**ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С КАРКАСАМИ [E2(TO4)3]3∞ (E2 = Zr2, MgZr, MgTi; T = P, As, V)**

Шипилов А.С., Алексеев А.А., Петьков В.И.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина 23.*

*E-mail:* *as-shipilov@yandex.ru*

Соединения со структурными каркасами [E2(TO4)3]3∞ (E2 – октаэдрически координированные катионы в степенях окисления от 5+ до 1+, TO4 – тетраэдрический оксоанион) характеризуются широким изоморфизмом катионов во всех кристаллографических позициях, высокой стабильностью по отношению к разрушающим факторам природного и техногенного характера [1]. Кристаллохимия таких соединений, в частности со структурами типа NZP (NaZr2(PO4)3 и лангбейнита (K2Mg2(SO4)3), разработана достаточно подробно [2]. Керамики на основе соединений такого строения устойчивы к тепловым стрессам [3], а возможность образования твердых растворов, благодаря целенаправленному изменению катионных и анионных компонентов соединений с сохранением стабильных структурных фрагментов кристаллического ансамбля, позволяет формировать продукты с требуемыми теплофизическими свойствами [4].

Цель данной работы − исследовать поведение при нагревании NZP- материалов состава MZr2(TO4)*x*(PO4)3 – *x* (M = Li, Na, K, Rb, Cs; T = As, V) и фосфатов со структурой лангбейнита: KPbMgTi(PO4)3, K5/3MgTi4/3(PO4)3 и K5/3MgZr4/3(PO4)3.

Образцы были получены золь-гель методом из растворов солей щелочных металлов, хлорида магния, нитрата свинца, оксихлоридов циркония или титана, фосфорной и мышьяковой кислот, метаванадата аммония. Реакционные смеси высушивали при 90оС и подвергали термообработке при 600−950оС. Фазообразование в системах MZr2(TO4)*x*(PO4)3 – *x* изучено в [5−7].

Высокотемпературные исследования в интервале 25–800оС проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu, оснащенного тепловой приставкой НА-1001 Shimadzu.

 В изученных системах со структурой NZP наблюдается характерная картина температурной зависимости изменения параметров элементарной ячейки: расширение структуры вдоль оси *с* (вследствие расположения растягивающихся октаэдров МО6 в колонках, параллельных оси *с*)исжатие структуры вдоль оси *а* (вследствие скоррелированного поворота тетраэдров (Т,P)О4, соединенных вершинами с октаэдрами МО6 и ZrO6, внутренний угол O−(T,P)−O увеличивается вдольоси *c*, что сокращает расстояние между параллельными колонками и приводит к уменьшению параметра *a*). Ввиду того, что в твердых растворах MZr2(TO4)*x*(PO4)3 – *x* связь М−О слабейшая по сравнению со связями Zr−O и (T,P)−O, размер катиона щелочного металла M+ (при T и *x* = const) сильно влияет на параметры теплового расширения. Увеличение размера M+ приводит к уменьшению абсолютных значений коэффициентов теплового расширения. Это связано с тем, что заселенный крупным катионом октаэдр МО6 уже растянут вдоль оси *с* при комнатной температуре и дальнейшее растяжение структуры вдоль этой оси при нагревании будет подавлено мостиковыми (Т,P)О4-тетраэдрами, связывающими колонки каркасной структуры. Как видно из рис. 1, для образцов системы СsZr2(TO4)*x*(PO4)3 – *x* с самым крупным катионом щелочного металла − цезиемкоэффициенты теплового линейного расширения α*a* и α*c* и анизотропия теплового расширения |α*a* – α*c*| близки к нулю. Более высокие значения α*с*для системМZr2(TO4)*x*(PO4)3 – *x* с М = Li, Na по сравнению с системами с более крупными катионами щелочных металлов можно объяснить возможной миграцией катионов Li+ и Na+ из полностью заселенных внекаркасных позиций типа М1(расположенных внутри колонок, параллельных оси *с*) на свободные М2 позиции (расположены между соседними колонками) [8]. Этот процесс сопровождается усилением отталкивания между цепочками ионов кислорода вокруг вакантных М1 позиций, что приводит к увеличению αс.

Рис. 1. Зависимость параметров теплового расширения соединений MZr2(AsO4)3 (*x* = 3) от размера катиона щелочного металла.

Помимо влияния размера катиона щелочного металла на коэффициенты теплового расширения, было изучено и влияние замещения фосфора на мышьяк или ванадий при сохранении типа катиона M+.

В системе арсенатов MZr2(AsO4)3 и арсенат-фосфатов MZr2(AsO4)*x*(PO4)3–*x* наблюдалось увеличение параметров теплового расширения по сравнению с аналогичными фосфатами MZr2(PO4)3, что связано с увеличением длин связей тетраэдрических атомов с кислородом, и, как следствие, их меньшей прочностью при термических деформациях кристаллической структуры.

В системе ванадат–фосфатов KZr2(VO4)*х*(PO4)3 – *х* увеличение содержания ванадия приводило к небольшому увеличению по абсолютной величине параметра α*а*, значительному увеличению параметра α*с* и увеличению анизотропии. Близкий к нулю средний коэффициент теплового линейного расширения (при *х* = 0.4) достигается при значительной анизотропии расширения (рис. 2).

Таким образом, калий−, рубидий− и цезий−цирконий арсенаты, арсенат−фосфаты и ванадат−фосфаты можно отнести к классу низко расширяющихся веществ, натрий− и литий−цирконий ванадат−фосфаты к среднерасширяющимся, а литий−цирконий арсенат к классу высокорасширяющихся соединений.

Рис. 2. Зависимость параметров теплового расширения ванадат-фосфатов от состава.

Для соединений NZP-структуры имеет место анизотропия теплового расширения, которую принципиально всегда можно уменьшить изменяя состав *x* твердого раствора, однако при этом необходимо сопоставить достигаемый эффект уменьшения анизотропии с возможным увеличением значения среднего коэффициент теплового линейного расширения.

В отличие от веществ со структурой NZP, фосфаты со структурой лангбейнита расширяются изотропно. Параметр *a* и объем *V* элементарных ячеек образцов KPbMgTi(PO4)3, K5/3MgTi4/3(PO4)3 и K5/3MgZr4/3(PO4)3 со структурой лангбейнита увеличиваются с ростом температуры. Коэффициенты их теплового линейного расширения составляют 8.1·10−6, 11.1·10−6 и 4.9·10−6 °C−1, соответственно, и позволяют отнести фосфаты к средне- и высоко-расширяющимся веществам. Природа катионов, заселяющих полости каркаса лангбейнитовой структуры, оказывает, по-видимому, незначительное влияние на ее деформации при нагревании.

Таким образом, комбинируя соединения с каркасами состава E2(TO4)3, характерными для структурных типов NZP и лангбейнита, с различными коэффициентами теплового линейного расширения, способные в большинстве случаев образовывать твердые растворы, можно прогнозировать составы керамик с регулируемым, в том числе малым, тепловым расширением при минимальной анизотропии или отсутствием ее.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. В.И. Петьков. *Успехи химии* **81** (2012) 606.

2. В.И. Петьков, Г.И. Дорохова, А.И. Орлова. *Кристаллография* **46** (2001) 76.

3. В.И. Петьков, Е.А. Асабина. *Стекло и керамика* № 7 (2004) 23.

4. В.И. Петьков, А.И. Орлова. *Неорган. материалы* **39** (2003) 1177.

5. В.И. Петьков, М.В. Суханов, А.С. Шипилов и др. *Журн. неорган. химии* **58** (2013) 1139.

6. В.И. Петьков, М.В. Суханов, А.С. Шипилов и др. *Неорган. материалы* **50** (2014) 285.

7. В.И. Петьков, А.С. Шипилов, М.В. Суханов и др. *Журн. неорган. химии* **59** (2014) №11.

8. H. Kohler, H. Schulz. *Mater. Res. Bull*. **21(**1986) 23.