

На правах рукописи

ПРЕСНЯКОВА МАЙЯ ВЛАДИМИРОВНА

**НОВЫЕ ФОСФАТЫ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ. СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ, ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2004

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела
химического факультета Нижегородского государственного
университета им. Н.И.Лобачевского

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Орлова Альбина Ивановна
кандидат технических наук
Казанцев Герман Никандрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корреспондент
РАН, профессор Чурбанов М.Ф. (ИХВВ РАН)
кандидат химических наук, доцент
Гришин И.А. (ННГУ)

Ведущая организация: Санкт-Петербургский технологический
институт (технический университет)

Защита состоится « ____ » _____ 2004 г. в ____ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам
в Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского
(г. Н.Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23, корп. 2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Сулейманов Е.В.

2005-4

861728

12483

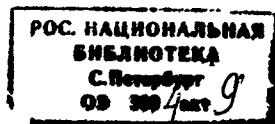
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование химии и кристаллохимии ортофосфатов каркасного строения, кристаллизующихся в структурном типе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), стимулируется постоянно возрастающим спросом со стороны современных технологий на новые кристаллические и, в том числе, керамические материалы. Такие соединения привлекают внимание благодаря возможности сочетания в них разнообразных полезных свойств, таких как высокая температура плавления, химическая и радиационная устойчивость, способность к формованию, высокая твердость, экологическая стабильность. Совокупность свойств фосфатов NZP строения является ценной для материалов космической и лазерной техники, нефтехимии и других областей, при разработке катализаторов, жаростойких композиционных и других функциональных материалов. Причем эти свойства можно направленно изменять, что обеспечивается большой изоморфной емкостью структуры и возможностью введения в состав соединений различных элементов в разных сочетаниях и соотношениях.

Одним из важных свойств NZP фосфатов является их малое и ультрамалое тепловое расширение, которое является следствием анизотропии: расширение-сжатие структуры вдоль различных кристаллографических направлений. Известны такие фосфаты, обладающие малым и ультрамалым тепловым расширением, анизотропия теплового расширения которых близка к нулю. Приготовленные из них керамики способны выдерживать резкие изменения тепловых нагрузок (тепловые "шоки") без микроразрушений. Однако таких фосфатов (также и других соединений) известно пока немного.

Большинство работ в области высокотемпературной кристаллохимии соединений NZP строения посвящено фосфатам циркония, других четырехвалентных элементов в сочетании с одно-, двух-, и трехвалентными элементами. Несмотря на более широкий список возможных составов фосфатов с пятивалентными элементами, по сравнению с фосфатами четырехвалентных элементов, исследованными являются лишь отдельные представители. В то же



время среди них можно ожидать наибольшее число представителей с малым, ультрамалым и регулируемым тепловым расширением.

Знания в области химии и кристаллохимии, в том числе высокотемпературной, каркасных фосфатов позволяют прогнозировать и создавать новые материалы определенной структуры с ожидаемыми свойствами, и среди них с малым тепловым расширением и близкой к нулю его анизотропией. Подобные исследования вносят также значительный вклад в формирование банка данных в области высокотемпературной кристаллохимии неорганических соединений.

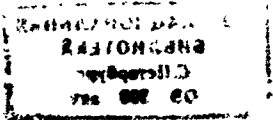
Основная цель работы: кристаллохимический прогноз, получение и исследование новых фосфатов NZP семейства с малым и регулируемым тепловым расширением.

Задачи:

1. Обоснование с кристаллохимических позиций составов фосфатов ниобия, тантала и циркония каркасного строения $\{[T_2(PO_4)_3]^{n-}\}_{3x}$ с ожидаемой структурой типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) (Т - каркасообразующие катионы, n - заряд каркаса).
2. Синтез сложных ортофосфатов ниобия, тантала и циркония с 1-, 2-, 3-валентными элементами каркасного строения с различными вариантами предполагаемого заселения кристаллографических позиций структуры и их характеристика методами ИК спектроскопии и рентгеновского анализа.
3. Изучение кристаллохимических закономерностей фазообразования в изучаемых рядах фосфатов каркасного строения. Изучение влияния сочетаний и соотношений катионов на концентрационные и температурные области реализации структуры NZP.
4. Изучение кристаллохимических закономерностей теплового расширения фосфатов ниобия, тантала и циркония. Разработка фосфатов с малым и регулируемым тепловым расширением.

Положения, выносимые на защиту:

- 1 "Конструирование" новых кристаллических фосфатных соединений с 5-валентными элементами со структурой NZP как основы материалов, устойчивых к термическим нагрузкам.



2. Разработка и оптимизация способов приготовления и синтез новых фосфатов ниобия, тантала и циркония с ожидаемым строением.
3. Кристаллохимические данные по фосфатам ниобия, тантала и циркония с одно-, двух-, трехвалентными элементами.
4. Кристаллохимические закономерности поведения фосфатов ниобия, тантала и циркония при нагревании. Тепловое расширение.

Научная новизна работы. На основе кристаллохимического прогноза предсказаны составы фосфатов каркасного строения и получены новые сложные фосфаты ниобия, тантала и циркония с 1-, 2- и 3-валентными элементами, в которых изменение катионного состава обеспечивало образование каркасов с зарядами от 0 до 4. Определены кристаллографические характеристики синтезированных соединений. Для некоторых фосфатов уточнена их структура. Получены новые данные в области высокотемпературной кристаллохимии фосфатов. Выявлены зависимости термического расширения фосфатов от природы каркасообразующих катионов, их сочетания и количественных соотношений и, следовательно, от степени заполнения межкаркасных позиций структуры.

Практическая значимость работы. Получены новые термостойкие с малым тепловым расширением сложные ортофосфаты ниобия, тантала, а также циркония с одно-, двух- и трехвалентными элементами. Получены фосфаты ниобия, тантала и циркония с ультрамалым и регулируемым тепловым расширением. Установлены параметры их термического расширения в интервале температур 20-800°C.

Апробация работы. Основные материалы диссертации представлены на 16 Российских и 3 Международных конференциях по кристаллохимии, неорганическим материалам, по теплофизическим свойствам, термическому анализу и материаловедению, нескольких молодежных конференциях по общей химии, результаты работ опубликованы в Сборниках докладов и тезисов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах: Журнал неорганической химии, Журнал прикладной химии, Конструкции из

композиционных материалов, High Temperatures - High Pressures, Journal of Material Science Letters; Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements.

Объем и структура. Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа содержит 29 таблиц и 26 рисунков. Список литературы включает 150 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Экспериментальная работа выполнена диссертантом на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Часть экспериментов выполнены в ФГУП ГНЦ РФ Физико-энергетический институт: Институт радиационного материаловедения и технологий (г. Обнинск), в МГУ им. М.В. Ломоносова на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета (г. Москва) и в Объединенном институте ядерных исследований в лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка (г. Дубна).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. Фосфаты пяти- и четырехвалентных элементов.

Кристаллохимические исследования. Поведение при нагревании.

Литературный обзор

Сложные фосфаты четырех- и пятивалентных элементов каркасного строения и их кристаллохимия

Фосфаты, кристаллизующиеся в структурном типе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), имеют каркасное строение и характеризуются каркасами вида $\{[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$, где $\text{T} = \text{A}^{\text{I}}, \text{B}^{\text{II}}, \text{R}^{\text{III}}, \text{M}^{\text{IV}}, \text{C}^{\text{V}}$ - элементы в степенях окисления +1, +2, +3, +4, +5, соответственно.

Такие соединения описываются кристаллохимической формулой вида $(\text{M1})(\text{M2})_2[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]$. Межкаркасные позиции M1 и M2 (дифференцированные, в соотношении 1:3) могут быть свободны, частично или полностью заняты различными катионами, от чего заряд каркаса n изменяется от 0 до 4.

Среди сложных фосфатов пятивалентных элементов с каркасами $[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}$ и кристаллизующихся в структурном типе NZP, изучены некоторые фосфаты с

зарядом каркаса $n=0$ (формульные типы $R^{III}_{1/2}C^V_{3/2}(PO_4)_3$, $M^{IV}C^V(PO_4)_3$) и $n=1$ (формульные типы: $A^I R^{III} C^V(PO_4)_3$ и $B^{II}_{1/2} R^{III} C^V(PO_4)_3$), сведения о фосфатах с зарядами $n > 1$ ограничены лишь несколькими составами.

Фосфаты с четырехвалентными элементами представлены в литературе достаточно большим числом соединений. Однако многие из них имеют каркасы с односортными катионами вида $[M^{IV}_2(PO_4)_3]$. Значительно меньше сведений о формировании фаз, в каркасе которых четырехвалентные катионы существуют совместно с катионами другой валентности, а также с меняющимися составами и, соответственно, зарядами каркасов n .

Такая же картина характерна и для работ в области высокотемпературной кристаллохимии каркасных фосфатов. Большая часть работ посвящена фосфатам четырехвалентных элементов с одно- и двухвалентными элементами (односортные катионы $T = M^{IV}$). Поведение фосфатов пятивалентных элементов при нагревании изучалось лишь для некоторых соединений вида $M^{IV}C^V(PO_4)_3$. Недостаточно изученных соединений, в которых плавно изменяли катионный состав и, следовательно, заряд каркаса. Исследование последних представляет особый интерес, т.к. регулируемое изменение катионного состава фосфатов ведет к постепенному изменению свойств материалов, в т.ч. термических.

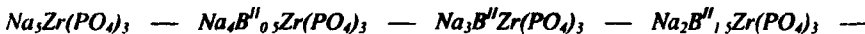
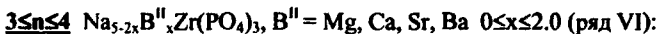
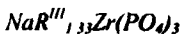
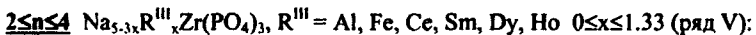
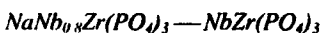
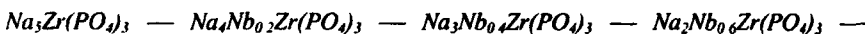
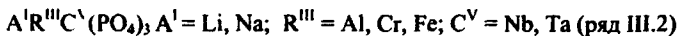
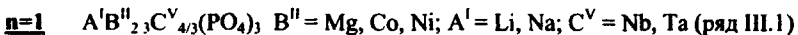
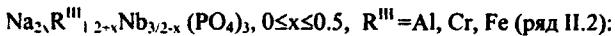
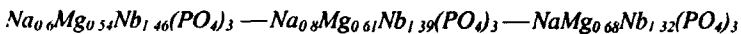
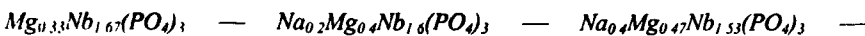
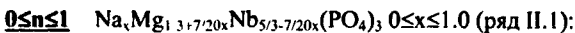
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

Объекты исследования: сложные фосфаты ниобия, тантала и циркония с 1-, 2-, 3-валентными элементами. Методы синтеза и исследования.

Поведение при нагревании

В основу "конструирования" объектов-фосфатов каркасного строения $[T_2(PO_4)_3]^n$ с ожидаемой структурой типа $NaZr_2(PO_4)_3$ был положен принцип закономерного изменения катионного состава ($T_2 = T'_a T''_b$ и $a+b=2$), приводящего к изменению заряда каркаса n ($0 \leq n \leq 4$). В качестве объектов выбраны фосфаты со следующими сочетаниями катионов: $T' T''$ - $B^{II} C^V$, $R^{III} C^V$, $M^{IV} C^V$, $R^{III} M^{IV}$, $B^{II} M^{IV}$, $A^I M^{IV}$. Используемые соотношения $T' : T''$ обеспечивали изменение заряда каркаса от $n=0$ до $n=4$.

Объекты исследования представлены следующими соединениями и рядами соединений:



Для синтеза фосфатов использовали методы, основанные на взаимодействии растворов солей металлов или их оксидов с фосфорной кислотой или дигидрофосфатом аммония и последующих стадиях термической и механической обработки смеси компонентов и промежуточных продуктов реакций.

Полученные образцы представляли собой белые или окрашенные порошки.

Для их идентификации и определения физико-химических характеристик использовали методы рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии,

электронного микронного анализа. Для изучения термического расширения использовали метод высокотемпературной рентгенографии.

Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометрах ДРОН - 2.0, ДРОН - 3М в CoK_α фильтрованном излучении с $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$ и в CuK_α фильтрованном излучении с $\lambda = 1.54056$. Уточнение структур проводились по данным порошковой нейтрографии. Рентгенограммы записывали на дифрактометре АДП-2 ($\lambda(\text{CuK}_\alpha)$, Ni-фильтр) при сканировании с шагом 0.02° по 2θ и экспозицией 10 с. Нейтрограммы регистрировали на времяпролетном дифрактометре ДН-2 (импульсный реактор ИБР-2, ОИЯИ г. Дубна). Для определения осевых коэффициентов теплового расширения использовали линейный координатный детектор с системой регистрации «Комби-1» (ГНЦ РФ Физико-энергетический институт, г. Обнинск). ИК спектры были записаны на спектрофотометре SPECORD-75IR в диапазоне волновых чисел $1800\text{-}400 \text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре. Элементный состав определяли методом электронного микронного анализа на приборе “Camebax” с энергодисперсионных детектором Link AN-1000.

ГЛАВА 3. Кристаллохимические исследования фосфатов ниобия, тантала и циркония с 1-, 2-, 3-валентными элементами каркасного строения $[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}$

3.1. Фосфаты ниобия и тантала

В рядах синтезированных фосфатов пентавалентных элементов Nb и Ta вида $\text{B}^{\text{II}}_{1/3}\text{C}^{\text{V}}_{5/3}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{C}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (ряд I.1) и $\text{R}^{\text{III}}_{1/2}\text{C}^{\text{V}}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{C}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (ряд I.2); вида $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3+7/20x}\text{Nb}_{5/3-7/20x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) (ряд II.1) и $\text{Na}_{2x}\text{R}^{\text{III}}_{0.5+x}\text{Nb}_{1.5-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, 0 \leq x \leq 0.5$) (ряд II.2); и вида $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}_{2/3}\text{C}^{\text{V}}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{B}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{C}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (ряд III.1) и $\text{A}^{\text{I}}\text{R}^{\text{III}}\text{C}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{R}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{C}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (ряд III.2) по данным рентгенофазового анализа (РФА) была установлена принадлежность всех соединений к структурному типу $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP). Для примера на рис. 1 представлены рентгенограммы фосфатов ряда $\text{Na}_{2x}\text{Fe}_{0.5+x}\text{Nb}_{1.5-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Однако, не во всех случаях имело место образование монофазных продуктов. Так, на рентгенограммах образцов вида $\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и

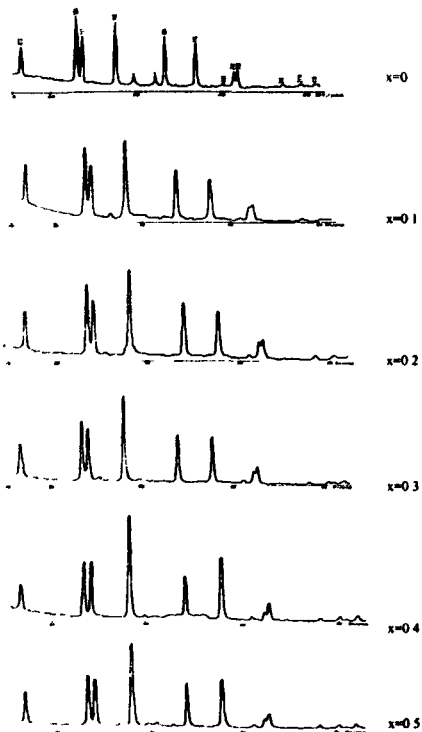


Рис 1 Рентгенограммы фосфатов вида $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/3+7/20x}\text{Nb}_{5/3-7/20x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

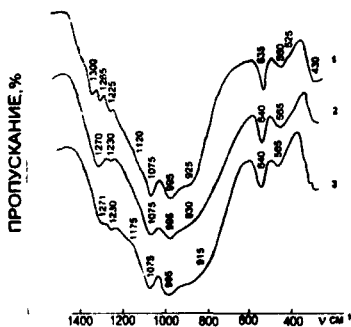


Рис 2. ИК спектры фосфатов $\text{B}_{1-x}\text{Nb}_{5/3x}(\text{PO}_4)_3$ B= Mg(1), Co(2), Ni(3).

$\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, кроме основной NZP фазы присутствовали малоинтенсивные рефлексы оксофосфата ниобия NbOPO_4 (пр.гр. P4/n).

В ряду фосфатов вида $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3+7/20x}\text{Nb}_{5/3-7/20x}(\text{PO}_4)_3$ $0 \leq x \leq 1.0$ (ряд II.1) в качестве монофазных продуктов были получены фосфаты при $x=0$ и $x=0.2$. На дифрактограммах фосфатов с $x = 0.4+1.0$ присутствовали рефлексы отражения исходных веществ и оксофосфата ниобия.

В изформульном ряду фосфатов $\text{A}^I\text{B}^{II}_{2/3}\text{C}^V_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ $\text{A}^I=\text{Li}, \text{Na}$, $\text{B}^{II}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$, $\text{C}^V=\text{Nb}, \text{Ta}$ (ряд III.1) в виде индивидуальных фаз были получены соединения тантала с Mg и Ni.

ИК спектры образцов, полученных в виде индивидуальных фаз, свидетельствовали о принадлежности данных соединений к классу ортофосфатов. В спектрах наблюдались следующие полосы поглощения: широкая интенсивная полоса в области $1270-995 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к валентным асимметричным ν_3 колебаниям P-O связи фосфатного тетраэдра, полосы в области $635-525 \text{ см}^{-1}$ отнесенные к деформационным ν_4 колебаниям, и полоса в районе 400 см^{-1} - к деформационным ν_2 колебаниям. Для примера, на рис. 2 представлены спектры фосфатов вида $\text{B}^{II}_{1-x}\text{Nb}_{5/3x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{B}^{II}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Для рассматриваемых фосфатов были рассчитаны параметры элементарных ячеек (табл. 1). Изменение катионного состава, и связанное с ним изменение заряда каркаса и степени заполнения катионами межкаркасных полостей типа M1 (от $q=0$ (ряд I) до $q=1$ (ряд III)), не приводило к значительным изменениям кристаллографических характеристик. Близость параметров элементарных ячеек обусловлена незначительным содержанием катионов со степенью окисления +2, +3, входящих в состав фосфатов, а также малым различием ионных радиусов.

Таблица 1. Реализация структурного типа NZP и изменение параметров элементарных ячеек изучаемых фосфатов ниобия и тантала.

Катионный состав	Пр.гр.	Параметры элементарных ячеек фосфатов. А		Число занятых М позиций. q
		a	c	
$B_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3$ B=Mg, Co, Ni	$R\bar{3}c$	8.637/8.642	22.08/22.11	0
$B_{1/3}Ta_{5/3}(PO_4)_3$ B=Mg, Co, Ni	$R\bar{3}c$	8.372/8.640	22.02/22.12	0
$Na_xMg_{1/3+1/20x}Nb_{5/3-1/20x}(PO_4)_3$	$R\bar{3}c$ ($0 \leq x \leq 0.2$)	8.627/8.642	22.03/22.11	$0 \leq q \leq 2$
$Na_{2x}R_{1/2+1}Nb_{3/2-x}(PO_4)_3$				
R=Al	$R\bar{3}c$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	8.484/8.577	21.72/21.98	$0 \leq q \leq 1$
R=Cr	$R\bar{3}c$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	8.538/8.612	21.97/22.08	$0 \leq q \leq 1$
R=Fe	$R\bar{3}c$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	8.592/8.615	22.04/22.07	$0 \leq q \leq 1$
$LiB_{2/3}Ta_{4/3}(PO_4)_3$ B=Mg, Ni	$R\bar{3}c$	8.613/8.633	21.93/21.97	1
$NaB_{2/3}Ta_{4/3}(PO_4)_3$ B=Mg, Ni	$R\bar{3}c$	8.603/8.663	22.05/22.14	1
$LiRTa(PO_4)_3$ R=Al, Cr, Fe	$R\bar{3}c$	8.527/8.804	21.64/22.09	1
$NaRNb(PO_4)_3$ R=Al, Cr, Fe	$R\bar{3}c$	8.484/8.593	21.78/22.09	1
$NaRTa(PO_4)_3$ R=Al, Cr, Fe	$R\bar{3}c$	8.479/8.626	21.86/22.12	1

3.2. Фосфаты циркония

В каркасных фосфатах $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$ циркония натрия и ниобия, циркония и трехвалентных элементов, циркония и двухвалентных элементов вида $Na_{5-5x}Nb_xZr(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$), $Na_{5-3x}R^{III}_xZr(PO_4)_3$ ($R^{III}=Al, Fe, Ce, Sm, Dy$). Но: $0 \leq x \leq 1.33$) и $Na_{5-2x}B^{II}_xZr(PO_4)_3$ ($B^{II}=Mg, Ca, Sr, Ba$; $0 \leq x \leq 2.0$) за счет изменения катионного состава x заряд каркаса n и, следовательно, степень занятости межкаркасных полостей M1 и M2 типа (q) изменялись в более широком интервале: заряд каркаса - $0 \leq n \leq 4$, $2 \leq n \leq 4$, $3 \leq n \leq 4$ и степень заселенности позиций типа M - $0 \leq q \leq 4$, $2 \leq q \leq 4$, $3 \leq q \leq 4$, соответственно.

Фосфаты вида $\text{Na}_{5-3x}\text{Nb}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ кристаллизовались, по данным РФА, в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$). Фосфаты вида $\text{Na}_{5-3x}\text{R}^{\text{III}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($R^{\text{III}}=\text{Al, Fe, Dy, Ho}$) так же характеризовались пр. гр. $R\bar{3}c$. Что касается фосфатов церия и самария вида $\text{Na}_2\text{CeZr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{SmZr}(\text{PO}_4)_3$ ($x=1.0$), то они кристаллизовались в структурном типе монацита (пр. гр. $P2_1/n$).

ИК спектры этих соединений содержали полосы колебаний P-O связей фосфатного тетраэдра, характерные для NZP семейства.

Совместный анализ результатов РФА и ИК спектроскопии синтезированных фосфатов циркония и щелочноземельных элементов вида $\text{Na}_{5-2x}\text{B}^{\text{II}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ позволил определить концентрационную область реализации структуры NZP. Полученные соединения с магнием ($0 \leq x \leq 2.0$) имели ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}c$). В системе с $\text{B}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$ с увеличением содержания катиона B^{II} происходило изменение симметрии фосфатного тетраэдра от пр. гр. $R32$ (при $x \leq 1.0$) до пр. гр. $R\bar{3}c$ (при $1.0 < x \leq 2.0$). В ряду $\text{Na}_{5-2x}\text{Ba}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0$ и 1.0) симметрия понижена до пр. гр. $C2/c$. В данном ряду в интервале значений $x > 1$ образования индивидуальных соединений не наблюдалось.

Для вышеописанных фосфатов циркония были рассчитаны параметры гексагональных ячеек (a и c), кристаллизующихся в структурном типе натрий-цирконий фосфата (табл. 2). Параметры моноклинной ячейки фосфатов церия и самария составили: $a=6.817\text{\AA}$, $b=7.00\text{\AA}$, $c=6.463\text{\AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=103.48^\circ$, $V=299.91\text{\AA}^3$ для $\text{Na}_2\text{CeZr}(\text{PO}_4)_3$ и $a=6.075\text{\AA}$, $b=7.012\text{\AA}$, $c=6.517\text{\AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=103.3^\circ$, $V=270.16\text{\AA}^3$ для $\text{Na}_2\text{SmZr}(\text{PO}_4)_3$

Наблюдается характерная для NZP семейства корреляционная зависимость параметров элементарных ячеек для фосфатов вида $\text{Na}_{5-2x}\text{B}^{\text{II}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{5-3x}\text{R}^{\text{III}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($R^{\text{III}}=\text{Al, Fe, Dy, Ho}$) от состава и, следовательно, от числа занятых M позиций (q) (рис. 3).

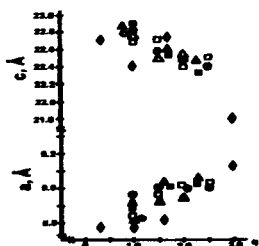


Рис.3. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов $\text{Na}_{5-3x}\text{R}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($R = \text{Al} (\circ), \text{Fe} (\diamond), \text{Dy} (\square), \text{Ho} (\triangle)$) и $\text{Na}_{5-2x}\text{B}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{B} = \text{Mg} (\Delta), \text{Ca} (\square), \text{Sr} (\bullet)$) от числа занятых позиций (q). $\diamond - \text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($q=3$)

Таблица 2. Реализация структурного типа NZP и изменение параметров элементарных ячеек изучаемых фосфатов циркония.

Катионный состав	Пр.гр.	Параметры элементарных ячеек фосфатов. А		Число занятых М позиций. q
		a	c	
$\text{Na}_{3-5x}\text{Nb}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	8.738/9.160	21.8/22.78	$0 \leq q \leq 4$
$\text{Na}_{3-3x}\text{R}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$				
R=Al	$\text{R}\bar{3}\text{c} (x=1.0) \text{C}2/\text{c} (x=0)$	8.788/9.160	21.80/22.74	$2 \leq q \leq 4$
Fe	$\text{R}\bar{3}\text{c} (0.33 \leq x \leq 1.33) \text{C}2/\text{c} (x=0)$	8.767/9.160	21.80/22.75	$2 \leq q \leq 4$
Dy	$\text{R}\bar{3}\text{c} (0.33 \leq x \leq 1.0) \text{C}2/\text{c} (x=0)$	8.848/9.160	21.80/22.83	$2 \leq q \leq 4$
Ho	$\text{R}\bar{3}\text{c} (0.33 \leq x \leq 1.0) \text{C}2/\text{c} (x=0)$	8.864/9.160	21.80/22.83	$2 \leq q \leq 4$
$\text{Na}_{3-2x}\text{B}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$				
B=Mg	$\text{R}\bar{3}\text{c} (1.0 \leq x \leq 2.0) \text{C}2/\text{c} (x=0)$	8.800/9.160	21.80/21.78	$3 \leq q \leq 4$
B=Ca	$\text{R}\bar{3}\text{c} (1.0 \leq x \leq 2.0) \text{R}32(0 \leq x \leq 0.5)$	8.795/9.152	21.83/22.74	$3 \leq q \leq 4$
B=Sr	$\text{R}\bar{3}\text{c} (1.0 \leq x \leq 2.0) \text{R}32(0 \leq x \leq 0.5)$	8.804/9.152	21.83/22.80	$3 \leq q \leq 4$
B=Ba	$\text{C}2/\text{c} (0 \leq x \leq 1.0)$	9.128/9.160	22.80/22.82	$3 \leq q \leq 4$

3.3. Уточнение структуры фосфата $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$ методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда)

Структура фосфата $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$ была уточнена методом Ритвельда по данным порошковой нейтронографии. Уточнение координат базисных атомов проводилось в рамках пр. гр. $\text{R}\bar{3}\text{c}$, с использованием фосфата $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ в качестве структурного аналога. Теоретические и рассчитанные спектры нейтронной дифракции приведены на рис. 4.

Фрагмент структуры фосфата $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$, построенный по полученным данным, показан на рис. 5. Ее основой является трехмерный каркас смешанного типа с общей формулой $[\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3]$, состоящий из дискретных октаэдров TO_6 (в данном случае $(\text{Fe}/\text{Nb})\text{O}_6$) и фосфатных тетраэдров PO_4 . Катионы железа и ниобия располагаются на осях $\bar{3}$ и статистически распределяются по 12-кратной позиции (00z), координируясь 6 атомами кислорода. Характерным фрагментом каркаса такого типа является группировка ("димер") из двух октаэдров, связанных тремя мостиковыми тетраэдрами $\{\text{T}_2(\text{PO}_4)_3\}$, наличие которой характерно для большого числа каркасных ортофосфатов NZP-подобного строения. Указанные группировки "нанизаны" на ось $\bar{3}$ и объединяются в трехмерную вязь путем обобществления концевых атомов кислорода соседних димеров. Таким образом,

образующийся трехмерный смешанный каркас $[\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3]$ охватывает все катионы структуры.

I. отн.ед.

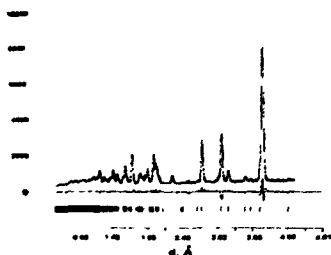


Рис. 4. Нейтроннограмма фосфата $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$

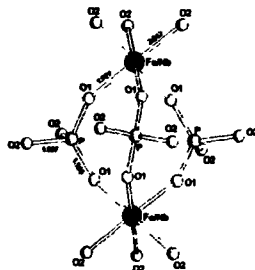
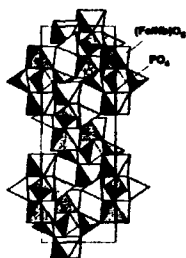


Рис. 5. Фрагмент структуры фосфата $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$

Результаты проведенного структурного исследования показывают, что увеличение разницы в размерах ($\Delta r/r_{\text{min}}=16\%$ - $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$ и $\Delta r/r_{\text{min}}=5\%$ - $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$) и зарядах каркасообразующих катионов в соединениях с электронейтральным каркасом сопровождается увеличением структурных деформаций. Это не приводит к изменению симметрии кристаллической решетки, о чем свидетельствует реализованная и установленная для фосфата железа ниобия $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$ тригональная структура с пр. гр. $R\bar{3}c$.

ГЛАВА 4. Высокотемпературная кристаллохимия сложных ортофосфатов ниобия, тантала и циркония с 1-, 2-, 3-валентными элементами каркасного строения $[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}$

Методом высокотемпературной рентгенографии исследовано тепловое расширение фосфатов ниобия, тантала и циркония с одно-, двух- и трехвалентными элементами, кристаллизующихся в структурном типе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, в интервале температур от комнатной до 800°C .

4.1. Фосфаты ниобия

По данным высокотемпературной рентгенографии для фосфатов вида $\text{B}^{\text{I}}\text{R}^{\text{I}}\text{C}^{\text{V}}\text{M}^{\text{I}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{B}^{\text{II}}=\text{Mg, Co, Ni}$, $\text{C}^{\text{V}}=\text{Nb, Ta}$ и $\text{R}^{\text{III}}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{R}^{\text{III}}=\text{Al, Cr, Fe}$

были рассчитаны параметры элементарных ячеек a и c при разных температурах. Прослеживается тенденция уменьшения параметра a и увеличения параметра c гексагональной ячейки в исследуемых фосфатах с увеличением температуры.

Для примера на рис. 6 приведена зависимость параметров a и c от температуры для соединений вида $B^{II}_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3$, $B^{II} = Mg, Co, Ni$. Кристаллографические параметры a и c при нагревании изменяются незначительно.

Структура фосфатов обладает незначительной анизотропией теплового расширения: сжатие вдоль оси a ($\alpha_a < 0$) и расширение вдоль оси c ($\alpha_c > 0$) (табл. 3). Такое поведение является характерным для семейства NZP фосфатов.

Каркас таких фосфатов практически не деформируется при нагревании. Известно, что основной вклад в расширение NZP структуры при нагревании вносят деформации межкаркасных полиэдров, которые в данных соединениях остаются вакантными. Следовательно, в рассматриваемых фосфатах с $n=0$ тепловое расширение соединений должно быть минимальным. Этот прогноз полностью оправдался для вышеописанных фосфатов вида $B^{II}_{1/3}C^V_{5/3}(PO_4)_3$, $B^{II} = Mg, Co, Ni$; $C^V = Nb, Ta$ и $R^{III}_{1/2}Nb_{3/2}(PO_4)_3$, где $R^{III} = Al, Cr, Fe$ (табл. 3).

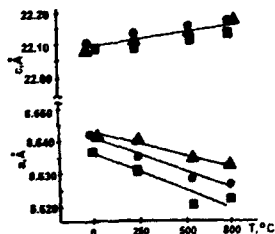


Рис. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки a (Å) и c (Å) фосфатов вида $B^{II}_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3$. $B^{II} = Mg$ (●), Co (▲), Ni (■) от температуры T , °C.

Таблица 3. Данные высокотемпературной рентгенографии фосфатов вида $B^{II}_{1/3}C^V_{5/3}(PO_4)_3$, $B^{II} = Mg, Co, Ni$; $C^V = Nb, Ta$ и $R^{III}_{1/2}Nb_{3/2}(PO_4)_3$, где $R^{III} = Al, Cr, Fe$. 20-800°C. (α_a , °C⁻¹; α_c , °C⁻¹; α_{cp} , °C⁻¹; $|\alpha_c - \alpha_a|$, °C⁻¹).

$B, R/C$ $\alpha \cdot 10^6$	Mg/Nb	Co/Nb	Ni/Nb	Mg/Ta	Co/Ta	Ni/Ta	Al/Nb	Cr/Nb	Fe/Nb
α_a	-2.3	-1.5	-2.2	-1.4	-0.5	-0.1	-1.1	-2.2	-2.6
α_c	3.4	4.4	3.0	2.4	3.7	3.2	0	1.36	1.3
α_{cp}	-0.4	0.5	-0.5	-0.1	0.9	1.0	-0.7	-1.0	-1.3
$ \alpha_c - \alpha_a $	5.7	5.9	5.2	3.7	4.2	3.3	1.1	3.61	3.9

Очевидно, что средние значения коэффициентов теплового линейного расширения (КТЛР) для некоторых из соединений с $n=0$ близки к нулю по абсолютной величине (табл. 3) и являются отрицательными. Сжатие некоторых соединений NZP строения при нагревании является следствием сжатия структуры вдоль направлений a и b ($\alpha_a = \alpha_b$) при малом растяжении вдоль оси c ($\alpha_{cp} = \frac{1}{3} \alpha_a + \frac{1}{3} \alpha_b + \frac{1}{3} \alpha_c$).

Фосфаты вида $\text{Na}_{2x}\text{R}^{\text{III}}_{0.5+x}\text{Nb}_{1.5-x}(\text{PO}_4)_3$ $\text{R}^{\text{III}}=\text{Al, Cr, Fe}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) образуют ряды, в которых за счет изменения катионных составов (x) происходит изменение заряда каркаса n от 0 до 1. В этих рядах при переходе к фосфатам с более высоким содержанием натрия и, соответственно, от $n=0$ к $n=1$ анизотропия теплового расширения нарастает (рис.7). За счет этого средние КТЛР остаются незначительными. Отмечаемая для рядов Na, Al, Nb-, Na, Cr, Nb- и Na, Fe, Nb- фосфатов закономерность

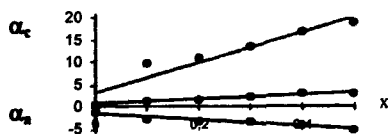


Рис.7 Зависимость параметров теплового расширения $\alpha \times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ от изменения состава x в фосфатах вида $\text{Na}_{2x}\text{Al}_{0.5+x}\text{Nb}_{1.5-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

изменения деформаций структуры при нагревании обусловлена двумя взаимосвязанными причинами: 1) изменением числа менее прочносвязанных катионов (связь Na-O имеет наименьший вклад ковалентной составляющей) и 2) изменением числа незанятых M1-позиций (известно, что вакантные позиции типа M1 расширяются при нагревании незначительно). Минимальными значениями $|\alpha_a|$, $|\alpha_c|$ и анизотропии $|\alpha_a - \alpha_c|$ обладают крайние члены рядов $\text{R}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}^{\text{III}}=\text{Al, Cr, Fe}$) с электронейтральными каркасами. Из них фосфат $\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}(\text{PO}_4)_3$ характеризуется ультрамалым тепловым расширением и ультрамалой анизотропией ($\alpha_a = -1.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c \approx 0$, $\alpha_{cp} \approx 0$, $|\alpha_a - \alpha_c| = 1.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Структура фосфатов с зарядом каркаса $n=1$ вида $\text{LiB}^{\text{II}}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ $\text{B}^{\text{II}}=\text{Mg, Ni}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{R}^{\text{III}}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$ $\text{A}^{\text{I}}=\text{Li, Na}$, $\text{R}^{\text{III}}=\text{Al, Cr, Fe}$ незначительно сжимается вдоль оси

a , расширяется вдоль оси c много больше чем сжимается вдоль оси a , особенно для соединений с трехвалентными элементами (табл. 4).

Таблица 4. Данные высокотемпературной рентгенографии фосфатов вида $\text{LiB}_{2/3}^{\text{II}}\text{Ta}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$, $\text{B}^{\text{II}}=\text{Mg, Ni}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{R}^{\text{III}}\text{Ta}(\text{PO}_4)_3$, $\text{A}^{\text{I}}=\text{Li, Na}$, $\text{R}^{\text{III}}=\text{Al, Cr, Fe}$ 20-800°C. ($\alpha_a, ^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_c, ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{cp}}, ^\circ\text{C}^{-1}$, $|\alpha_c - \alpha_a|, ^\circ\text{C}^{-1}$).

Фосфат	Коэффициенты теплового расширения ($\alpha \times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)			
	α_a	α_c	α_{cp}	$ \alpha_c - \alpha_a $
$\text{LiMg}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$	-0.3	4.9	1.4	5.2
$\text{LiNi}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$	0.1	4.3	1.5	4.2
$\text{LiAlTa}(\text{PO}_4)_3$	-1.2	9.9	2.5	11.1
$\text{LiCrTa}(\text{PO}_4)_3$	-0.9	11.2	3.1	10.3
$\text{LiFeTa}(\text{PO}_4)_3$	-2.6	11.2	2.0	13.8
$\text{NaAlTa}(\text{PO}_4)_3$	-0.9	11.2	3.1	12.1
$\text{NaCrTa}(\text{PO}_4)_3$	-4.5	15.9	2.3	20.4
$\text{NaFeTa}(\text{PO}_4)_3$	-4.1	16.4	2.7	20.5

Как очевидно, все фосфаты тантала обладают характерной для семейства NZP анизотропией теплового расширения. При замене катионов B^{II} на R^{III} в составе фосфатов анизотропия теплового расширения увеличивается. А при переходе от соединений тантала и трехвалентных элементов с литием ($r(\text{Li}^+) = 0.59 \text{ \AA}$) к соединениям с натрием ($r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA}$) анизотропия теплового расширения возрастает практически в 2 раза (от $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ до $20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). При этом природа каркасообразующих катионов мало сказывается на ее значении. Средние коэффициенты теплового расширения в пределах этого ряда изменяются в интервале от $2.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ до $3.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

4.2. Фосфаты циркония

На примере фосфатов циркония вида $\text{Na}_{5-5x}\text{Nb}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$), $\text{Na}_{5-3x}\text{R}^{\text{III}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}^{\text{III}}=\text{Al, Fe, Dy}$, $0 \leq x \leq 1.33$) и $\text{Na}_{5-2x}\text{B}^{\text{II}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{B}^{\text{II}}=\text{Mg, Ca, Sr}$, $0 \leq x \leq 2.0$) показано влияние концентрации межкаркасных катионов (типа M1 и M2) на поведение веществ при воздействии температуры.

Фосфаты вида $\text{Na}_{5-5x}\text{Nb}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ при $0 \leq x \leq 0.8$ обладают значительной анизотропией теплового расширения ($\alpha_a < 0$, $\alpha_c > 0$) (рис. 8). Максимальная анизотропия установлена для крайнего члена исследуемого ряда $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0$). При постепенном введении в состав соединений катиона ниобия и, соответственно, уменьшении числа занятых межкаркасных М позиций (q) происходит снижение термической деформации в структуре фосфатов и уменьшение анизотропии теплового расширения. Минимальными характеристиками КТЛР в этом ряду обладает фосфат $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$.

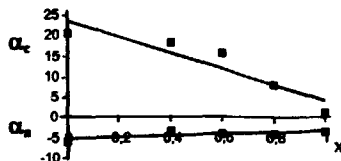


Рис.8. Зависимость коэффициентов теплового расширения ($\alpha \cdot 10^6 \text{°C}^{-1}$) фосфатов вида $\text{Na}_{5-5x}\text{Nb}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ от состава x.

Для фосфатов циркония с двух- и трехвалентными элементами вида $\text{Na}_{5-3x}\text{R}^{\text{III}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}^{\text{III}}=\text{Al, Fe, Dy}$) и $\text{Na}_{5-2x}\text{B}^{\text{II}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{B}^{\text{II}}=\text{Mg, Ca, Sr}$) также характерна анизотропия теплового расширения. Зависимость теплового расширения от изменения катионного состава и, соответственно, заряда каркаса и степени занятости межкаркасных позиций имеет более сложный характер.

Найденные средние значения коэффициентов теплового расширения $\alpha_{\text{ср}}$ изменяются в интервале от $3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ до $19 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ – для рядов $\text{Na}_{5-3x}\text{R}^{\text{III}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и от $3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ до $23.5 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ – для рядов $\text{Na}_{5-2x}\text{B}^{\text{II}}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$.

4.3. Изготовление керамических образцов и их исследование

На примере соединения с катионным составом вида $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ были изготовлены керамические образцы и для них были определены некоторые механические характеристики. Процесс изготовления керамики осуществлялся в несколько стадий: спекание исходных реагентов Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$, нагревание при 450, 600, 800°C, промежуточное диспергирование, прессование на пресс-автомате До-122 (740 МПа) и отжиг при температуре 1100°C в течение 12 часов. Образцы были изготовлены в виде таблеток разного размера ($d=7.5$ мм, $h= 5-15$ мм). Методом гидростатического взвешивания в керосине была определена плотность таблетки, относительная величина которой

составила $\rho_{\text{опт}}=90,5\%$. Прочность на сжатие определялась на универсальной гидравлической испытательной машине ЦД-4, усилие разрушения на аппарате 720 кг (диаметр таблетки $d=7,5\text{мм}$, высота $h=8,5\text{мм}$). Прочность образца составила величину $\sigma=1605\text{МПа}$.

ГЛАВА 5. Особенности фазо- и структурообразования сложных ортофосфатов ниобия, тантала и циркония каркасного строения. Поведение при нагревании. Обсуждение результатов

На основании кристаллохимического анализа фосфатов каркасного строения $\{[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}\}_{\infty}$, выполненного в настоящей работе, были предложены новые составы ортофосфатов ниобия, тантала и циркония и осуществлен их синтез. В них за счет различных сочетаний и соотношений катионов A^I , B^{II} , R^{III} , M^{IV} , C^V было возможно изменение заряда каркаса n от 0 до 4.

По результатам проведенных исследований установлено, что структура большинства фосфатов каркасного NZP строения имеет симметрию $R\bar{3}c$ (табл. 1, 2). В некоторых рядах фосфатов (IV, V, VI), в которых происходит изменение заряда каркаса $\{[\text{T}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}\}_{\infty}$, она понижается до $R32$ и $C2/c$. При этом изменения в параметрах элементарных ячеек фосфатов незначительны. Пространственные группы $R\bar{3}c$, $R32$ являются симметрично родственными и относятся к структурному типу NZP. Изменение симметрии структуры связано с незначительными искажениями каркасов фосфатов вследствие вхождения в них различных атомов, а также с разной степенью заполнения позиций каркаса катионами $B^{II}-C^V$, $R^{III}-C^V$, $M^{IV}-C^V$, A^I-M^{IV} , $R^{III}-C^V$, $B^{II}-M^{IV}$ и его полостей катионами A^I - от полностью вакантных до полностью занятых.

Для новых изученных нами фосфатов установлена характерная для каркасных фосфатов NZP строения корреляционная взаимосвязь в изменении кристаллографических параметров элементарной ячейки с изменением размера каркасообразующего катиона: оба параметра a , и c возрастают. На рис. 9 такая зависимость приведена для известных представителей NZP фосфатов разных катионных составов: с каркасами с $n=0$ вида $B^{II}_{1/3}\text{Nb}_{5/3}(\text{PO}_4)_3$, где $B^{II}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$; $R^{III}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$, где $R^{III}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Sb}$ и $M^{IV}C^V(\text{PO}_4)_3$, где $M^{IV}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ge}$,

Nb, $C^V=Nb$, Ta (a) и с каркасами с $n = 1$ вида $A^I B^{II}_{2/3} Nb_{4/3}(PO_4)_3$, где $A^I=Li, Na$, $B^{II}=Mg, Ni$; $A^I R^{III} C^V(PO_4)_3$, где $A^I=Li, Na$, $R^{III}=Al, Ti, V, In, Ni$, $C^V=Nb$, Ta и $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$, где $M^{IV}=Ti, Zr, Hf$ (b). Полученные в настоящей работе данные для фосфатов вида $B^{II}_{1/3} Nb_{5/3}(PO_4)_3$, $R^{III}_{1/2} Nb_{3/2}(PO_4)_3$, $A^I B^{II}_{2/3} Nb_{4/3}(PO_4)_3$, $A^I R^{III} C^V(PO_4)_3$,

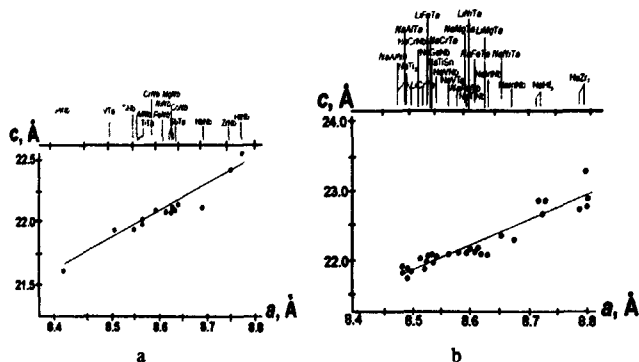


Рис.9. Параметры элементарной ячейки a и c каркасных фосфатов $[T_2(PO_4)_3]^n$
 $a - n=0$ и $b - n=1$

(на рис. 9 отмечены курсивом) хорошо согласуются с ранее известными.

Таким образом, прогноз структуры типа $NaZr_2(PO_4)_3$ в исследованных фосфатах в работе оправдался. Синтезированные и исследованные соединения дополнили большое семейство структурных аналогов натрия цирконий фосфата, существенно расширив в нем список фосфатов с элементами в степени окисления 5+.

Поведение синтезированных фосфатов при нагревании свидетельствует о высокой устойчивости структуры типа NZP в широком температурном интервале.

В полученных фосфатах ниобия, тантала и циркония происходит характерное для NZP семейства согласованное изменение параметров элементарной ячейки при воздействии температуры: расширение вдоль оси c и сжатие вдоль оси a . Структура некоторых фосфатов циркония и кальция стронция, диспрозия и гольмия расширяется при нагревании вдоль обоих кристаллографических направлений.

Как и предполагалось, фосфаты вида $B^{II}_{1/3}C^V_{5/3}(PO_4)_3$ $B^{II}=Mg, Co, Ni$, $C^V=Nb, Ta$ и $R^{III}_{1/3}Nb_{3/2}(PO_4)_3$ $R^{III}=Al, Cr, Fe$ с электронейтральными каркасами практически не расширяются при нагревании. Как установлено, все они незначительно сжимаются при нагревании вдоль оси a (b) и расширяются вдоль оси c , в результате чего у некоторых фосфатов появляются отрицательные значения среднего (объемного) теплового расширения (табл. 3). Влияние катионов, которые заселяют каркас соединений, практически незначительно.

На примере рядов фосфатов вида $Na_{2x}R^{III}_{1/2+x}Nb_{3/2-x}(PO_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.5$, $R=Al, Cr, Fe$, в которых за счет постепенного изменения соотношений R^{III} и Nb, изменяется заряд каркаса n от 0 до 1 и степень заполнения катионами Na межкаркасных полостей, продемонстрирована возможность направленного изменения теплового расширения (рис.10). Очевидно, что наблюдается одинаковая тенденция в изменении теплового расширения фосфатов вида $Na_{2x}R^{III}_{1/2+x}Nb_{3/2-x}(PO_4)_3$, $R^{III}=Al, Cr, Fe$. С увеличением концентрации атомов натрия в составе соединений и связанного с этим заполнения полостей каркаса происходит

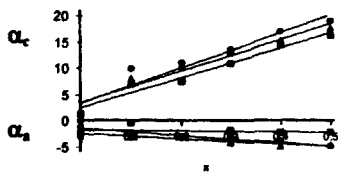


Рис. 10. Зависимость параметров теплового расширения ($\alpha \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) фосфатов $Na_{2x}R^{III}_{1/2+x}Nb_{3/2-x}(PO_4)_3$, $R^{III}=Al(\bullet), Cr(\blacksquare), Fe(\blacktriangle)$ от состава x .

увеличение анизотропии теплового расширения и абсолютных значений α_a и α_c . Из проведенных исследований установлено, что снижение анизотропии (уменьшение абсолютных значений α_a и α_c) происходит при уменьшении доли занятых межкаркасных позиций.

Согласно общепринятому механизму теплового расширения NZP фосфатов, движущей силой анизотропии является расширяемость связей Na-O с ростом температуры. Когда это происходит, то согласованное вращение полиэдров каркаса приводит к расширению вдоль оси c и сжатию вдоль оси a . На примере рядов фосфатов ниобия с Al, Cr и Fe показана возможность влияния степени занятости позиции типа M1 катионами натрия на термические свойства (рис. 10).

На примере рядов фосфатов циркония вида $Na_{5-3x}Nb_xZr(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $Na_{5-3x}R^{III}_xZr(PO_4)_3$ ($R^{III}=Al, Fe, Dy, 0 \leq x \leq 1.33$) и $Na_{5-2x}B^{II}_xZr(PO_4)_3$ ($B^{II}=Mg, Ca, Sr$,

$0 \leq x \leq 2.0$) показано влияние степени занятости межкаркасных М позиций (и М1 и М2) на поведение веществ при нагревании.

Из результатов проведенных исследований очевидно, что кристаллохимический фактор (эффект увеличения числа вакансий, рис.8, 10) и температурный фактор (эффект уменьшения температуры, рис. 6) приводят к одинаковому эффекту: уменьшению кристаллографических характеристик и, следовательно, к снижению деформаций структуры фосфатов при нагревании.

Обобщая данные по тепловому расширению, можно сформулировать следующий кристаллохимический принцип: регулируемое тепловое расширение соединений а, следовательно, и материалов, приготовленных на их основе, обеспечивается регулируемым изменением состава, которое обеспечивает регулируемое изменение доли вакантных позиций типа М1. Данный принцип помогает при создании веществ с необходимыми и оптимальными свойствами и дополняет другой, сформулированный в литературе принцип: увеличение размера катиона в полости М1 способствует снижению абсолютных значений осевых коэффициентов α_a и α_c .

Особую группу веществ составляют полученные нами фосфаты, обладающие незначительным тепловым расширением при ультрамалой его анизотропии. Это фосфаты $Mg_{1/3}C^V_{5/3}(PO_4)_3$, $Co_{1/3}C^V_{5/3}(PO_4)_3$, $Ni_{1/3}C^V_{5/3}(PO_4)_3$ ($C^V=Nb, Ta$), $Al_{1/2}Nb_{3/2}(PO_4)_3$, $Cr_{1/2}Nb_{3/2}(PO_4)_3$, $Fe_{1/2}Nb_{3/2}(PO_4)_3$.

Новые фосфаты ниобия и тантала существенно дополнили семейство структурных аналогов $NaZr_2(PO_4)_3$, характеризующихся малым и ультрамалым тепловым расширением при близкой к нулю анизотропии теплового расширения.

Керамические материалы, на основе соединений с такими характеристиками способны выдерживать перепады температур – тепловые “шоки” без механических микроразрушений. Эти уникальные по термомеханическим свойствам вещества несомненно найдут применение в современном мире новых материалов.

ВЫВОДЫ:

1. Проведен кристаллохимический анализ каркасных фосфатов $[T_2(PO_4)_3]^n$, кристаллизующихся в структурном типе $NaZr(PO_4)_3$ (NZP). На основании чего

представлены предполагаемые формульные типы каркасов с ожидаемым строением.

2. Синтезированы новые фосфаты ниобия, тантала и циркония с одно-(литий, натрий), двух-(магний, кальций, стронций, барий, кобальт, никель) и трехвалентными (алюминий, хром, железо, церий, самарий, диспрозий, гольмий) элементами, имеющие каркасное строение. Вариации катионного состава обеспечивали изменение заряда каркаса и, следовательно, занятость межкаркасных позиций. Полученные фосфаты охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии.

3. Выявлены кристаллографические особенности и закономерности их фазообразования. Установлено, что синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе натрий цирконий фосфата, пр.гр. $R\bar{3}c$ и $R32$. Рассчитанные кристаллографические характеристики близки между собой и незначительно зависят от природы катионов и их соотношений. Методом полнопрофильного анализа по данным порошковой нейтрографии уточнена структура фосфата ниобия вида $Fe_{1/2}Nb_{3/2}(PO_4)_3$. В рамках выбранной модели уточнены параметры элементарной ячейки и координационное окружение в катионных полиэдрах. Рассчитаны длины связей и валентные углы в исследованной структуре.

4. Методом высокотемпературной рентгенографии исследовано поведение синтезированных фосфатов ниобия, тантала и циркония при нагревании в интервале температур от комнатной до 800°C . Установлены зависимости теплового расширения фосфатов от катионного состава и, в соответствии с этим, от степени занятости межкаркасных позиций структуры (q) и заряда каркаса n . Среди исследованных фосфатов пятивалентных элементов выявлены представители, обладающие малыми и ультрамалыми характеристиками теплового расширения при близкой к нулю его анизотропии. Показана возможность и сформулирован принцип регулируемого изменения параметров теплового расширения за счет изменения катионного состава каркасов фосфатов, обеспечивающего изменение заселенности межкаркасных позиций.

5. Получены образцы керамики фосфата $NaFeNb(PO_4)_3$ и определены их некоторые механические характеристики.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Pet'kov V.I., Orlova A.I., Sukhanov M.V., Zharinova M.V., Kurazhkovskaya V.S. Synthesis and characterization of $M_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3$ ($M=Ng, Mn, Co, Ni, Cu$ or Zn) compounds with the Sodium Zirconium Phosphate framework structure // Journal of Material Science Letters. 2002. V. 21. P.513-516.
2. Orlova A.I., Kemenov D.V., Pet'kov V.I., Zharinova M. V., Kazantsev G. N., Samoilov S. G., Kurazhkovskaya V.S. Ultralow and negative thermal expansion in zirconium phosphate ceramics // High Temperatures - High Pressures. 2002. V. 34, № 3. P.315-322.
3. Pet'kov V.I., Sukhanov M.V., Orlova A.I., Zharinova M.V. Synthesis and characterization of Niobium-Bearing members of the NZP and $NbOPO_4$ structural families // Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements. 2002. V. 177. P. 1499-1501.
4. Орлова А.И., Жаринова М.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Петьков В.И., Куражковская В.С. Разработка научных основ новых фосфатно-циркониевых материалов с регулируемым тепловым расширением // Конструкции из композиционных материалов. 2002. № 3. С. 3-11.
5. Орлова А.И., Корытцева А.К., Жаринова М.В., Липатова Е.В., Бучирина Н.В. Исследование фазообразования и свойств фосфатов ниобия с трехвалентными элементами с общим архитектурным мотивом $\{[T_2(PO_4)_3]^n\}$ // Сб. статей Международной научно-технической конференции "Современные материалы и технологии-2002". Пенза, 29-31 мая 2002 г., с.36-38.
6. Орлова А.И., Петьков В.И., Жаринова М.В., Корытцева А.К., Суханов М.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Куражковская В.С. Синтез и тепловое расширение сложных фосфатов ниобия с двухвалентными элементами // Журнал прикладной химии. 2003. №1. С. 14-17.
7. Жаринова М.В., Орлова А.И., Корытцева А.К., Липатова Е.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Куражковская В.С. Новые фосфаты ниобия. Синтез, кристаллохимические исследования, поведение при нагревании // Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №2. С.
8. Орлова А.И., Кеменов Д.В., Самойлов С.Г., Казанцев Г.Н., Петьков В.И., Жаринова М.В. Разработка химически-, термо- и радиационноустойчивых материалов

с ультрамалым тепловым расширением // Сб. тез. докл. Материалы и изделия из них под воздействием различных видов энергии, Москва, 1999, С. 84-86.

9. Орлова А.И., Петьков В.И., Кеменов Д.В., Жаринова М.В., Самойлов С.Г., Казанцев Г.Н. Высокотемпературная рентгенография сложных фосфатов циркония и 1-, 2-, 3-валентных элементов // Сб. тез. докл. XIV Международного совещания по рентгенографии минералов, Санкт-Петербург, июнь 1999, С. 177.

10. Орлова А.И., Жаринова М.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Петьков В.И., Спиридонова М.Л. Разработка материалов с высокими и регулируемыми термомеханическими характеристиками // Сб. тез. докл. Научно-практической конференции Керамические материалы: производство и применение, Москва, 14-15 декабря 2000 г., С. 20-23.

11. Жаринова М.В., Коротина Е.В. Фосфаты сложного состава вида $Na_{5-n} \text{Э}_n \text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (Э- Ce, Sm, Dy, Ho; Al; Fe; Mg, Ca, Sr., Ba). Получение и изучение строения // Сб. тез. докл. Всероссийского молодежного семинара по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики, Н. Новгород, 23-24 мая 2000г., С. 30.

12. Pet'kov V.I., Sukhanov M.V., Orlova A.I., Zharinova M.V. Synthesis and characterization of Niobium-Bearing members of the NZP and NbOPO_4 structural families // XV international conference on phosphorus chemistry (ICPC 15). Sendai, Japan, July 29- August 3 2001, P.95.

13. Петьков В.И., Суханов М. В., Орлова А.И., Жаринова М.В., Куражковская В.С. Синтез, строение, свойства новых двойных NZP- и NbOPO_4 -подобных фосфатов ниобия и элементов со степенью окисления +2 // Сб. тез. док. IX международной научной конференции химия и технология каркасных соединений, Волгоград, 5-7 июня 2001г., С. 178-179.

14. Orlova A.I., Pet'kov V.I., Zharinova M.V., Koryttseva A.K., Sukhanov M.V., Kazantsev G.N., Samoilov S.G., Kurazhkovskaya V.S. Synthesis, structure and thermal expansion of complex framework phosphates $\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{5/3}(\text{PO}_4)_3$, (B - Mg, Co, Ni) // Book of abstracts. The 16-th European Conference on Thermophysical properties, London, UK, 1-4 September 2002, P. 23.

15. Orlova A.I., Koryttseva A.K., Zharinova M.V., Trubach I.G., Lipatova E.V., Buchirina N.V., Kazantsev G.N., Samoilov S.G. Structural and thermal expansion investigation of Fe-Nb-phosphates // Book of abstracts. The 16-th European Conference on Thermophysical properties, London, UK, 1-4 September 2002, P. 24.

16. Orlova A.I., Pet'kov V.I., Zharinova M.V., Koryttseva A.K., Sukhanov M.V., Kazantsev. Thermal expansion of framework phosphates $B_{1/3}Nb_{5/3}(PO_4)_3$, (B = Mg, Co, Ni) // Book of abstracts. Third International Conference on Inorganic Materials, Germany, 7-10 September 2002, P.173.
17. Трубоч И.Г., Бескровный А.И., Орлова.А.И., Корытцева А.К., Жаринова М.В., Липатова Е.В. Структурное исследование фосфатов $K_2PrZr(PO_4)_3$ и $Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ методом порошковой нейтрографии // Сб. Тез. докл. III Национальной кристаллохимической конференции, Черноголовка, 19-23 мая 2003, С. 144.
18. Орлова А.И., Жаринова М.В., Корытцева А.К., Петьков В.И., Липатова Е.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г. NZP конструкционные керамические материалы для критических условий. Регулируемое тепловое расширение. Сб. тез. докл. Научно-практической конференции Керамические материалы: производство и применение. Москва, 28-29 мая 2003, С.100-103.
19. Орлова А.И., Корытцева А.К., Липатова Е.В., Жаринова М.В., Трубоч И.Г., Нуждина Е.Е., Бучирин Н.В., Куражковская В.С., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Бескровный А.И. Новые фосфаты ниобия и тантала с 2^x- и 3^x-валентными элементами. Синтез. Кристаллохимия. Тепловое расширение // Сб. Тез. Докл. XV Международного совещания по рентгенографии и кристаллохимии минералов, Санкт-Петербург 15-19 сентября 2003г, С. 227.
20. Орлова А.И., Корытцева А.К., Липатова Е.В., Жаринова М.В., Трубоч И.Г., Нуждина Е.Е., Бучирин Н.В., Куражковская В.С., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Бескровный А.И. Новые фосфаты ниобия и тантала с 2^x- и 3^x-валентными элементами. Синтез, кристаллохимия. Тепловое расширение // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Казань 22-26 сентября 2003, С. 447.
21. Орлова А.И., Петьков В.И., Корытцева А.К., Китаев Д.Б., Жаринова М.В., Липатова Е.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Куликов И.А. Научные основы разработки термо- и радиационно устойчивой фосфатно-циркониевой керамики для инженерного барьера безопасности РАО // Сб. тез. докл. Четвертой Российской конференции по радиохимии. Радиохимия – 2003, г. Озерск 20-23 октября 2003, С. 213.

М. А. Сидоров —

Подписано в печать 24.12.2003. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Тир. 100 экз. Зак. 1809.

Типография Нижегородского госуниверситета.
Лицензия № 18-0099.
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

Р - - 2 1 6

РНБ Русский фонд

2005-4
12483

9