

УДК 544.344.01+ 546.273+ 661.635

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В РЯДУ $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ © 2023 г. М. Н. Смирнова^{1,*}, М. А. Копьева¹, Г. Д. Нипан¹, Г. Е. Никифорова¹,
А. Д. Япрынцев¹, А. А. Архипенко¹

Представлено академиком РАН И.Л. Еременко 18.08.2022 г.

Поступило 20.08.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принято к публикации 10.02.2023 г.

Образцы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0-3$), синтезированные методом сжигания геля с последующим отжигом при 980°C и охлажденные в инерционно-термическом режиме, исследованы методом рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3BPO_7 со структурой $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$. При варьировании состава образцов от Mg_3BPO_7 к Ni_3BPO_7 в борофосфате обнаружена область совместного существования $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ и $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$. Анализ спектров диффузного отражения $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ показал наличие катионов Ni^{2+} в окружении, отличном от симметричного октаэдрического или тетраэдрического окружения.

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S268695352260057X, **EDN:** HPDYLN

Применение борофосфатов в качестве матриц для введения люминесцентных катионов привлекательно благодаря низким температурам синтеза и физико-химической стабильности [1], определяющим, в конечном итоге, функциональность оптических усилителей и настраиваемых лазерных устройств. Для медицинского использования, например, в лазерной терапии и лазерной диагностике, благодаря прозрачности биотканей при длине волны электромагнитного излучения 750–1000 нм, оптически активным материалом может служить шпинель MgGa_2O_4 , допированная никелем [2, 3]. Однако непрерывный твердый раствор $\text{MgGa}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ характеризуется невысокой интенсивностью излучения даже при значительном содержании Ni [2]. Эффективное использование примесной люминесценции Ni^{2+} в ближнем ИК- и видимом диапазонах может быть реализовано в рамках другой кристаллической структуры. Поэтому был выбран недорогой и нетоксичный орторомбический борофосфат магния [4], однако задача осложнилась проблемой получения однофазного Mg_3BPO_7 [5]. При твердофазном способе синтеза при температуре 1200°C и использовании в качестве прекурсоров

$\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 и H_3BO_3 в мольном соотношении 1 : 2 : 1 наряду с Mg_3BPO_7 образуются ортоборат $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и ортофосфат магния $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$. К такому же результату приводит использование $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, MgCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1 : 3 : 2, 1100°C) и MgO , B_2O_3 , P_2O_5 (6 : 1 : 1, 1100°C) [5].

Настоящая работа направлена на оценку возможности получения непрерывного твердого раствора $(\text{Mg},\text{Ni})\text{BPO}_7$ методом сжигания геля. Составы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$), представленные на рис. 1 окрашенными

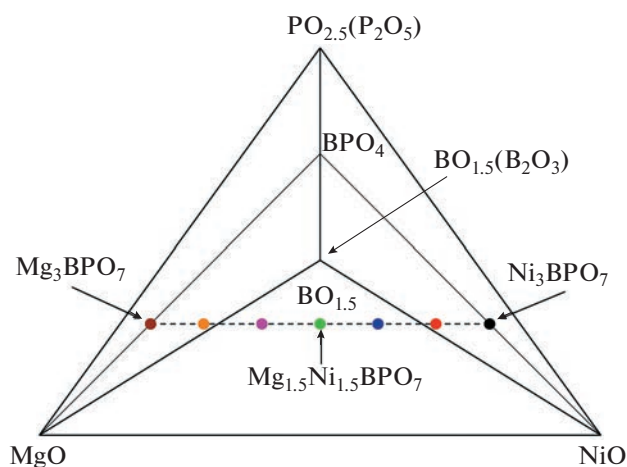


Рис. 1. Исследованные составы в концентрационном тетраэдре $\text{MgO}-\text{NiO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

¹Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

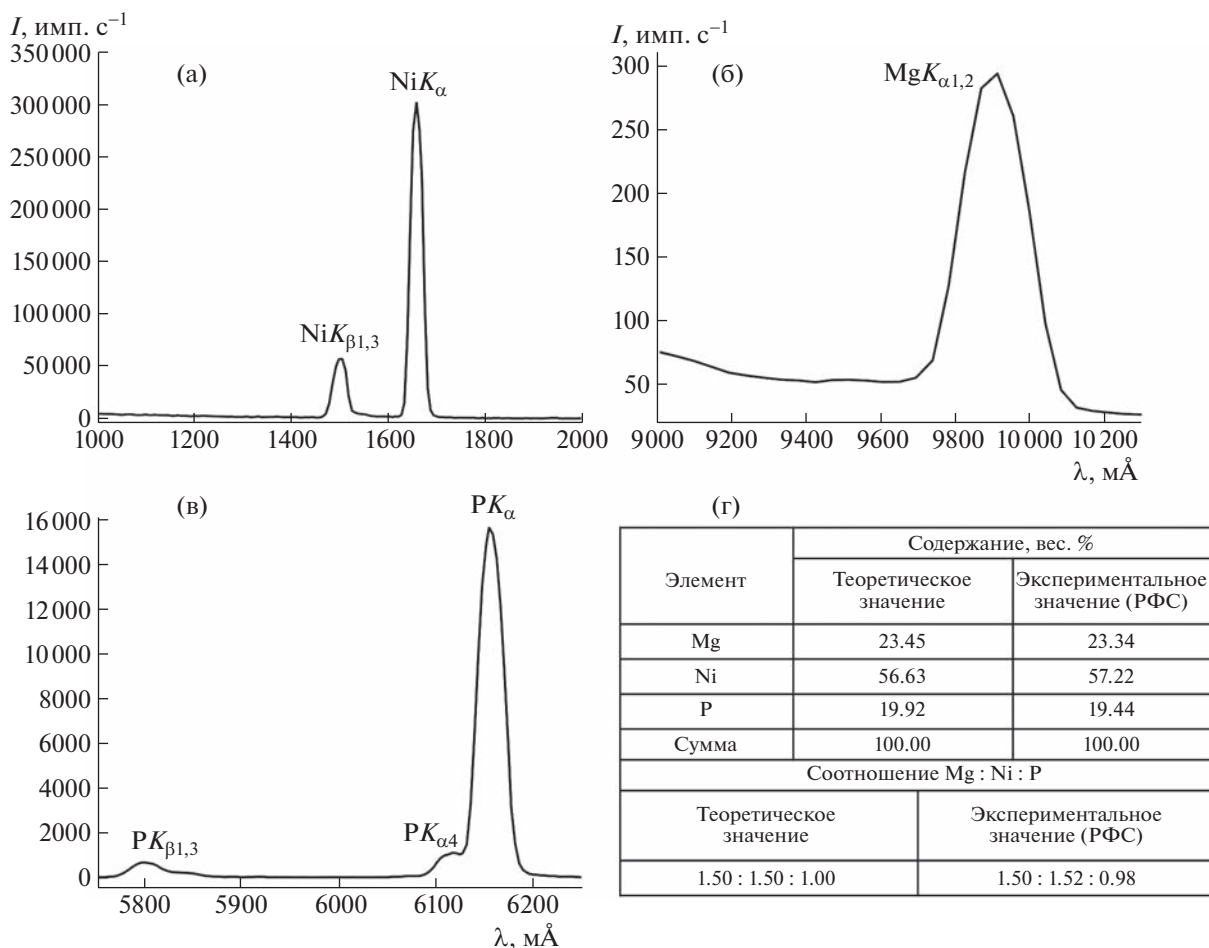


Рис. 2. Результаты РФС образца $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$: спектры Ni (а), Mg (б), P (в) и итоговая таблица экспериментального и теоретического содержания элементов (г).

точками в концентрационном тетраэдре квази-четверной системы $\text{MgO}-\text{NiO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, исследованы методом рентгеновской дифракции. Для состава $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ проанализированы оптические свойства в УФ/видимом и ИК-диапазонах.

Образцы для разреза $\text{Mg}_3\text{BPO}_7-\text{Ni}_3\text{BPO}_7$ синтезировали методом сжигания геля, в качестве исходных реагентов применяли магний металличе-

ский (стружка), никель металлический (порошок), H_3BO_3 ("х. ч.") и восстановитель ("органическое топливо") – глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Реагенты, взятые в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ (об.)) азотной кислоте, раствор упаривали, переносили в керамическую чашку и добавляли раствор глицина. При дальнейшем упаривании образовывался гель, после кратковременного возгорания превращающийся в серо-черный порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 980°C в течение трех часов и охлаждали в инерционно-термическом режиме, не вынимая из печи.

Содержание Mg, Ni, P в синтезированных образцах контролировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (Россия). На рис. 2 представлены полученные данные, которые свидетельствуют о соответствии содержания Mg, Ni, P в конечном продукте исходно заданному соотношению Mg/Ni/P.

Таблица 1. Параметры кристаллической ячейки $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$ (пр. гр. $P-6$)

Параметр	$\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$
$a, \text{\AA}$	8.4108(9)
$c, \text{\AA}$	12.413(1)
$V, \text{\AA}^3$	760.5(2)
R_p	5.5
R_{wp}	7.2

Таблица 2. Характеристика частот ИК-спектров образцов, представленных на рис. 4

Характеристика колебания	Волновое число, ν (см^{-1})
B—O (ас. в.) ^a	1360
B—O (ас. в.)	1320
B—O (ас. в.)	1270
B—O (ас. в.)	1230
B—O (ас. в.)	1200
P—O (ас. в.)	1090
P—O (ас. в.)	1050
B—O (с. в.) ^b	
P—O (с. в.)	1020
P—O (с. в.)	990
B—O (с. в.)	900
VO ₃ (деф.) ^c	750
VO ₃ (деф.)	730
VO ₃ (деф.)	680
VO ₃ (деф.)	650
PO ₄ (деф.)	630
VO ₃ (деф.)	610
PO ₄ (деф.)	570
PO ₄ (деф.)	530
VO ₃ (деф.)	500
VO ₃ (деф.)	460
VO ₃ (деф.)	420
PO ₄ (деф.)	

^aАсимметричные валентные, ^bсимметричные валентные, ^cдеформационные.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Результаты обрабатывали с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA. Количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов номинальных составов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0\text{--}3$).

Образец Mg_3BPO_7 (рис. 3, линия 1) на 60% состоит из основной фазы $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ и содержит примеси ортобората $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ и ортофосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Замещение части атомов магния на никель способствует стабилизации фазы $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ и увеличению ее количества до 90%. В то же время никель не полностью встраивается в кристаллическую решетку борофосфата, а остается в виде примеси оксида никеля NiO, наряду с $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 3, линии 2 и 3). Дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к образованию примеси двойного магний-никелевого фосфата $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3(\text{PO}_4)_2$, изоструктурного фосфату никеля и устойчивого в концентрационном интервале $0.4 \leq x \leq 0.6$ [6], а также небольшого количества бората никеля (рис. 3, линии 4 и 5). Вплоть до состава $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{2.5}\text{BPO}_7$ основной фазой в образцах остается моноклинный борофосфат магния $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$. Однако, начиная с состава $\text{MgNi}_2\text{BPO}_7$, происходит образование гексагональной фазы $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$, изоструктурной $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ [7, 8] (рис. 3, линии 5, 6 и 7). В результате полной замены магния на никель содержание фазы $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$ в образце достигает 45% (рис. 3, линия 7). На основании данных рентгеновской дифракции методом полнопрофильного анализа была рассчитана кристаллическая структура $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$, в качестве прототипа использовали данные о строении $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ [9]. Результаты представлены в табл. 1.

ИК-спектры регистрировали спектрометром Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

На рис. 4 представлены ИК-спектры для $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0\text{--}3$). ИК-спектр Mg_3BPO_7 аналогичен спектру, представленному в работе [5]. Экстремумы полос колебаний приведены в табл. 2. Зарегистрированы валентные асимметричные/симметричные колебания связи B—O при $1230\text{ см}^{-1}/1050\text{ см}^{-1}$ и P—O при $1050\text{ см}^{-1}/990\text{ см}^{-1}$, а также деформационные колебания треугольников VO₃ при 750 и 650 см^{-1} совместно с тетраэдрами PO₄ при 570 и 420 см^{-1} . Подобный спектр получен для Ni_3BPO_7 . С ростом концентрации никеля в образцах увеличивается содержание примесных фаз, среди которых присутствуют бораты и фосфаты никеля и магния. Для боратов металлов полосы поглощения при 1360 , 1320 , 1270 и 1200 см^{-1} соответствуют асимметричным, а при 900 см^{-1} — симметричным валентным колебаниям B—O в треугольниках VO₃. Деформационным колебаниям VO₃ отвечают пики 730 , 680 , 650 , 610 , 500 , 460 и 420 см^{-1} [10]. Для фосфатов — асимметричные и симметричные валентные колебания P—O наблюдаются при 1090 , $1060/1020$, 990 см^{-1} ,

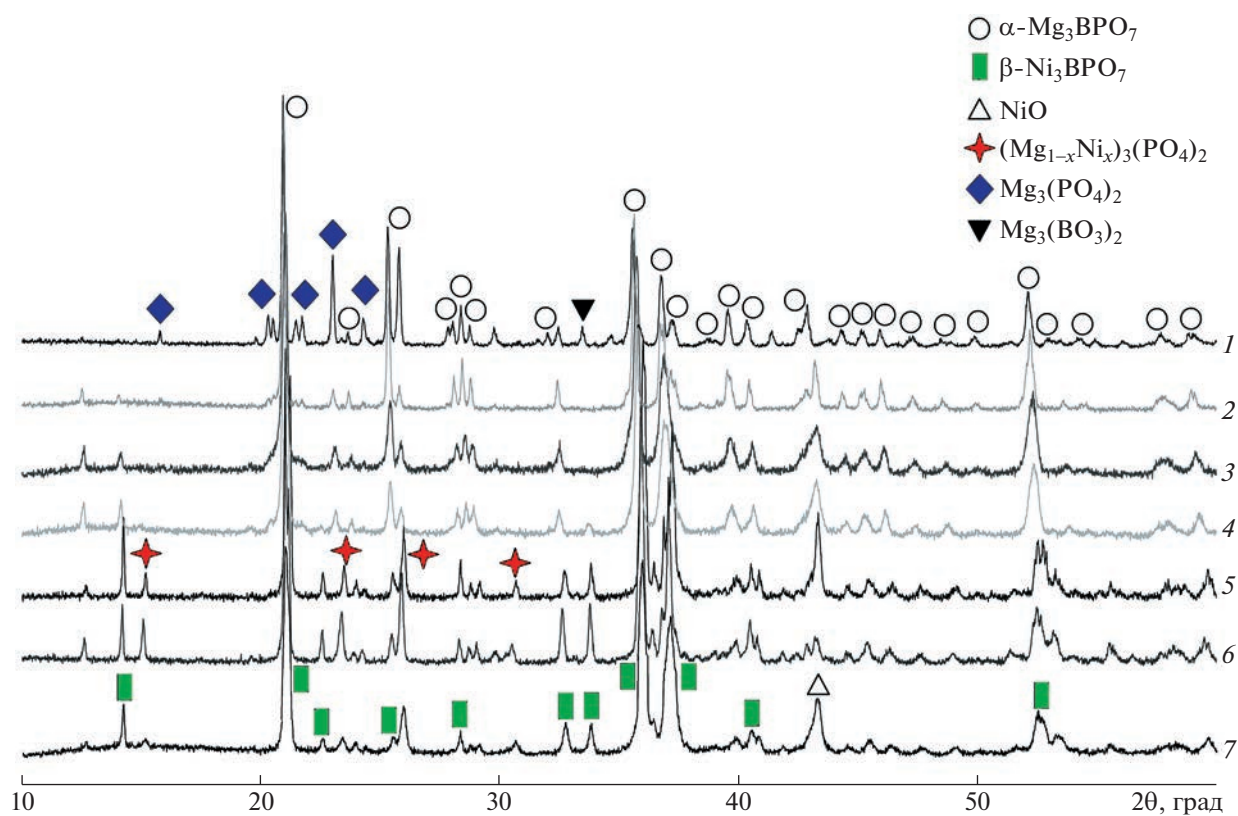


Рис. 3. Дифрактограммы $\text{Mg}_3 - n\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6), 3.0 (7).

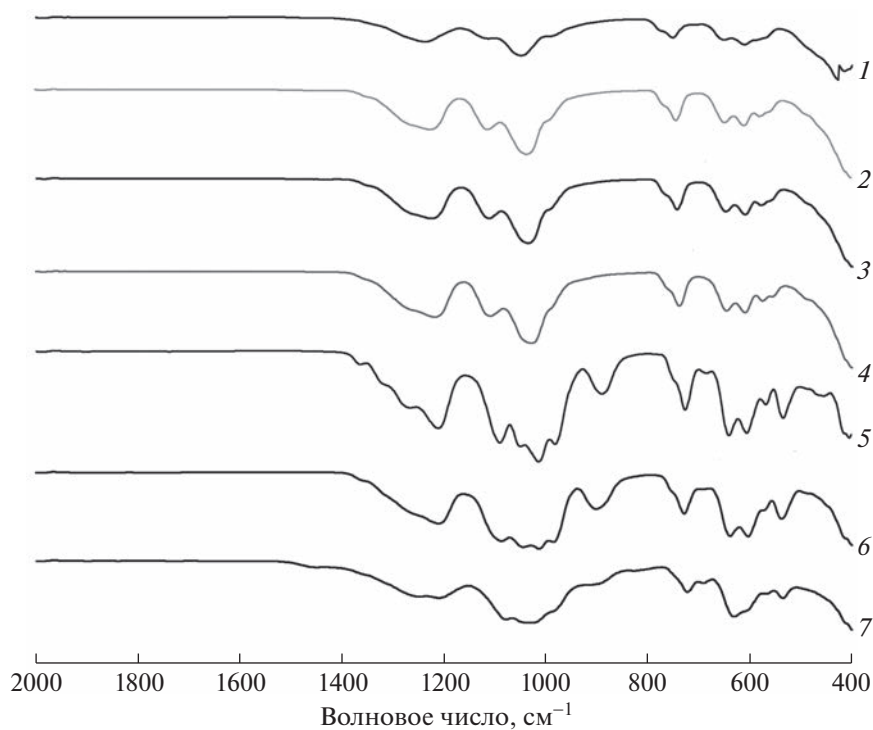


Рис. 4. ИК-спектры $\text{Mg}_3 - n\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0.0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6), 3.0 (7).

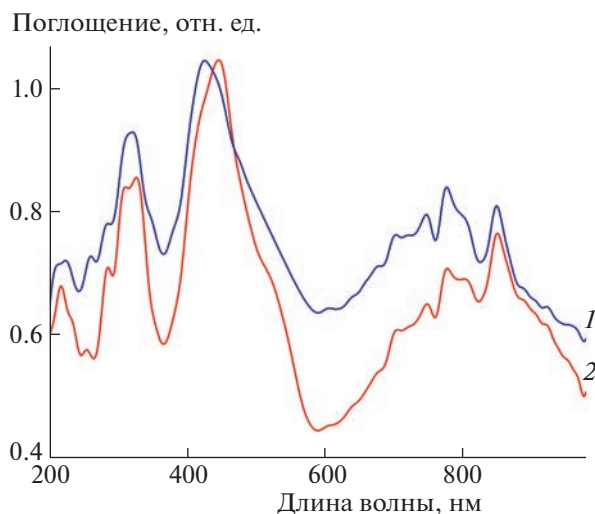


Рис. 5. Спектры поглощения для образцов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 3$ (спектр 1) и 1.5 (спектр 2) в УФ/видимом и ближнем ИК-диапазоне.

а деформационные колебания в тетраэдре PO_4 — при 630, 570 и 530 cm^{-1} [11, 12].

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

Результаты исследования оптических свойств образцов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 3, 1.5$) в УФ/видимом диапазоне спектра (рис. 5) обработаны с помощью функции Кубелки–Мунка [13], которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами.

Спектры поглощения содержат ряд интенсивных полос, связанных с электронными переходами с участием Ni^{2+} . Полосу с максимумом при 300 нм можно отнести к полосе переноса заряда $\text{Ni(II)}-\text{O}$ [14]. Широкие полосы 360–500 и 600–980 нм относятся к полосам собственного поглощения Ni^{2+} и имеют множество компонент, что говорит о низкой симметрии окружения Ni^{2+} и наличии разных кристаллографических позиций Ni^{2+} [14]. Полосы в диапазонах 360–500 и 600–980 нм нельзя с уверенностью отнести ни к симметричному октаэдрическому, ни к тетраэдрическому окружению [15]. Полученные результаты хорошо согласуются с наличием в структурах $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ и $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$ кислородных полиэдров никеля с КЧ = 4 и 5, отличных от симметричных октаэдрических и тетраэдрических полиэдров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3BPO_7 со структурой $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ и определены ее кристаллографические параметры. В то же время существование стабильной β -модификации Mg_3BPO_7 не подтверждено. Исследование образцов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0-3$) методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии выявило отсутствие твердого раствора $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{BPO}_7$. В данной системе при изменении состава от Mg_3BPO_7 к Ni_3BPO_7 была зарегистрирована область сосуществования фаз $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ и $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$. Анализ спектров диффузного отражения $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ указывает на наличие кислородных полиэдров никеля с КЧ = 4 и 5, характерных для фаз $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ и $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Han B., Li P., Bian Y., Li J., Shi H. // J. Mater. Sci.—Mater. Electron. 2014. V. 25. № 8. P. 3498–3503. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2045-5>
2. Suzuki T., Hughes M., Ohishi Y. // J. Lumin. 2010. V. 130. № 1. P. 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.029>
3. Смирнова М.Е., Копьева М.А., Нукифорова Г.Е., Нунпан Г.Д., Япрынцев А.Д., Петрова К.В., Короткова Н.А. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 500. С. 44–49. <https://doi.org/10.31857/S2686953521050186>
4. Aziz S.M., Umar R., Yusoff N.B.M., Rosid S.J.M., Mohd S.N.S., Amin M. // Malaysian J. Fundam. Appl. Sci. 2020. V. 16. № 4. P. 524–529.
5. Gözel G., Baykal A., Kizilyalli M., Kniep R. // J. Eur. Ceram Soc. 1998. V. 18. № 14. P. 2241–2246. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00152-6)
6. Nord A.G., Stefanidis T. // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 10. P. 10–15. <https://doi.org/10.1007/BF01204320>
7. Liebertz J., Stähr S. // Z. Kristallogr. 1982. V. 160. P. 135–137. <https://doi.org/10.1524/zkri.1982.160.14.135>
8. Wang G., Wu Y., Fu P., Liang X., Xu Z., Chen C. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 2044–2047. <https://doi.org/10.1021/cm010617vCCC>

9. Zhang E., Zhao S., Zhang J., Fu P., Yao J. // *Acta Cryst. Section E: Struct. Rep. Online*. 2011. V. 67. № 1. P. i3. <https://doi.org/10.1107/S1600536810051871>
10. Morkan A., Gul E., Morkan I., Kahveci G. // *Int J. Appl. Ceram. Technol.* 2018. V. 15. № 6. P. 1584–1593. <https://doi.org/10.1111/ijac.13024>
11. Manajan R., Prakash R. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 246. P. 122826 (1–10). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122826>
12. Carrodegua R.G., De Aza S. // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. P. 3536–3546. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>
13. Kubelka P., Munk F. // *Z. Technol. Phys.* 1931. V. 12. P. 593–599.
14. Tena M.A., Mendoza R., García J.R., García-Granda S. // *Results in Physics*. 2017. V. 7. P. 1095–1105. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.021>
15. Sakurai T., Ishigame M., Arashi H. // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 70. P. 3241–3245. <https://doi.org/10.1063/1.1671546>

PHASE FORMATION IN THE $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ SYSTEM

**M. N. Smirnova^{a,*}, M. A. Kop'eva^a, G. D. Nipan^a, G. E. Nikiforova^a,
A. D. Yapryntsev^a, and A. A. Arkhipenko^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

^{*}*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS I.L. Eremin 18.08.2022

Samples of $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0–3$), synthesized by gel combustion followed by annealing at 980°C and cooled in the inertial-thermal mode, were studied by X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, and X-ray fluorescence spectrometry. For the first time, the crystalline phase of Ni_3BPO_7 with the $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ structure has been experimentally obtained. When the composition of the samples changed from Mg_3BPO_7 to Ni_3BPO_7 , a region of coexistence of $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ and $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$ phases was found. An analysis of the diffuse reflectance spectra of the $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ sample showed the presence of Ni^{2+} cations in an arrangement not symmetric octahedral or tetrahedral.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states