

УДК 548.736
doi: 10.18101/2306-2363-2017-1-10-17

МОЛИБДАТО-ФОСФАТЫ ОДНО- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© **Базаров Б. Г.**

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: jbaz@binm.ru

© **Чимитова О. Д.**

кандидат химических наук, научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: chimitova_od@mail.ru

© **Базарова Ж. Г.**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: jbaz@binm.ru

Исследовано получение молибдато-фосфатов методом твердофазной реакции замещением $(\text{PO}_4)_3$ на $(\text{MoO}_4)_2$ в двойных цирконийсодержащих фосфатах. Проведен рентгенографический анализ однофазных образцов щелочно-циркониевых (таллиевых) молибдато-фосфатов, который показал их гомогенность. Дифрактограммы однофазных образцов $\text{A}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом x .

Ключевые слова: молибдаты, фосфаты, таллий, двойные цирконийсодержащие фосфаты, твердофазная реакция, рентгенографический анализ, дифрактограммы.

В последние годы уделяется большое внимание поиску новых сложных молибдатов и фосфатов со свойствами активных диэлектриков. Помимо продолжения исследований поликатионных соединений, изучаются соединения со сложными анионами молибдато-фосфаты. Молибдато-фосфаты каркасного строения, кристаллизующиеся в структурном типе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), стимулируются постоянно возрастающим спросом со стороны современных технологий. Интерес исследователей к таким структурам объясняется перспективой их использования в качестве высокотехнологичных керамических материалов, способных практически не расширяться при нагревании и обладающих высокой ионной проводимостью.

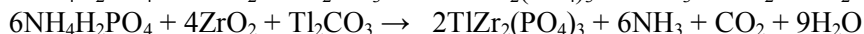
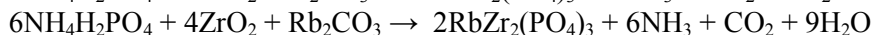
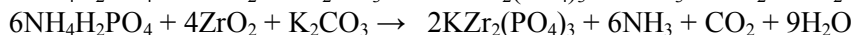
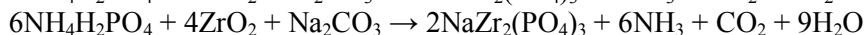
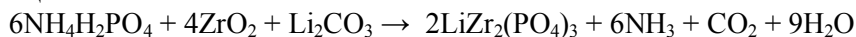
Многообразие составов и различных структурных форм сложных фосфатов обусловлено составляющими катионной части. Сведения о циркониевых соединениях с однозарядными катионами, в состав которых входит два тетраэдрических аниона, весьма ограничены. Ранее были получены молибдато-фосфаты $\text{A}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$, где A — $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ коллоидно-

химическим методом [1], а соединения с таллием получены не были. Отличительной особенностью таллия является совмещение в нем свойств щелочных элементов таких, как калий, рубидий, цезий, так и тяжелых металлов, как медь (I), серебро, свинец и другие. Этот же дуализм свойств характерен и для соединений таллия.

Целью данной работы является синтез сложных цирконийсодержащих молибдато-фосфатов твердофазной реакцией, а также изучение их строения и свойств.

Экспериментальная часть

С учетом известных параметров процесса твердофазного синтеза двойных фосфатов и молибдатов, нами были разработаны условия твердофазного синтеза молибдато-фосфатов. Двойные ортофосфаты циркония и одновалентных металлов (Li, Na, K, Rb, Tl) синтезировали из карбонатов соответствующих одновалентных металлов, оксида циркония и дигидрофосфата аммония квалификации «х.ч», «ч.» и «ч.д.а», соответственно. Реакционные смеси готовили тщательным смешиванием рассчитанных количеств компонентов (для приготовления 1 грамма двойного ортофосфата), отвечающих следующим реакциям:



Начальная температура синтеза составила 300⁰С для предотвращения расплавления и разложения исходных компонентов, конечная температура синтеза 910⁰С, температуру повышали на 50⁰С до 550⁰С, затем повышение температуры составило 20⁰С. Для обеспечения гомогенизации смеси образцы перетирали через каждые 20 ч. Достижение равновесия контролировали рентгенографически на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker. Для идентификации фазового состава продуктов использовали картотеку дифракционных данных.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы полученных двойных фосфатов приведены на рис. 1-4.

Двойной фосфат таллия-циркония нами получен впервые.

Анализ положения рефлексов на рентгенограммах соединений показал, что таллий- и рубидийсодержащие фосфаты изоструктурны между собой (рис. 5).

Также был получен молибдато-фосфат циркония, представляющий собой смесь α и β -формы при 870⁰С, с повышением температуры преобладающей становится β -форма (рис. 6).

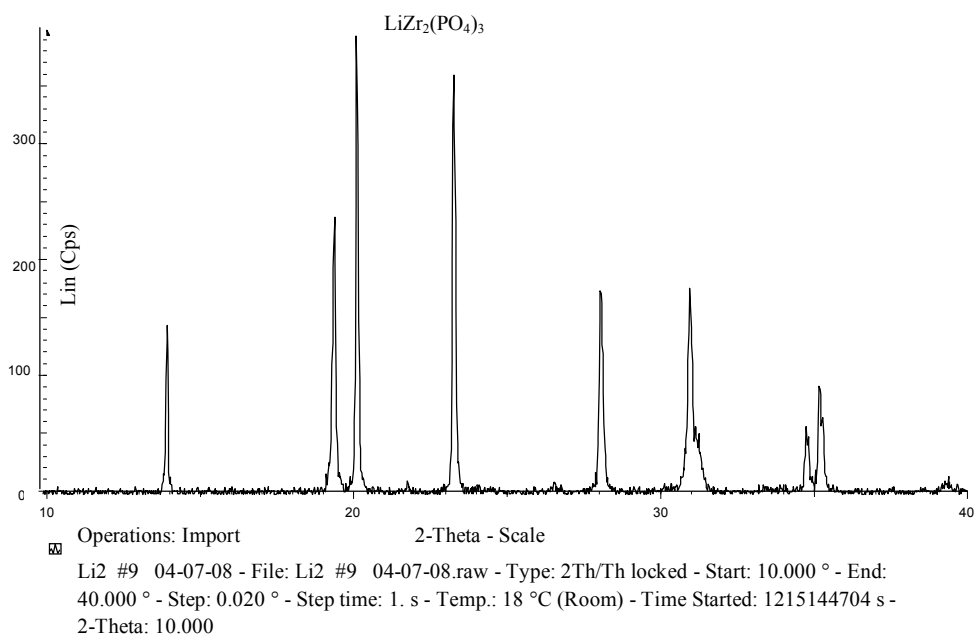


Рис. 1. Дифрактограмма двойного фосфата $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

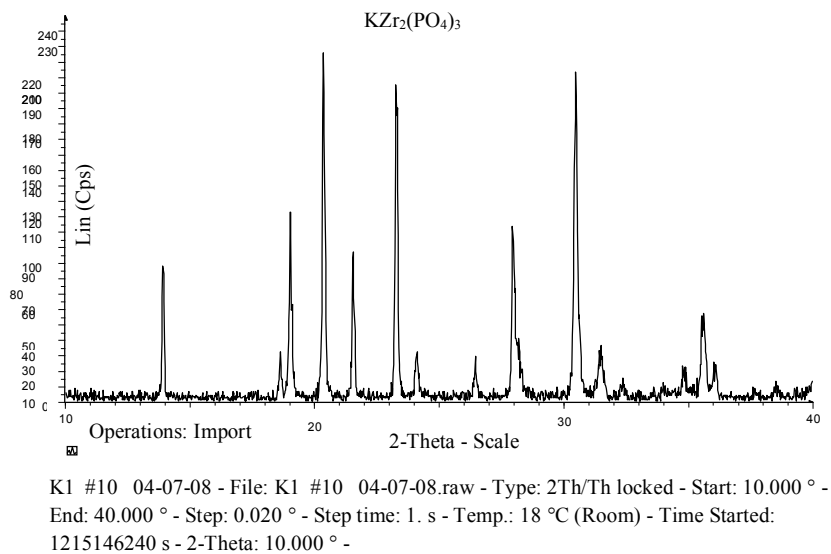


Рис. 2. Дифрактограмма двойного фосфата $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$

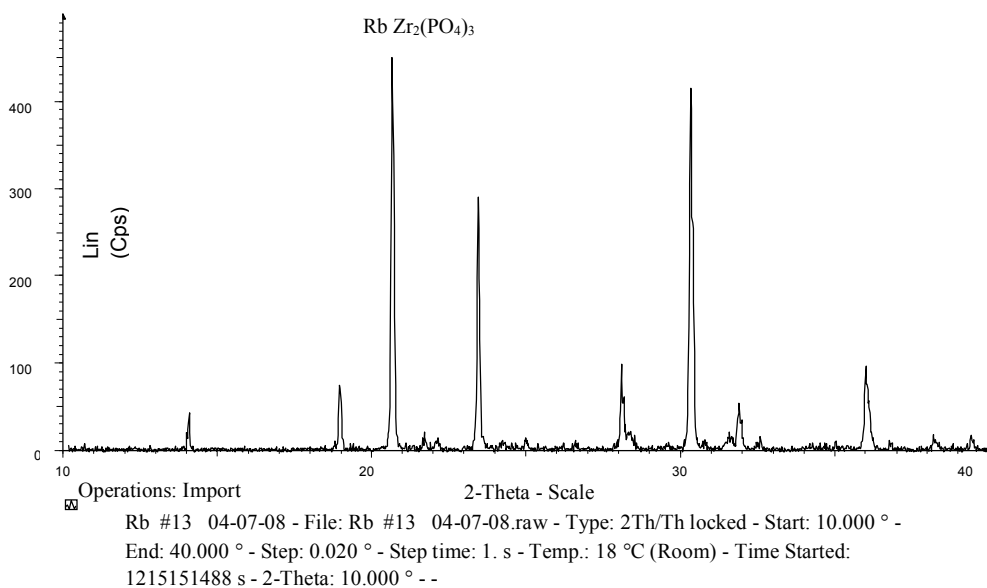


Рис. 3. Дифрактограмма двойного фосфата $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$

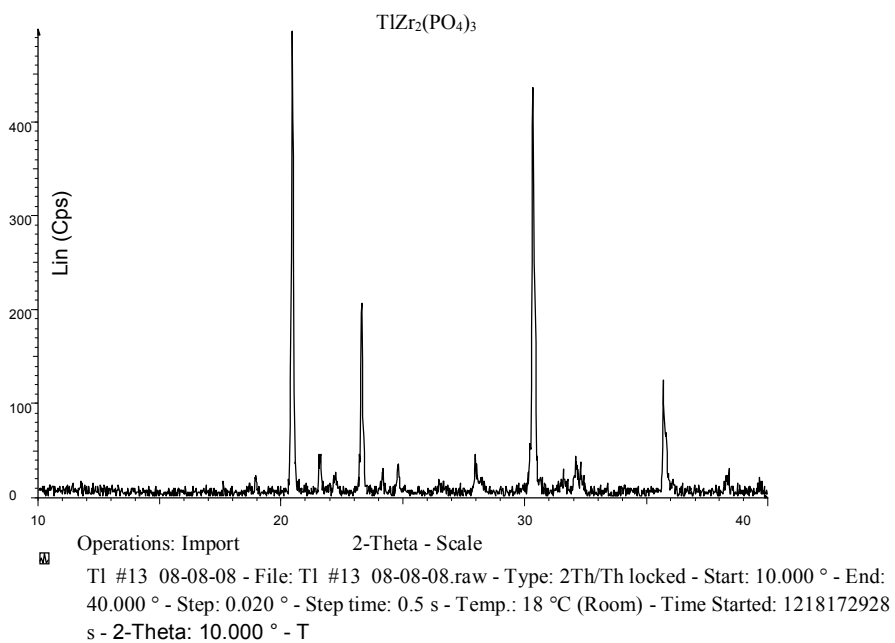


Рис. 4. Дифрактограмма двойного фосфата $\text{TlZr}_2(\text{PO}_4)_3$

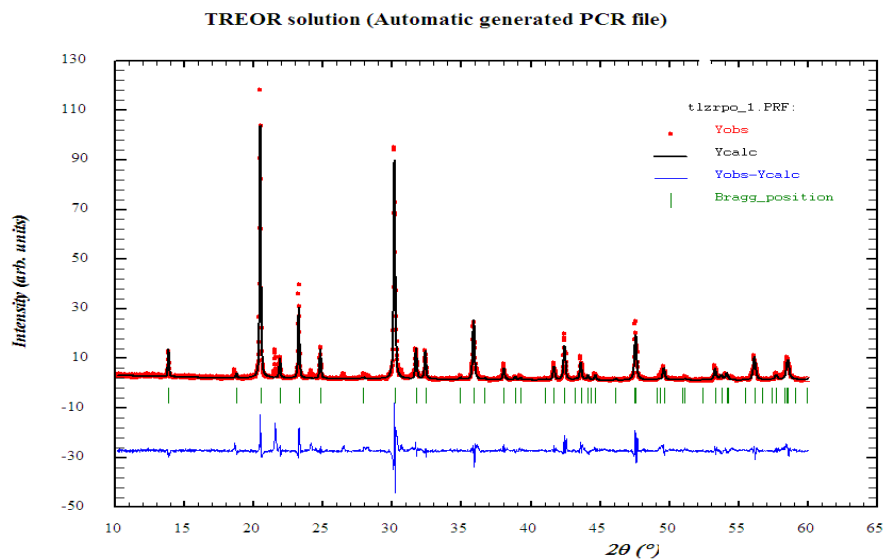


Рис. 5. Фрагмент вычисленной, экспериментальной, разностной и штрихрентгенограмм молибдато-фосфата $\text{TlZr}_2(\text{PO}_4)_3$

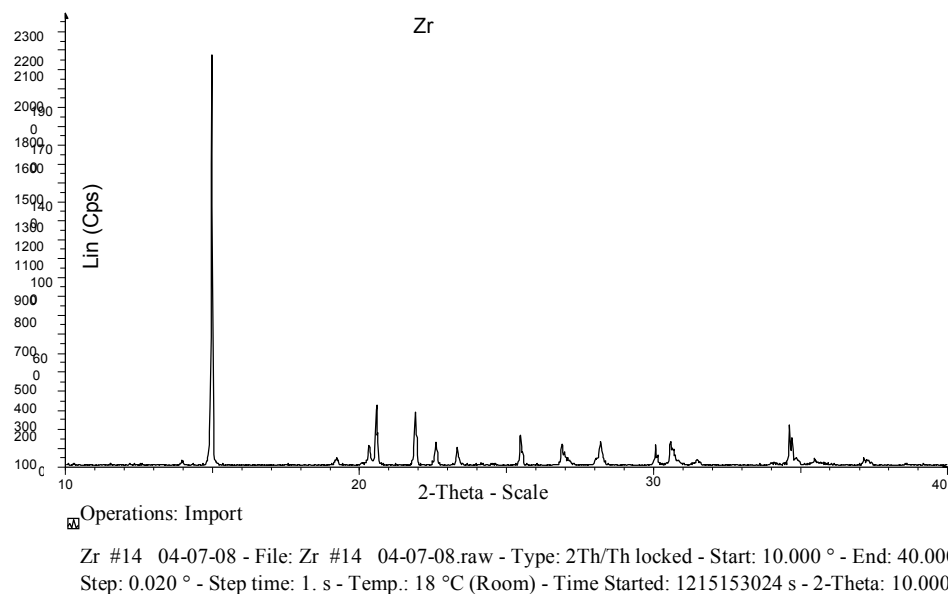


Рис. 6. Дифрактограмма молибдато-фосфата циркония $\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$

В работе нами получены молибдато-фосфаты переменного состава (рис. 7, 8).

Для П-содержащих, как и для аналога рубидиевых молибдато-фосфатов границы стабильности структуры NZP: $0 \leq x \leq 0.2$.

Образование монофазных продуктов со структурой NZP в системах $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ ($A=K, Rb, Cs$) ограничено составами с x в пределах от 0 до 0.3 для молибдато-фосфатов калия-циркония, до 0.2 для молибдато-фосфатов рубидия-циркония и таллия-циркония и до 0.1 для молибдато-фосфатов цезия-циркония. Остальные образцы, отожженные при 650°C , помимо целевой NZP-фазы, преобладающей в количественном отношении, содержали примесные фазы молибдатов щелочных металлов. После отжига их при 800°C на дифрактограммах наблюдали рефлексы, отвечающие смесям фаз: целевой NZP-фазы, ZrP_2O_7 и молибдатов щелочных элементов.

Рентгенографический анализ однофазных образцов щелочно-циркониевых (таллиевых) молибдато-фосфатов показал их гомогенность. Дифрактограммы однофазных образцов $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ ($A=K, Rb, Cs$) обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их относительных интенсивностей с ростом x . Как пример приведены результаты таллий-циркониевых молибдато-фосфатов.

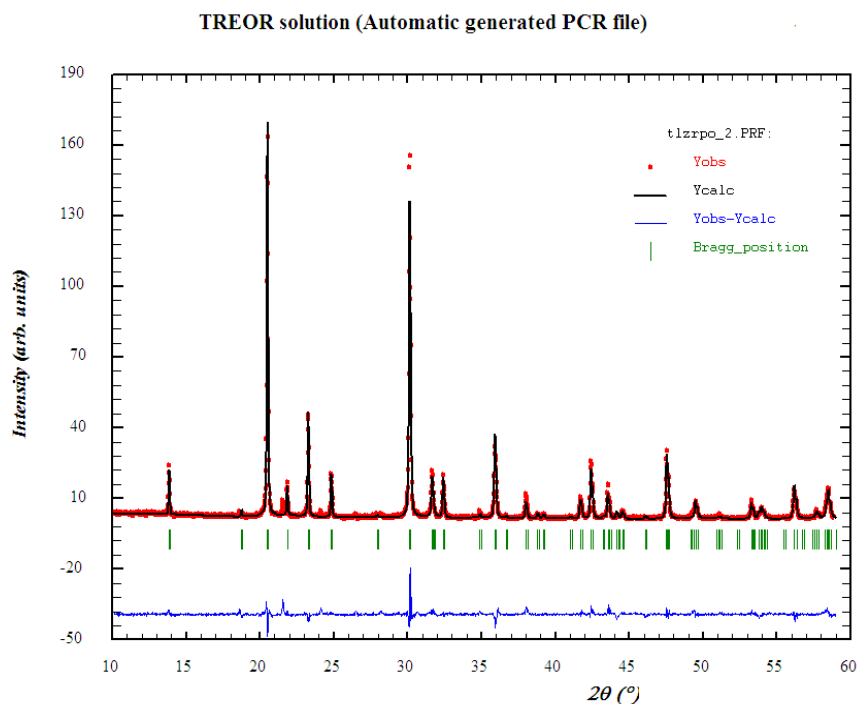


Рис. 7. Фрагмент вычисленной, экспериментальной, разностной и штрихрентгенограмм молибдато-фосфата $Tl_{0.9}Zr_2(PO_4)_{2.9}(MoO_4)_{0.1}$

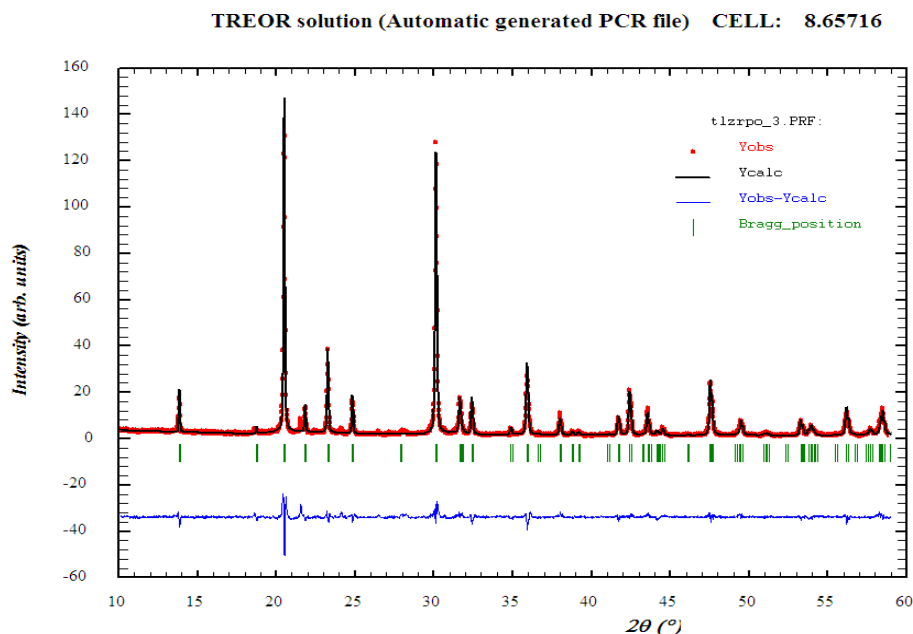


Рис. 8. Фрагмент вычисленной, экспериментальной, разностной и штрихрентгенограмм молибдато-фосфата $Tl_{0.8}Zr_2(PO_4)_{2.8}(MoO_4)_{0.2}$

С помощью программы FullProf (пакет программ WinPlotr) по известному аналогу $(NaZr_2(PO_4)_3)$, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a=8.815 \text{ \AA}$, $c=22.746 \text{ \AA}$, $V=1530.7 \text{ \AA}^3$ были проиндексированы рентгенограммы таллий-циркониевых молибдатофосфатов (табл.). Параметры элементарных ячеек плавно изменяются с ростом x , что объясняется замещением иона фосфора P^{5+} более крупным ионом молибдена Mo^{6+} .

Таблица

Параметры элементарных ячеек таллий-циркониевых молибдато-фосфатов $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$

Состав, x	A=Tl		
	a, \AA	c, \AA	V, \AA^3
0	8.65134	24.32757	1576.72852
0.1	8.65648	24.39172	1582.86173
0.2	8.65716	24.40458	1583.94508

В результате проведенных экспериментов были получены новые представители сложных молибдато-фосфатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-43-030861 p_a

Литература

1. Суханов М. В., Петьков В. И., Куражковская В. С. Компьютерное моделирование структуры, синтез и изучение фазообразования молибдатофосфатов $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ (A-щелочной металл) // Ж. неорганической химии. — 2006. — Т. 51, № 5. — С. 773–779.

MOLYBDATE-PHOSPHATES OF SINGLE- AND TETRAVALENT METALS

Bazarov B. G.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy Str., Ulan-Ude, 670047, Russia

Chimitova O. D.

candidate of Chemical Sciences, Research Worker,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy Str., Ulan-Ude 670047, Russia

Bazarova J. G.

Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Professor,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6 Sakhyanovoy Str., Ulan-Ude 670047, Russia

The obtaining of molybdate-phosphates by the solid-phase reaction method substitution of $(PO_4)_3^-$ for $(MoO_4)_2^-$ in double zirconium-containing phosphates has been investigated. X-ray analysis of single-phase samples of alkaline-zirconium (thallium) molybdate-phosphates was carried out, which showed their homogeneity. The diffractograms of single-phase images of $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ (A = K, Rb, Cs) show a smooth shift of the diffraction maxima with a gradual change in their relative intensities with x increasing.

Keywords: molybdates, phosphates, thallium, double zirconium-containing phosphates, solid-phase reaction. X-ray analysis, diffractograms.