

**Пределы замещения Zr и Ti на Al в твердом растворе коснарита, включающем щелочные и щелочноземельные катионы-компенсаторы**

К. В. Мартынов<sup>1</sup>, Т. С. Лапицкая<sup>1</sup>, А. М. Ковальский<sup>2</sup>, И. Г. Тананаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

[mark0s@mail.ru](mailto:mark0s@mail.ru)

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза при атмосферном давлении изучены пределы замещения каркасообразующих октаэдрически координированных катионов  $Ti^{4+}$  и  $Zr^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в коснарите. С позиции кристаллохимического анализа проинтерпретированы влияние различных типов замещений в твердом растворе  $Me^{n+}_{(1+x)_n}Al_x(Ti,Zr)_{2-x}(PO_4)_3$ , где  $Me^{n+}$ :  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  на размеры кристаллической ячейки и ограничения изоморфной смесимости в рамках коснаритовой структуры.

*Ключевые слова:* коснарит, твердый раствор, изоморфизм, кристаллохимический анализ

**Ссылка:** Мартынов, К. В., Т. С. Лапицкая, А. М. Ковальский, И. Г. Тананаев (2012), Пределы замещения Zr и Ti на Al в твердом растворе коснарита включающем щелочные и щелочноземельные катионы-компенсаторы, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Минерал коснарит, открытый два десятилетия назад, по химическому составу является сложным ортофосфатом  $KZr_2(PO_4)_3$  и кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. R-3 с, Z=6). Благодаря своим свойствам, синтетические аналоги коснарита были известны задолго до его открытия.  $NaSiCon$  ( $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ) изучали как твердые электролиты, а NZP ( $NaZr_2(PO_4)_3$ ) – в качестве матриц для компонентов PAO и катализаторов для ОС. Таким образом, коснарит является природным аналогом важнейших в технологическом отношении соединений так же как пироксид, перовскит, цеолиты и другие минеральные виды. Поэтому, как это принято в других случаях, все соединения и твердые растворы, имеющие подобный коснариту химический состав и структуру, мы будем называть его именем.

Несмотря на простоту составов приведенных выше соединений, коснарит представляет собой многокомпонентный твердый раствор, обладающий широким изоморфизмом всех типов входящих в него катионов. Его кристаллохимическая формула может быть представлена как  $(^{VI}M1)(^{VIII}M2)_3\{^{VI}L_2(^{IV}TO_4)_3\}$ , где  $^{IV}T$  – тетраэдрически координированные катионы с зарядом  $n = +4 - +6$ : Si, Ge, Sn, P, V, As, Sb, S, Se, Mo и др.,  $^{VI}L$  – октаэдрически координированные катионы с зарядом  $n = +3 - +5$ : Al, Ga, In, Cr, Fe, Ti, Zr, Hf, Nb и др. Эти два вида полиэдров ( $TO_4$  и  $LO_6$ ), соединяясь через вершинные атомы кислорода, образуют трехмерный каркас, обладающий отрицательным зарядом, который компенсируют катионы, расположенные в полостях каркаса  $^{VI}M1$  и  $^{VIII}M2$ . Из них предпочтительной является позиция  $^{VI}M1$  и только после ее заселения, катионы заселяют позицию  $^{VIII}M2$ . Таким образом, внекаркасные позиции могут быть вакантны ( $\square$ ) или заняты катионами с зарядом  $n = +1 - +4$ , например: щелочными, щелочноземельными, редкоземельными металлами, актинидами и др.

Именно с характером заселения внекаркасных позиций коррелируют полезные качества коснарита: ионная проводимость, «цеолитные» свойства, способность связывать токсичные и радиоактивные элементы. Направленно изменять состав и свойства коснарита можно благодаря его предрасположенности к изоморфизму. Изоморфные замещения в коснарите возможны во всех кристаллохимических позициях, и все они могут влиять на заполнение внекаркасных полостей. Во-первых, это собственно изоморфизм внекаркасных катионов, который может быть описан реакцией замещения:  $mM^{n+} = nM^{m+} + (m-n)\square$ ; кристаллохимическая формула твердого раствора -  $(M^{n+}_{(m/n)x}M^{m+}_{1-x})_{1/m}L_2(TO_4)_3$ , где доля миналов меняется в пределах  $X=0-1$ . Замещение катионов находящихся в тетраэдрической позиции описывается реакцией:  $kT^{n+} + (n-m)\square = kT^{m+} + (n-m)M^{k+}$ , кристаллохимическая формула -  $M^{k+}_{\{3(5-n)+X(n-m)+1\}/k}L_2T^{m+}_X T^{n+}_{3-X}O_{12}$ , где  $X=0-3$ . Наконец, изоморфизм октаэдрических катионов -  $kL^{n+} + (n-m)\square = kL^{m+} + (n-m)M^{k+}$ , кристаллохимическая формула -  $M^{k+}_{\{2(4-n)+X(n-m)+1\}/k}L^{m+}_X L^{n+}_{2-X}(PO_4)_3$ , где  $X=0-2$ . При гетеровалентных замещениях каркасообразующих катионов для компенсации изменения заряда

## МАРТЫНОВ И ДР.: ПРЕДЕЛЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ZR И TI

каркаса требуется изменение соотношения количества вакансий и внекаркасных катионов. Это и есть основной механизм модификации состава и свойств коснарита.

Из приведенных выше реакций и кристаллохимических формул для различных видов замещений в твердом растворе коснарита можно найти стехиометрические ограничения при гетеровалентном изоморфизме. Так для замещения Ti или Zr на Al с заполнением вакансий щелочными и щелочноземельными катионами-компенсаторами X по стехиометрии может меняться от 0 до 2. В действительности, как показали эксперименты [Mouahid, 2000; Сысоева и др. 2009], предельные значения  $X_{\max}$  значительно меньше. Для определения пределов замещения 4-х валентных октаэдрических катионов на Al мы изучили четыре псевдобинарные сечения многокомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5$  методом высокотемпературного твердофазного синтеза при атмосферном давлении.

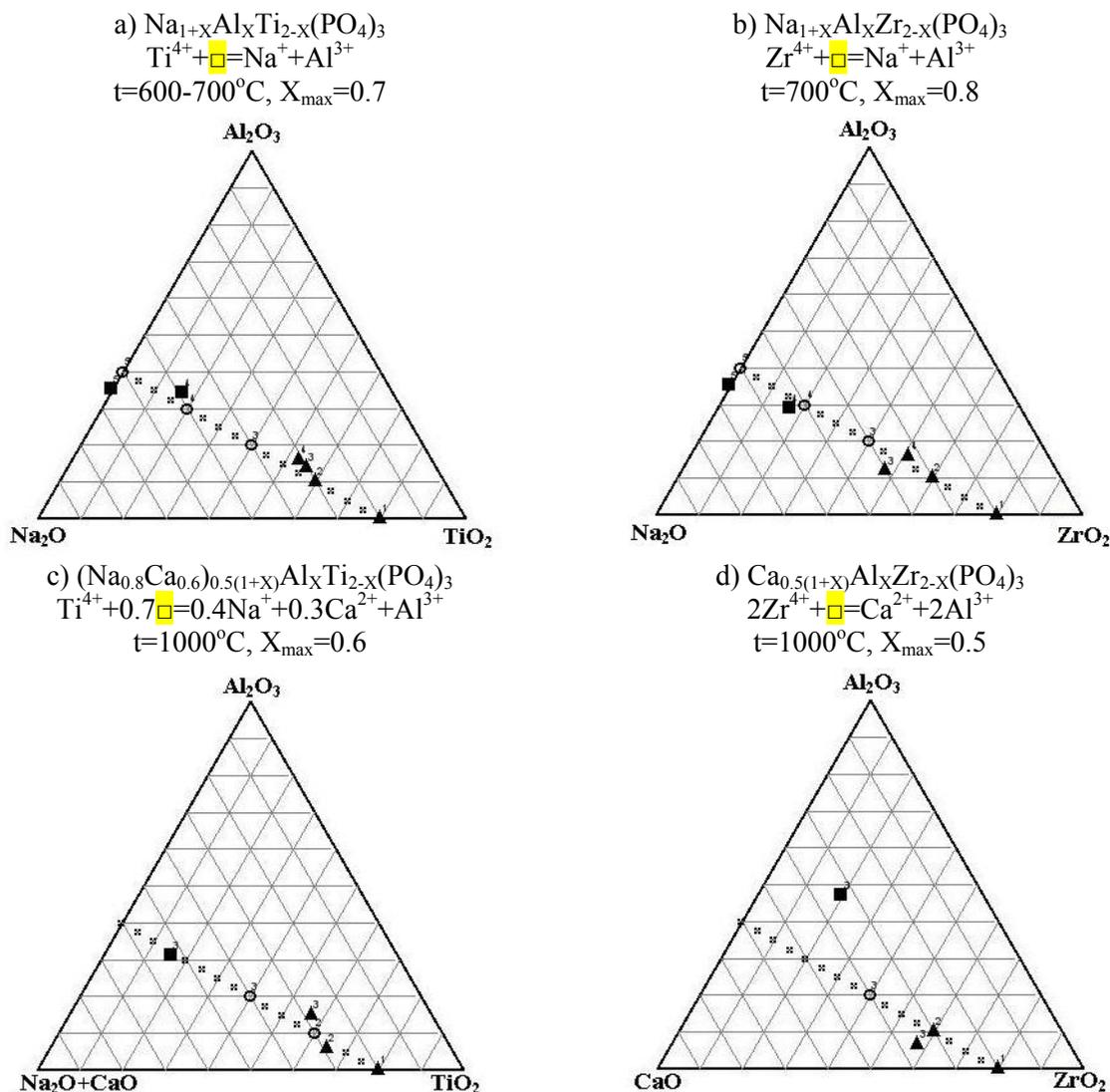


Рис. 1. Области устойчивости коснарита в изученных сечениях: \*\*\* - сечения, ○ – составы исходных смесей, ▲ - коснарит, ■ - тетрагональная фаза

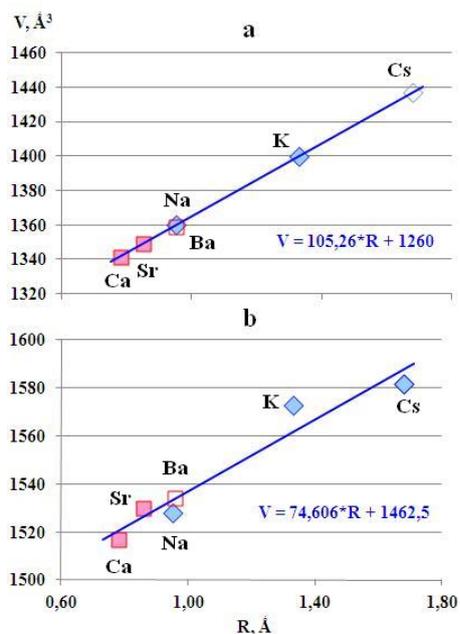
Прекурсоры для синтеза готовили по золь-гель технологии из исходных реагентов:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  и  $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 70%  $\text{HNO}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 25% аммиачная вода в несколько стадий: 1) растворение и смешивание с образованием золя, 2) созревание геля при комнатной температуре, 3) высушивание при  $120^\circ\text{C}$  с образованием ксерогеля, 4) прокалывание при  $300^\circ\text{C}$  для удаления летучих. Синтез проводили при  $600-700^\circ\text{C}$  для щелочных и  $900-1000^\circ\text{C}$  для щелочноземельных коснаритов. Продукты синтеза изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для РФА порошковые дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-4,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Для определения параметров ячейки производили более точную

# МАРТЫНОВ И ДР.: ПРЕДЕЛЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ZR И TI

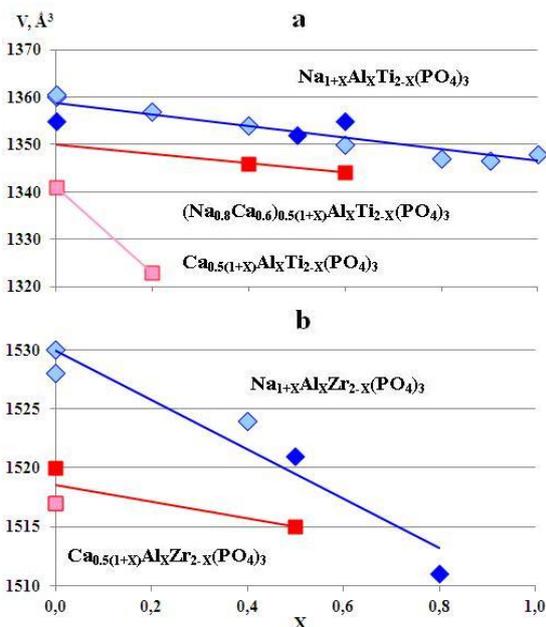
съемку на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE,  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), внутренний стандарт (спектрально чистый Si,  $a=5.4305 \text{ \AA}$ ), шаг  $0.01^\circ 2\theta$ . Программу CRYSFIRE 2004 (TREOR90) использовали для индирования отражений, определения сингонии и расчета п.э.я., CHEKCELL – для подбора пространственной группы и уточнения параметров. Для определения составов синтезированных фаз использовали СЭМ 1) Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCAx-sight и BSE+SE детектором, 2) Jeol JSM-U3 с PCMA-системой Edison-32 (Getac), объединяющей приставку для цифрового сканирования WinEDS и ЭДС Eumex с ультратонким полимерным окном. Для PCMA образцы запрессовали в таблетки из полистирола, полировали и напыляли графитом.

**Таблица 1.** Объемы элементарной ячейки Ti (a) и Zr (b) коснаритов по нашим и литературным данным и рассчитанные значения приведенных ионных радиусов внекаркасных катионов  $R^*=(R_M^{n+}+(n-1)*R_{\square})/n$

Катион	a) $M^{n+}_{1/n}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , $R_{\square}=0.53 \text{ \AA}^3$				b) $M^{n+}_{1/n}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $R_{\square}=0.55 \text{ \AA}^3$			
	$R_M^{n+}, \text{ \AA}$	$R^*, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	Источник для V	$R_M^{n+}, \text{ \AA}$	$R^*, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	Источник для V
$\text{Na}^+$	0.95	0.95	1360	[Сысоева и др., 2009]	0.95	0.95	1528	[Котельников, др., 2000a]
$\text{K}^+$	1.33	1.33	1400	[Сысоева. и др., 2009]	1.33	1.33	1573	[Котельников, др., 2000a]
$\text{Cs}^+$	1.68	1.68	1437	уравнение на рис. 2a	1.68	1.68	1582	наши данные
$\text{Ca}^{2+}$	1.01	0.78	1341	[Сысоева и др., 2009]	1.01	0.78	1517	[Котельников, др., 2000б]
$\text{Sr}^{2+}$	1.16	0.85	1349	[Сысоева и др., 2009]	1.16	0.86	1530	[Котельников, др., 2000б]
$\text{Ba}^{2+}$	1.36	0.95	1359	уравнение на рис. 2a	1.36	0.96	1534	уравнение на рис. 2b



**Рис. 2.** Зависимости объемов элементарной ячейки  $M^{n+}_{1/n}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (a) и  $M^{n+}_{1/n}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (b) коснаритов от приведенного ионного радиуса внекаркасного катиона  $R^*=(R_M^{n+}+(n-1)*R_{\square})/n$



**Рис. 3.** Зависимости объемов элементарной ячейки от состава Al-содержащих Ti (a) и Zr (b) коснаритов по нашим (темные символы) и литературным (светлые символы) данным

Результаты экспериментов по устойчивости коснарита в изученных сечениях показаны на рис.1 вместе с параметрами синтеза, кристаллохимическими формулами соответствующих твердых растворов и реакциями замещения. Область устойчивости коснарита оказалась более ограничена для щелочноземельных составов чем для щелочных. При  $X > X_{\max}$  наблюдается распад твердого раствора, а в области бедной Ti или Zr кристаллизуется фаза, определенная нами как тетрагональная, также образующая твердый раствор. Таким образом, распад твердого раствора в изученных сечениях оказался сопряжен с фазовым переходом.

Для кристаллохимического объяснения явлений распада твердых растворов и фазовых переходов, в том числе в рядах однородных по составу соединений химически близких элементов (морфотропии) часто привлекают размерные характеристики, в частности кристаллографический или эффективный ионный радиус. Мы также решили посмотреть, существует ли зависимость объема элементарной ячейки безалюминиевых коснаритов от ионного радиуса внекаркасного катиона. Для того чтобы учесть объемный эффект гетеровалентных замещений, связанных с изменением количественного соотношения внекаркасных катионов и вакансий, мы ввели значение приведенного ионного радиуса  $R^* = (R_M^{n+} + (n-1) \cdot R_{\square})/n$ , где  $R_M^{n+}$  - эффективные ионные радиусы катионов, взятые из [Рябухин, 2000],  $R_{\square}$  - эффективный радиус вакансии. Значения последнего, рассчитанные из имеющихся экспериментальных данных по объемам кристаллической ячейки для Ti ( $0.53 \text{ \AA}^3$ ) и Zr ( $0.55 \text{ \AA}^3$ ) коснаритов получились близкими (табл. 1). Зависимости объемов элементарной ячейки коснаритов от приведенного ионного радиуса внекаркасного катиона (рис. 2) оказались весьма существенными, что свидетельствует о большом значении размерных эффектов при замещениях в коснарите. Исходя из этого, мы предполагали, что замещение титана и циркония на алюминий вызовет увеличение объема коснаритовой ячейки поскольку объемный эффект всех реакций замещения (см. уравнения на рис. 1) положительный: а)  $16.97 \text{ \AA}^3$ , б)  $9.66 \text{ \AA}^3$ , в)  $12.93 \text{ \AA}^3$ , д)  $3.15 \text{ \AA}^3$  на элементарную ячейку ( $Z=6$ ). Однако, наши и литературные данные [Maldonado-Manso, et al., 2005; Mouahid, et al., 2000; Сысоева и др., 2009] свидетельствуют об обратном (рис. 3). Следовательно, существует более значимый, чем размерный, фактор, влияющий на объем ячейки коснарита и отсутствующий в случае изоморфизма в пределах внекаркасных позиций, рассмотренном выше. Таким фактором, по нашему мнению, может быть только увеличение разности электрических потенциалов каркаса и катионов-компенсаторов с возрастанием степени замещения в результате увеличения заряда каркаса. Сжатие кристаллической ячейки коснарита вследствие этого эффекта при возрастании степени замещения вступает в конфликт с размерным фактором, что и приводит к ограничению смесимости в твердом растворе.

### Выводы

1. Установлена прямо пропорциональная зависимость объема элементарной ячейки твердого раствора коснарита от приведенного ионного радиуса внекаркасных катионов.
2. Ограничение смесимости при замещении Ti и Zr на Al в твердом растворе коснарита связано с конфликтом последствий этого процесса: сжатием кристаллической структуры при увеличении заряда каркаса с одной стороны и положительным объемным эффектом сопровождающем замещение с другой стороны.
3. Оба обнаруженных эффекта могут быть использованы для предсказания свойств твердого раствора коснарита при различных типах изоморфных замещений.

*Работа выполнена по ГК № 16.740.11.0538 от 16.05.2011 г.*

### Литература

- Maldonado-Manso, P. et al. (2005). Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped NASICONs: A study of the  $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$ ) family, *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1613–1625.
- Mouahid, F. E. et al. (2000). Crystal chemistry and ion conductivity of the  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ) NASICON series, *Journal of Materials Chemistry*, N 10, pp. 2748–2753.
- Котельников, А.Р. и др. (2000а). Синтез и уточнение параметров элементарных ячеек твердых растворов натрий-калиевых цирконий-фосфатов:  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , *Геохимия*, № 10,

## МАРТЫНОВ И ДР.: ПРЕДЕЛЫ ЗАМЕЩЕНИЯ Zr И Ti

сс. 1122–1126.

Котельников, А. Р. и др. (2006). Синтез и рентгеновское изучение твердых (Ca,Sr)-цирконий-фосфатов, *Вестник ОГГГН РАН*, т. 1(15), № 5.

Рябухин, А. Г. (2000). Система эффективных ионных радиусов, *Известия Челябинского научного центра. Физическая химия и технология неорганических материалов*, Вып. 4.

Сысоева, Т.С. и др. (2009), Синтез и исследование сложных ортофосфатов щелочных (щелочноземельных) металлов, алюминия и титана, *Журнал неорганической химии*, т. 54, № 6, сс. 894–904.