исследование теплового расширения проводили на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar TTK 450. Образцы охлаждали контролируемым потоком жидкого азота. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD. При каждой выбранной температуре интервал углов дифракции  $2\theta$  составлял  $10^\circ-60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и выдержкой 4 с в каждой точке. В качестве внутреннего стандарта использовали высокочистый кремний.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгенофазовый анализ.** Результаты РФА (рис. 1) свидетельствуют об образовании в  $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  при  $600-650^\circ C$  фаз структурного типа граната. Дифрактограммы образцов сравнивали с дифрактограммами  $Na_3Cr_2(AsO_4)_3$  (ICDD # 28-1074) и  $Na_3Cr_2(PO_4)_3$  (ICDD # 84-1203). Увеличение температуры обжига до  $900^\circ C$  приводило к сужению дифракционных пиков и увеличению их интенсивности, наличию только четких дифракционных максимумов и отсутствию асимметрии профилей дифракционных линий на дифрактограмме, что свидетельствует о повышении кристалличности. Однофазные образцы были получены в случае  $x = 1.75, 2.0, 2.5, 3.0$ . Синтезированный  $Na_3Cr_2(PO_4)_3$  ( $x = 0$ ), согласно данным РФА и ДТА, относится к структурному типу НАСИКОН и с ростом температуры претерпевает структурные фазовые переходы при  $75$  и  $135^\circ C$  из моноклинных  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -модификаций, обусловленных упорядочением катионов  $Na^+$  в элементарной ячейке [36], в ромбоэдрические  $\beta$ - и при  $165^\circ C$   $\gamma$ -модификации. Образцы с  $x = 0.5, 1.0, 1.5$  представляют собой смеси фаз.

На дифрактограммах образцов  $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  с  $x = 1.75, 2.0, 2.5$  и  $3.0$  наблюдается плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их интенсивности с ростом  $x$ . Зависимость параметра элементарной ячейки от состава описывается линейной зависимостью:  $a$  (Å) =  $0.0967x + 11.873$

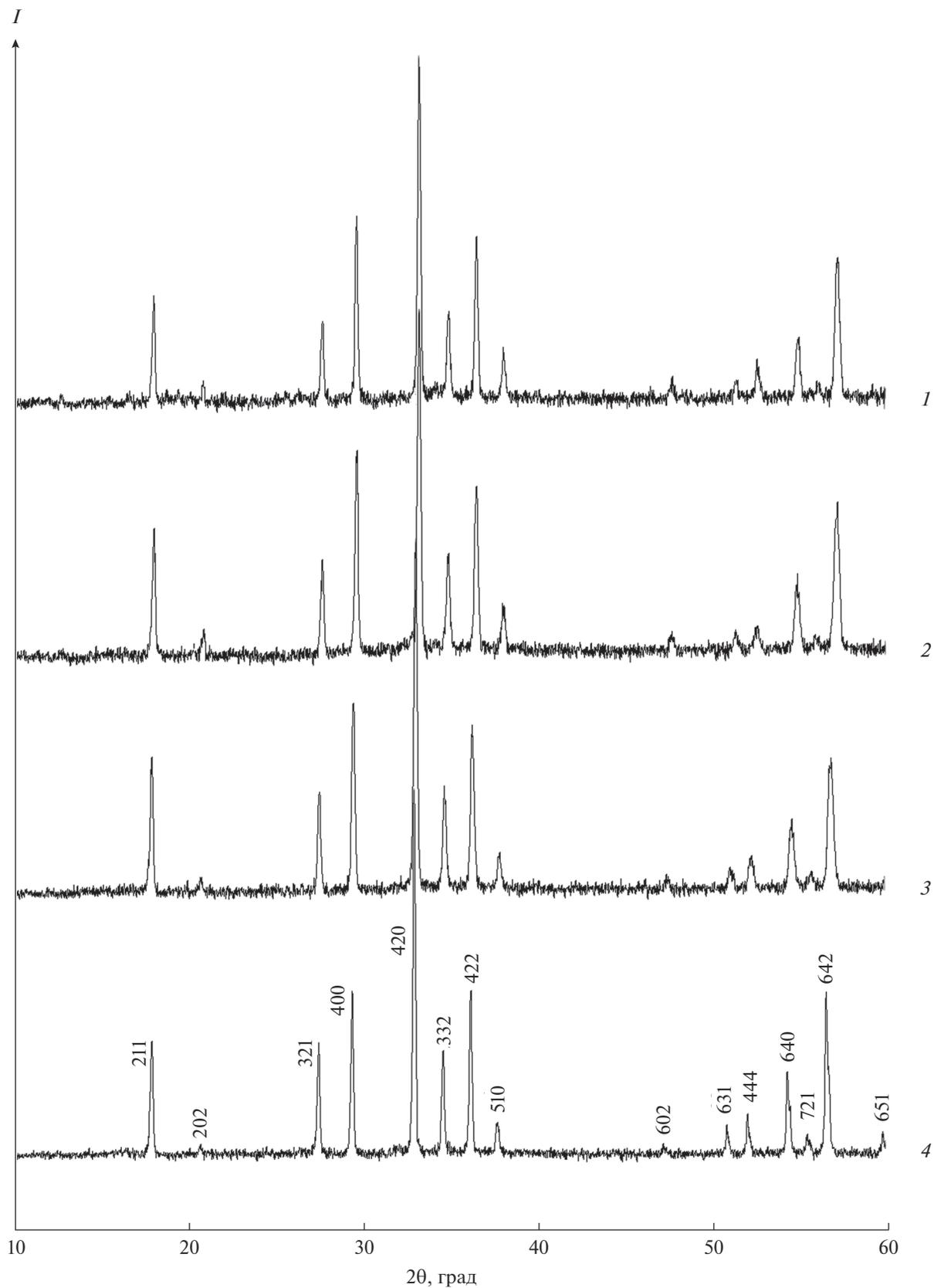


Рис. 1. Дифрактограммы арсенат-фосфатов  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ , где  $x = 1.75$  (1), 2.0 (2), 2.5 (3), 3.0 (4).

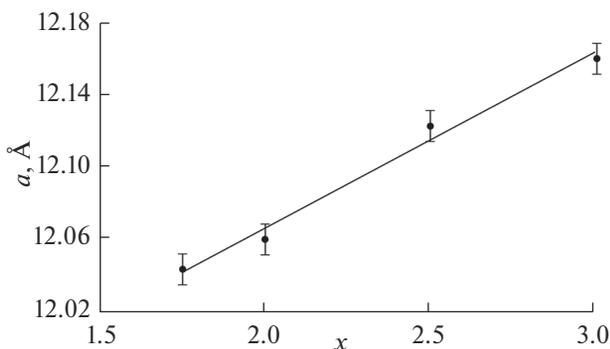


Рис. 2. Зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки от состава ( $x$ ) твердого раствора  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ .

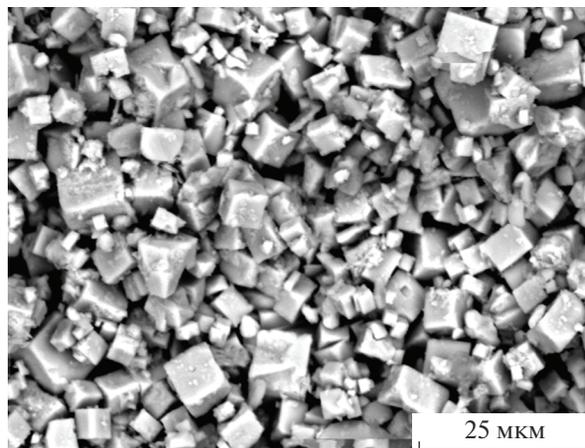


Рис. 3. СЭМ-изображение  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ .

(рис. 2), что свидетельствует об образовании в данной системе, согласно правилу Вегарда, твердого раствора. Параметр элементарной ячейки  $a$  увеличивается с уменьшением в составе твердого раствора ионов  $\text{P}^{5+}$  ( $0.17 \text{ \AA}$ ), обладающих меньшим размером по сравнению с ионами  $\text{As}^{5+}$  ( $0.33 \text{ \AA}$ ).

**Сканирующая электронная микроскопия.** На СЭМ-изображении  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$  (рис. 3) видно, что полученный образец представляет собой поликристаллы с мелкозернистой структурой. Размер зерен колеблется от 2.5 до 10 мкм. СЭМ-изображения образцов  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  с  $x = 1.75, 2.5, 3.0$  показали, что поликристаллы идентичны по своей структуре. Все элементы в образцах (согласно картам распределения элементов) распределены равномерно. Результаты микрозондового анализа свидетельствуют о соответствии состава образцов теоретическому в пределах погрешности метода (табл. 1). Например, химический состав  $\text{Na}_{3.02(2)}\text{Cr}_{2.02(1)}\text{As}_{1.99(1)}\text{P}_{1.02(2)}\text{O}_{12}$  отвечает формуле  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$  ( $x = 2$ ).

**ИК-спектроскопия.** ИК-спектр арсената  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$  ( $x = 3$ ) соответствует спектрам соединений структурного типа граната (рис. 4). Фактор групповой анализ разрешает для ИК-спектров соединений данной точечной группы ( $O_h$ ) только  $F_{1u}$ -моды. Внутренним колебаниям арсенатных ионов отвечают три полосы валентных асимметричных  $\nu_{\text{as}}$ -колебаний: при 824, 796 и 768  $\text{см}^{-1}$ . В низкочастотной области спектра наблюдаются

полосы при 491 и 436  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к деформационным асимметричным  $\delta_{\text{as}}$ -колебаниям тетраэдров  $\text{AsO}_4$ .

Интенсивность полос валентных и деформационных колебаний арсенатных тетраэдров уменьшается при вхождении ионов фосфора в тетраэдрическую позицию. Одновременно для  $\text{PO}_4^{3-}$ -аниона начинает проявляться триплет полос валентных колебаний в области 1160–970  $\text{см}^{-1}$  и две полосы деформационных колебаний при ~622 и 575  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2). При увеличении содержания фосфора полоса валентных колебаний  $\text{PO}_4^{3-}$ -аниона при 1018  $\text{см}^{-1}$  смещается в сторону больших частот: 1020 → 1089  $\text{см}^{-1}$ .

В области деформационных колебаний фосфатного тетраэдра начинает проявляться третья разрешенная полоса при 537  $\text{см}^{-1}$ , а полоса при 575  $\text{см}^{-1}$  испытывает небольшой сдвиг в сторону больших волновых чисел. Полосы основного дублета валентных колебаний  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов практически не испытывают сдвига при замещении мышьяка фосфором. Плавное смещение полос валентных и деформационных колебаний анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  к большим частотам свидетельствует об образовании твердого раствора замещения в  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ .

Таблица 1. Данные микрозондового анализа образцов твердого раствора  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

Образец	Фактический состав
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$	$\text{Na}_{2.99(1)}\text{Cr}_{2.00(2)}\text{As}_{1.77(2)}\text{P}_{1.24(1)}\text{O}_{12}$
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_{3.02(2)}\text{Cr}_{2.02(1)}\text{As}_{1.99(1)}\text{P}_{1.02(2)}\text{O}_{12}$
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$	$\text{Na}_{3.00(3)}\text{Cr}_{1.98(2)}\text{As}_{2.54(4)}\text{P}_{0.49(1)}\text{O}_{12}$
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$	$\text{Na}_{2.97(3)}\text{Cr}_{2.01(1)}\text{As}_{3.02(1)}\text{O}_{12}$

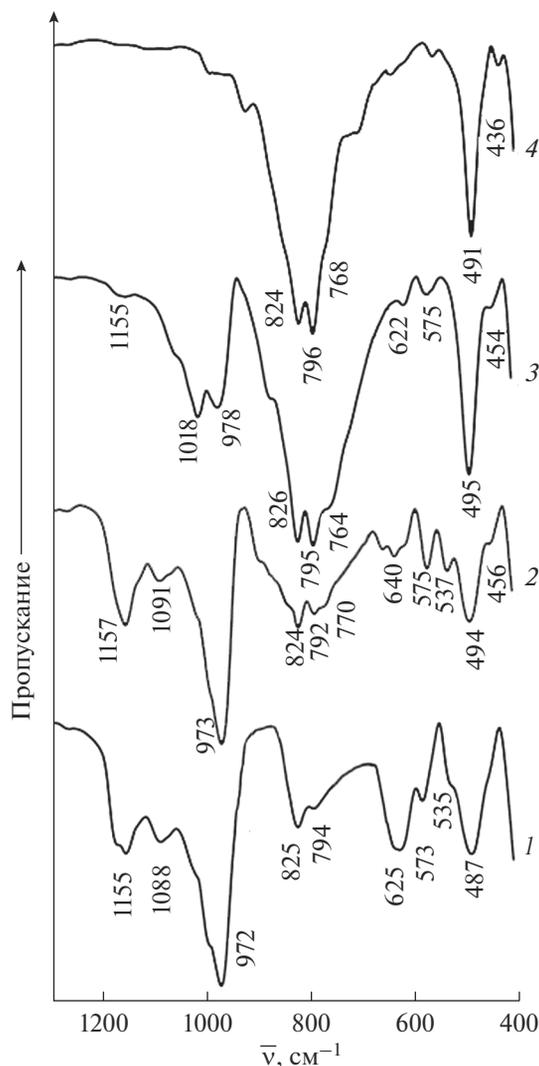


Рис. 4. ИК-спектры арсенат-фосфатов  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ , где  $x = 1.75$  (1), 2.0 (2), 2.5 (3), 3.0 (4).

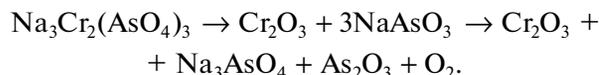
**Уточнение структуры.** Для подтверждения строения арсенат-фосфатов натрия-хрома проведено уточнение структуры  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$  ( $x = 2$ ) методом Ритвельда. Условия съемки, параметры элементарной ячейки и основные данные по уточнению структуры представлены в табл. 3, координаты и изотропные тепловые параметры ( $B$ ) атомов – в табл. 4. На рис. 5 хорошо видна согласованность экспериментальной и вычисленной дифрактограмм арсенат-фосфата.

Структура арсенат-фосфата  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ , как и крайнего члена ряда –  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ , относится к структурному типу граната (рис. 6). Атомы Na, Cr, As (P), O занимают 24c, 16a, 24d, 96h позиции Вайкоффа пр. гр.  $Ia3d$ . Рассчитанные длины связей приведены в табл. 5.

Структура  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$  построена из  $\text{CrO}_6$ -октаэдров и статистически заселенных атомами

мышьяка и фосфора (2 : 1) тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 6). Атомы натрия находятся в параллельных каналах и окружены восемью атомами кислорода.

**Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия.** Методом синхронного ТГ–ДСК-анализа исследованы образцы состава  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (рис. 7). На кривых ДСК фиксируется несколько эндотермических эффектов (красным отмечено начало эффекта). Первый эффект отвечает за полиморфный переход из структурного типа граната в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру, последующие эффекты – за термическое разложение (рис. 7в):



Из полученных данных видно, что с увеличением содержания фосфора в составе твердого

**Таблица 2.** Полосы валентных и деформационных колебаний тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  арсенат-фосфатов  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ 

Колебание	$x = 3.0$	$x = 2.5$	$x = 2.0$	$x = 1.75$
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$		1155	1157	1155
		1018	1091	1088
		978	973	972
$\nu_{\text{as}}(\text{AsO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$	824	826	824	825
	796	795	792	794
	768	764	770	—
$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$		622	640	625
		575	575	573
			537	535
$\delta_{\text{as}}(\text{AsO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$	491	495	494	487
	436	454	456	

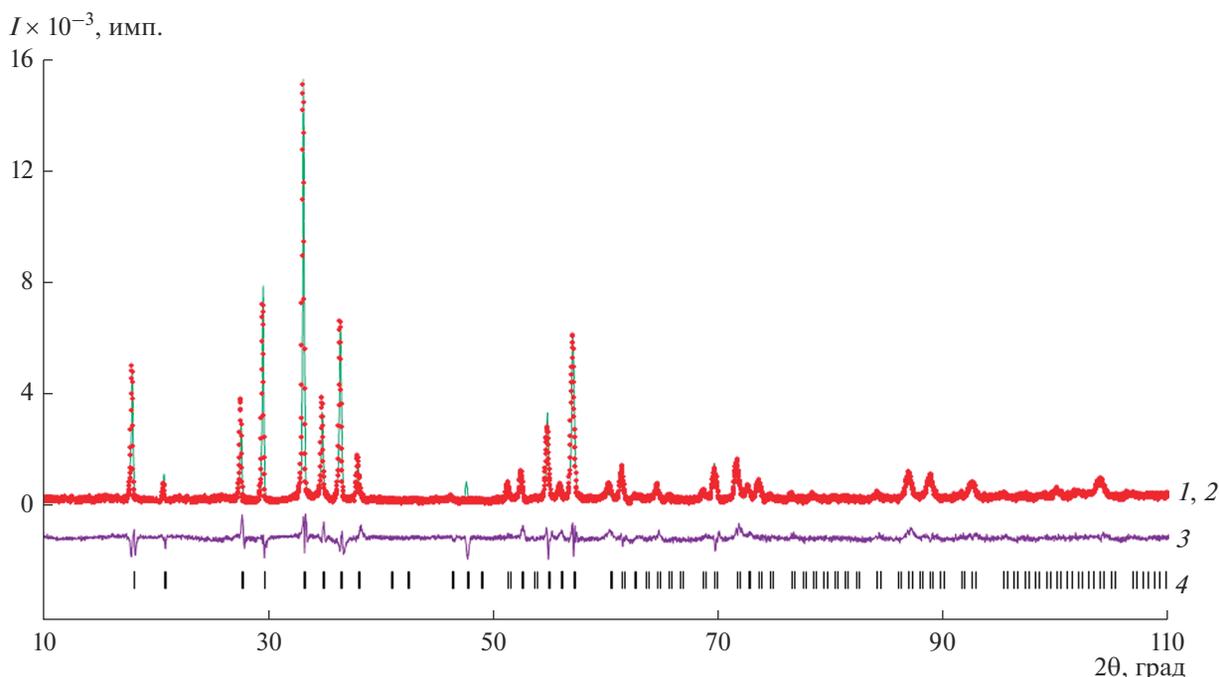
**Таблица 3.** Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ 

Формула	$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$
Структурный аналог	$\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Сингония	Кубическая
Пр. гр.	$Ia\bar{3}d$ (№ 230)
Число формульных единиц, $Z$	8
Параметры элементарной ячейки	
$a, \text{Å}$	12.0626(2)
$V, \text{Å}^3$	1755.19(5)
$d_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	4.10(1)
Интервал углов $2\theta$ , град	10.00–110.00
Число отражений	77
Число уточняемых параметров	29
Факторы достоверности	
$R_{\text{wp}}, \%$	2.63
$R_p, \%$	1.79

**Таблица 4.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ 

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B, \text{Å}^2$
Na	$24c$	0.125	0.000	0.250	1.02(5)
Cr	$16a$	0.000	0.000	0.000	0.74(6)
As/P*	$24d$	0.375	0.000	0.250	2.76(3)
O	$96h$	0.0386(2)	0.0514(2)	0.6507(3)	1.50(3)

\* Заселенность позиции  $g(\text{As}) = 2/3, g(\text{P}) = 1/3$ .



**Рис. 5.** Экспериментальный (1, зеленая линия) и рассчитанный (2, красные точки) рентгенодифракционные спектры  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ . Кривая 3 в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров, вертикальные штрихи 4 – местоположение рефлексов теоретической дифрактограммы  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ .

раствора температура полиморфного перехода и разложения образцов  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$  и  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$  падает.

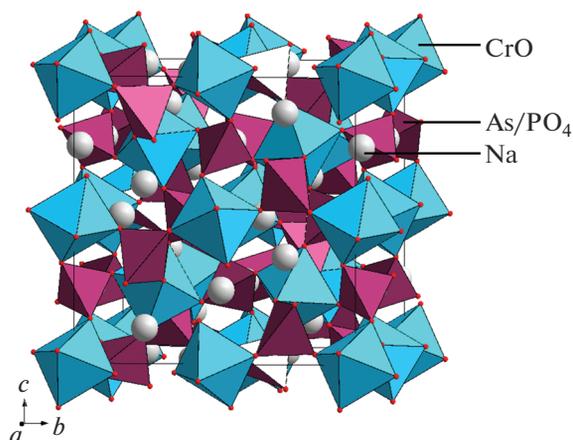
На кривой ДСК образца  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$  (рис. 8) присутствуют два эндотермических эффекта при нагревании и два экзотермических эффекта при охлаждении. Из этих данных следует, что полиморфный переход из структурного типа граната в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру является обратимым.

Уменьшение термической стабильности образцов при снижении концентрации мышьяка в твердом растворе связано с тем, что при замещении более крупного мышьяка меньшим по размеру фосфором кристаллическая решетка начинает деформироваться и, как следствие, уменьшается ее прочность при термических нагрузках.

**Терморентгенография.** Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения арсенат-фосфатов  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 1.75, 2.0, 2.5, 3.0$ ) определены методом терморентгенографии в диапазоне температур от  $-130$  до  $200^\circ\text{C}$ . Повышение температуры приводит к увеличению параметров  $a$  кубической ячейки образцов (табл. 6). Имея кубическую симметрию, арсенат-фосфаты структурного типа граната расширяются изотропно при изменении температуры и имеют по-

ложительные коэффициенты теплового линейного расширения (рис. 9).

Небольшие по величине коэффициенты теплового расширения дают предпосылки для использования синтезированных арсенат-фосфатов в материалах, применение которых предполагает многократные термические циклы. Малое тепловое расширение существенно снижает воз-



**Рис. 6.** Фрагмент структуры арсенат-фосфата  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ .

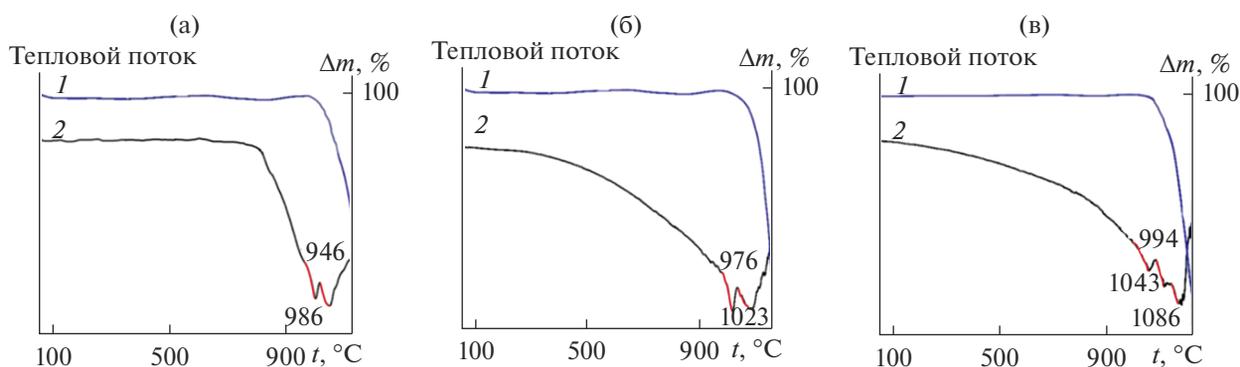


Рис. 7. Кривые ТГ (1)—ДСК (2) образцов  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{PO}_4)$  (а),  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$  (б) и  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$  (в).

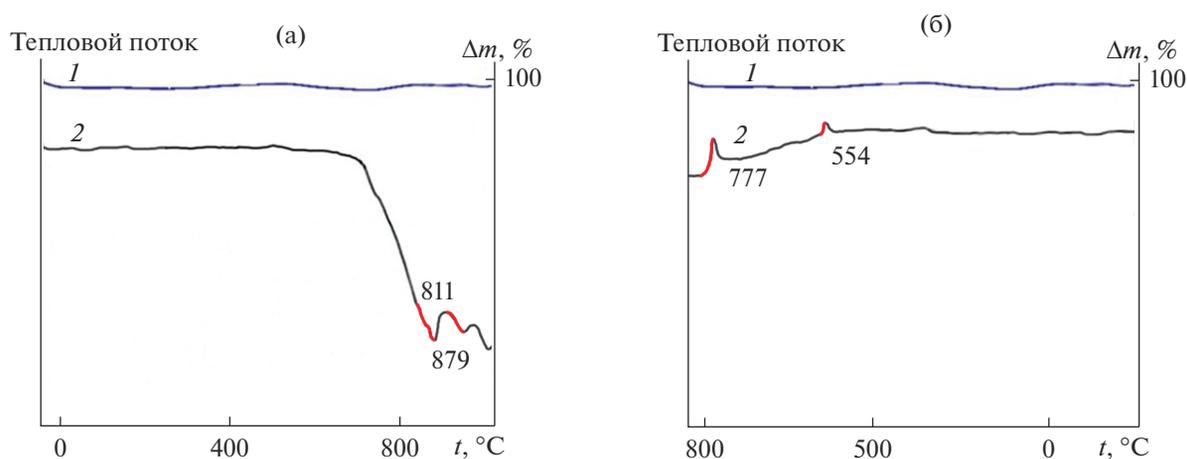


Рис. 8. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$  при нагревании (а) и охлаждении (б).

Таблица 5. Межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)\text{PO}_4$

Связь	$d, \text{Å}$
Na—O (×4)	2.390(3)
Na—O' (×4)	2.460(3)
Cr—O (×6)	1.976(3)
As/P—O (×4)	1.705(3)

Таблица 6. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки  $a$  арсенат-фосфатов ( $-130 \leq t, \text{°C} \leq 200$ )

Состав	$a, \text{Å}$
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$	$a = 4 \times 10^{-5}T + 12.044$
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$	$a = 4 \times 10^{-5}T + 12.060$
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$	$a = 3 \times 10^{-5}T + 12.122$
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$	$a = 2 \times 10^{-5}T + 12.159$

возможность появления микротрещин, иных дефектов и деформаций.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование кристаллохимических данных позволило спрогнозировать и впервые синтезировать арсенат-фосфаты, кристаллизующиеся в структурном типе граната, состава  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $1.75 \leq x \leq 3.0$ ). Уточнена кристаллическая структура  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ , определены поля концентрационно-температурной устойчивости гранатов, температуры полиморфных переходов, параметры теплового расширения. Установлено, что параметр элементарной ячейки ограниченного твердого раствора замещения находится в линейной зависимости от его состава; полиморфный переход из низкотемпературного структурного типа граната в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру является обратимым. Синтезированные образцы структурного типа граната имеют малые коэффициенты линейного теплового расширения, в пе-

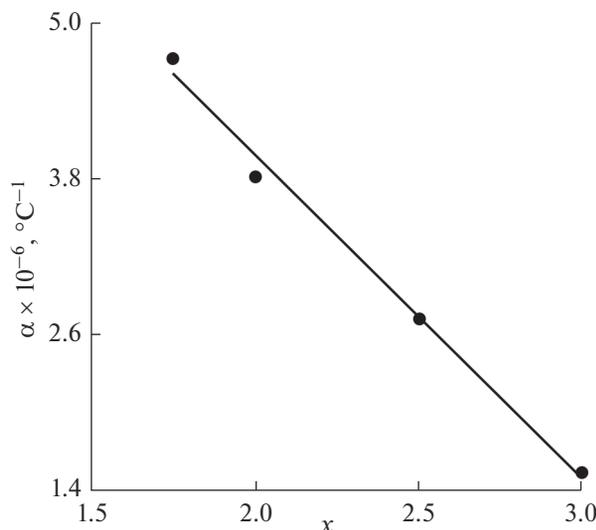


Рис. 9. Зависимость параметра линейного теплового расширения  $\alpha$  от состава ( $x$ ) твердого раствора  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ .

ременных температурных условиях равномерно расширяются по всем направлениям, что не вызывает сдвиговых деформаций и сводит к минимуму возможность растрескивания материала.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00044), <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600482>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jamaludin N.F.A., Muthusamy K., Isa N.N. et al. // Mater. Today Proc. 2022. V. 48. P. 728. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.210>
2. Muttashar H.L., Ali. N.B., Mohd Ariffin M.A. et al. // Case Stud. Constr. Mater. 2018. V. 8. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.12.001>
3. Liu H., Zhao M., Bai. X. et al. // eTransportation. 2023. V. 16. P. 100234. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2023.100234>
4. Luo Y., Zhang Q., Shen A. et al. // Solid State Ionics. 2022. V. 374. P. 115812. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115812>
5. Guo Z., Li X., Wang Z. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2022. V. 32. № 10. P. 3362. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)66025-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66025-4)
6. Ramkumar B., So-young K., Chan-woo N. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 359. P. 136955. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136955>
7. Yang Y., Liu T., Bi L. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 860. P. 158235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158235>
8. Cui J., Yao S., Guerfi A. et al. // Energy Storage Mater. 2022. V. 53. P. 899. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.10.002>
9. Huang D., Liang S., Chen D. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 426. P. 131332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131332>
10. Mishra N.K., Kumar A., Kumar K. // J. Alloys Compd. 2023. V. 947. P. 169440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169440>
11. Pang Z., Li T., Liu Q. et al. // Optik. 2023. V. 274. P. 170496. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170496>
12. Tapia M., Fernández-Osorio A., Casanova R. et al. // Ceram. Int. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.087>
13. Kunchariyakun K., Sukmak P. // Constr. Build. Mater. 2020. V. 262. P. 120122. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120122>
14. Naga S.M., El-Mehalawy N., Awaad M. et al. // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P. 105033. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105033>
15. Abdala F., Adriani A., Ajamani H. et al. Encyclopedia of Geology. Elsevier, 2021.
16. Li Z., Li S., Xin S. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 944. P. 169253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169253>
17. Hamao N., Yamaguchi Y., Hamamoto K. // J. Alloys Compd. 2021. V. 865. P. 158223. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158223>
18. Chen F., Liu M., Piao R. et al. // Opt. Mater. 2023. V. 136. P. 113439. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113439>
19. Lohe P.P., Nandanwar D.V., Belsare P.D. et al. // Opt. Mater. 2022. V. 129. P. 112469. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112469>
20. Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Nikonov A.V. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 305. P. 130811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130811>
21. Tong Y., Zhang W., Wei R. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 2. P. 2600. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.106>
22. Krasnikov A., Suchocki A., Tsiunra V. et al. // J. Lumin. 2021. V. 235. P. 118065. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118065>
23. Mei H., Zhang L., Rao Z. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 926. P. 166960. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166960>
24. Inkrataite G., Pakalniskis A., Vistorskaja D. et al. // Mater. Lett. 2022. V. 316. P. 131990. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131990>

25. *Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K. et al.* // *J. Lumin.* 2019. V. 216. P. 116724.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116724>
26. *Gheorghe C., Hau S., Stanciu G. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 922. P. 166178.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166178>
27. *d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E.* // *Solid State Ionics.* 1986. V. 18–19. P. 502.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90167-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90167-0)
28. *Петьков В.И., Асабина Е.А., Щёлоков И.А.* // Неорг. матер. материалы. 2013. Т. 49. № 5. С. 528.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13050114>
29. *Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 471. P. 122.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.016>
30. *Li H., Xu H.Z., Wang Y.Y. et al.* // *Solid State Phenom.* 2018. V. 281. P. 450.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.281.450>
31. *Pet'kov V.I., Asabina A.A., Lukuttsov A.A. et al.* // *Radiochemistry.* 2015. V. 57. № 6. P. 632.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362215060119>
32. *Ryumin M.A., Pukhkaya V.V., Komissarova L.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 7. P. 1010.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610070041>
33. *Sukhanov M.V., Pet'kov V.I., Kurazhkovskaya V.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. № 5. P. 706.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023606050032>
34. *Rietveld H.M.* // *Acta Crystallogr.* 1967. № 22. P. 151.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
35. *Yong-Il K., Izumi F.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. № 102. P. 401.  
<https://doi.org/10.2109/JCERSJ.102.401>
36. *Генкина Е.А., Калинин В.Б., Максимов Б.А. и др.* // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 5. С. 1126.