

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ И ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

© 2023 г. В. И. Петьков^{1,*}, Д. А. Лавренов¹, Е. А. Асабина¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: petkov@inbox.ru

Поступило в редакцию 10 декабря 2022 г.

После доработки 16 января 2023 г.

Принято к печати 26 января 2023 г.

Упариванием раствора солей с последующей термообработкой получены и охарактеризованы образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$. Уточнение методом Ритвельда структур $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) показало, что каркас $[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$ формируют сдвоенные грани октаэдров CrO_6 , между которыми расположены тетраэдры PO_4 , присоединенные к октаэдрам кислородными вершинами, пустоты каркаса заселяют шесть координированные атомы висмута или сурьмы. Изменяя состав неограниченного твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, можно получать материалы с малыми коэффициентами теплового расширения: $0.5 \times 10^{-6} \leq \alpha_{av} \leq 1.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Ключевые слова: фосфаты, висмут, сурьма, хром, структура $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$, тепловое расширение

DOI: 10.31857/S0044460X23030150, **EDN:** QFOYZH

Минералоподобные фосфатные керамики характеризуются высокой термической, фазовой, гидролитической и радиационной устойчивостью, сопротивлением растрескиванию, суперионными, сегнетоэлектрическими, каталитическими свойствами [1–8]. Изоморфизм ионов в структурах таких фосфатов является одним из фундаментальных факторов для создания на их основе технических материалов для лазерных и космических технологий, специальной электротехники, химической технологии, медицинской отрасли, для решения одной из основных задач атомной энергетики – переработки радиоактивных отходов [9–16].

При замещении атомов натрия в известном фосфате $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой минерала коснарита (или NASICON) [17–19] висмутом удалось получить $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ с неизвестной ранее для фосфатов структурой $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ [20, 21]. В качестве катиона в степени окисления +3 был

выбран висмут, обладающий большим ионным радиусом и поляризуемостью неподеленной электронной пары, которые способствуют проявлению кристаллами фосфата магнитных и диэлектрических свойств.

В основе структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ находится каркас $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Fe координированы шестью атомами кислорода, принадлежащими шести тетраэдрам PO_4 [5]. Тетраэдры PO_4 двумя вершинами скрепляют два соединенных гранями октаэдра FeO_6 , образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. Пустоты каркаса заполняют атомы Bi, окруженные шестью атомами кислорода.

При сравнении кристаллических структур изоформульных $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (пространственная группа $P6_3/m$) и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON, пространственная группа $R\bar{3}c$) была выявлена их то-

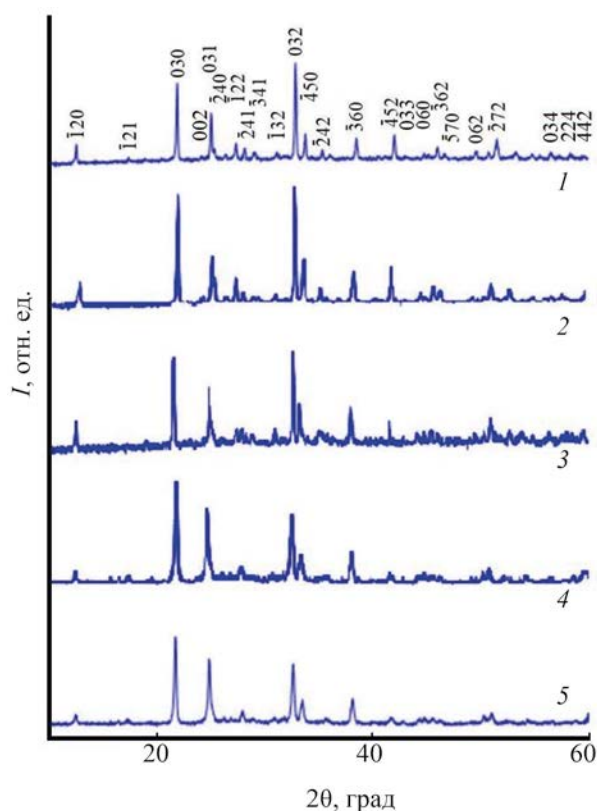


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1.0 (5).

пологическую связь [5]. В основе структур лежат каркасы смешанного типа, состоящие из вытянутых вдоль направления c бесконечных цепочек из двоянных гранями октаэдров магния или вершинно-связанных октаэдров циркония, скрепленные между собой тетраэдрами SO_4 или PO_4 . Связи между тетраэдрами и октаэдрами осуществляются через общие вершины. Основное различие между обеими структурами заключается в расположении в $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ еще одной цепочки из соединенных друг с другом ребрами CaO_6 -октаэдров, в $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ присутствует только один тип цепочек из звеньев с одним NaO_6 и двумя ZrO_6 -октаэдрами.

Представляется перспективным дальнейший поиск новых фосфатов, обладающих структурой типа $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ и содержащих в своем составе катионы в степени окисления +3.

Данная работа посвящена синтезу, исследованию кристаллической структуры и термических свойств новых фосфатов $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Синтезированные фосфаты $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представляли собой поликристаллические порошки. Результаты растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального элементного микроанализа доказали гомогенность образцов, подтвердили соответствие химического состава исследуемых порошков заданному.

Термическое поведение реакционной системы, предшествующее образованию целевой фазы $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$, изучали методом ДТА. Эндотермический эффект на кривой ДТА в температурной области 200–330°C показывает удаление оставшейся в образце кристаллизационной воды и разложение исходных реагентов. При 685–910°C на кривой ДТА присутствуют экзо- и эндоэффекты, отвечающие за завершение синтеза и кристаллизацию целевого продукта. Эти данные соответствуют данным РФА по температурам образования и разложения соединений в твердой фазе.

Обжиг образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при температуре 800°C позволил получить однофазные продукты (рис. 1). Данные РФА показали кристаллизацию образцов в структурном типе $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (пространственная группа $P6_3/m$) [5, 20, 21]. С повышением температуры происходило увеличение интенсивности отражений на рентгенограммах, что свидетельствует о росте кристалличности фосфатов. Образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) устойчивы до 1200°C.

Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ аппроксимирована линейно (a (Å) = 14.174 + 0.116 x , c (Å) = 7.4046 – 0.0664 x , V (Å³) = 1287.4 + 7.56 x , $x = 0$ –1.0) в соответствии с составом твердого раствора. Прямолинейная зависимость параметров ячейки с ростом x свидетельствует об образовании неограниченного твердого раствора в соответствии с правилом Вегарда.

Результаты растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа показали, что образцы были гомогенны и представляли собой зерна различной формы, их химический состав соответствует заданному в пределах погрешности метода: $\text{Bi}_{1.01 \pm 0.02}\text{Cr}_{1.99 \pm 0.02}\text{P}_{3.00 \pm 0.02}\text{O}_{12}$ (для образца с $x = 0$) и $\text{Sb}_{1.00 \pm 0.02}\text{Cr}_{2.00 \pm 0.01}\text{P}_{3.01 \pm 0.02}\text{O}_{12}$ ($x = 1$).

Для подтверждения строения твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ проведено уточнение его

Таблица 1. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$

Характеристика	$\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$
Пространственная группа, Z	$P6_3/m, 6$	
Интервал углов 2θ , град	20.00–110.00	
a , Å	14.0974(8)	14.1611(8)
c , Å	7.3766(3)	7.4149(3)
V , Å ³	1269.59(11)	1287.75(12)
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	4.690	4.624
Шаг сканирования	0.02	
Число рефлексов отражения	573	578
Число уточняемых параметров:		
структурные	48	
другие	22	
Факторы достоверности: R_{wp} , R_p , S , %	4.13, 2.73, 2.95	3.70, 2.87, 1.97

Таблица 2. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре фосфатов $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$

Атом	x	y	z	B_{iso}	q	Атом	x	y	z	B_{iso}	q
$\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$						$\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$					
Bi^{1A}	0.6667	0.3333	0.0442(19)	1.67(11)	0.5	Sb^{1A}	0.6667	0.3333	0.0468(13)	0.55(8)	0.5
Bi^{1B}	0.6667	0.3333	–0.0438(20)	1.67(11)	0.5	Sb^{1B}	0.6667	0.3333	–0.0547(13)	0.55(8)	0.5
Bi^2	0.0	0.0	0.5668(14)	1.67(11)	0.5	Sb^2	0.0	0.0	0.6097(7)	0.55(8)	0.5
Cr	0.0342(7)	0.6871(11)	0.5596(10)	2.7(3)	1.0	Cr	0.0285(4)	0.6836(5)	0.5667(5)	0.67(11)	1.0
P^1	0.9225(7)	0.7702(2)	0.25	0.51(9)	1.0	P^1	0.9216(6)	0.7723(2)	0.25	0.59(9)	1.0
P^2	0.7924(8)	0.5628(5)	0.75	0.50(8)	1.0	P^2	0.7970(5)	0.5639(7)	0.75	1.87(7)	1.0
P^3	0.9089(9)	0.4894(9)	0.25	0.48(5)	1.0	P^3	0.9059(2)	0.4871(9)	0.25	1.03(3)	1.0
O^1	0.9789(3)	0.7667(2)	0.4196(6)	0.64(3)	1.0	O^1	0.9715(3)	0.7624(7)	0.4165(3)	1.62(6)	1.0
O^2	0.8015(4)	0.6832(4)	0.25	0.53(3)	1.0	O^2	0.8006(7)	0.6868(2)	0.25	1.32(4)	1.0
O^3	0.9233(5)	0.8784(5)	0.25	1.23(6)	1.0	O^3	0.9228(9)	0.8760(8)	0.25	0.54(9)	1.0
O^4	0.9126(5)	0.6486(7)	0.75	0.97(5)	1.0	O^4	0.9156(9)	0.6483(5)	0.75	0.63(5)	1.0
O^5	0.7809(5)	0.4490(4)	0.75	0.89(5)	1.0	O^5	0.7804(5)	0.4472(3)	0.75	0.95(3)	1.0
O^6	0.1682(9)	0.7329(6)	0.4213(6)	0.65(4)	1.0	O^6	0.1619(2)	0.7319(6)	0.4209(2)	0.59(9)	1.0
O^7	0.9493(6)	0.5532(3)	0.4207(5)	0.89(8)	1.0	O^7	0.9491(7)	0.5553(2)	0.422	0.98(6)	1.0
O^8	0.0821(4)	0.6142(5)	0.75	0.79(8)	1.0	O^8	0.0856(2)	0.6127(4)	0.75	1.22(3)	1.0
O^9	0.7819(5)	0.4330(5)	0.25	0.91(4)	1.0	O^9	0.7827(9)	0.4362(7)	0.25	1.13(4)	1.0

структуры ($x = 0$ и $x = 1$) при комнатной температуре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 1. Из рис. 2 видна согласованность экспериментальной и вычисленной рентгенограмм фосфатов. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов фосфатов приведены в табл. 2.

Исследуемые соединения $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) обладают гексагональной симметрией с примитивной P -решеткой. Фрагмент структуры фосфата $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ идентичен фрагменту структуры $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 3). В основе структуры соединений лежит каркас смешанного типа $\{[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, состоящий из вытянутых вдоль направления c бесконечных цепочек из

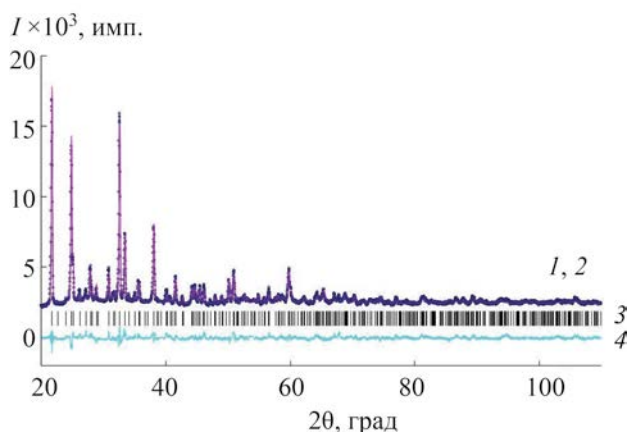


Рис. 2. Экспериментальная (1, сплошная линия), вычисленная (2, точки), разностная (4) рентгенограммы и штрих-диаграмма (3) фосфата $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

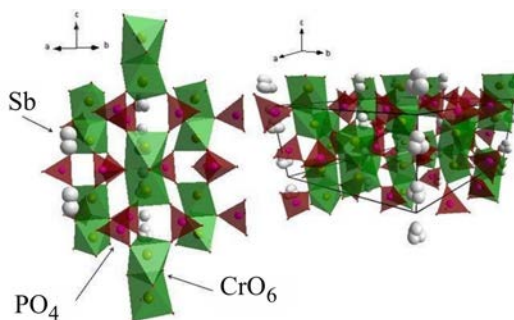


Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

сдвоенных гранями октаэдров, занятых атомами хрома и скрепленных между собой в двух других направлениях тетраэдрами PO_4 . Связи между тетраэдрами PO_4 и октаэдрами CrO_6 осуществляются через общие вершины. Разброс расстояний $\text{Cr}-\text{O}$ 1.92–2.08 Å и $\text{P}-\text{O}$ 1.46–1.59 Å находится в обычных пределах. Подобие строения смешанных каркасов $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ проявляется в соизмеримости параметров элементарных ячеек. В полостях структуры располагаются атомы Bi или Sb (координационные полиэдры – тригональные призма $\text{Bi}(\text{Sb})^1$ и антипризма $\text{Bi}(\text{Sb})^2$). Расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ и $\text{Sb}-\text{O}$ распределены в пределах 2.02–2.78 Å и 1.86–3.08 Å соответственно. Величины межатомных расстояний $\text{Bi}-\text{O}$ и $\text{Sb}-\text{O}$ близки друг другу, кроме того Bi^{3+} и Sb^{3+} являются электронными аналогами (близки значения электроотрицательностей, электронное строение, тип химической связи). В силу этого возможен изовалентный изоморфизм и образование непрерывного твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Длины связей $\text{Cr}-\text{O}$ в сдвоенных гранях октаэдров из каркасообразующих атомов хрома слабо зависят от радиуса катионов Bi или Sb, размещенных во внекаркасных позициях (рис. 3). В цепочках из BiO_6 - или SbO_6 -октаэдров, параллельных оси c и заселяющих полости структуры, BiO_6 -октаэдры, соединенные друг с другом по ребрам сильно ис-

кажены по сравнению с недеформированными SbO_6 -октаэдрами (рис. 4). Структура $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ из-за разброса расстояний $\text{Bi}-\text{O}$ в сдвоенных BiO_6 -октаэдрах усложнена разворотами октаэдров вокруг своих осей и дополнительными наклонами относительно друг друга, что приводит к их сближению по оси c . Изменение валентных углов $\text{O}-\text{Bi}-\text{O}$ влечет за собой деформацию связанных с ними PO_4 -тетраэдров. Происходит разворот тетраэдров вокруг своих осей симметрии и дополнительный наклон относительно друг друга, что сокращает расстояние между колонками и приводит к уменьшению параметра a элементарной ячейки. Из-за скоррелированного поворота фрагментов

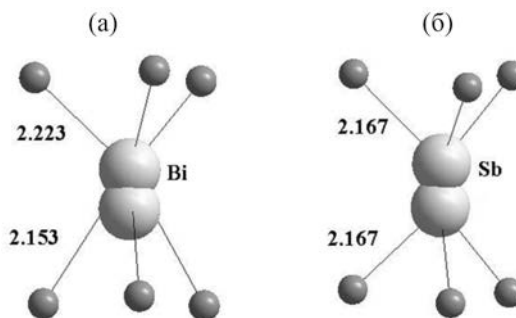


Рис. 4. Межатомные расстояния (Å) в BiO_6 - и SbO_6 -октаэдрах фосфатов $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б).

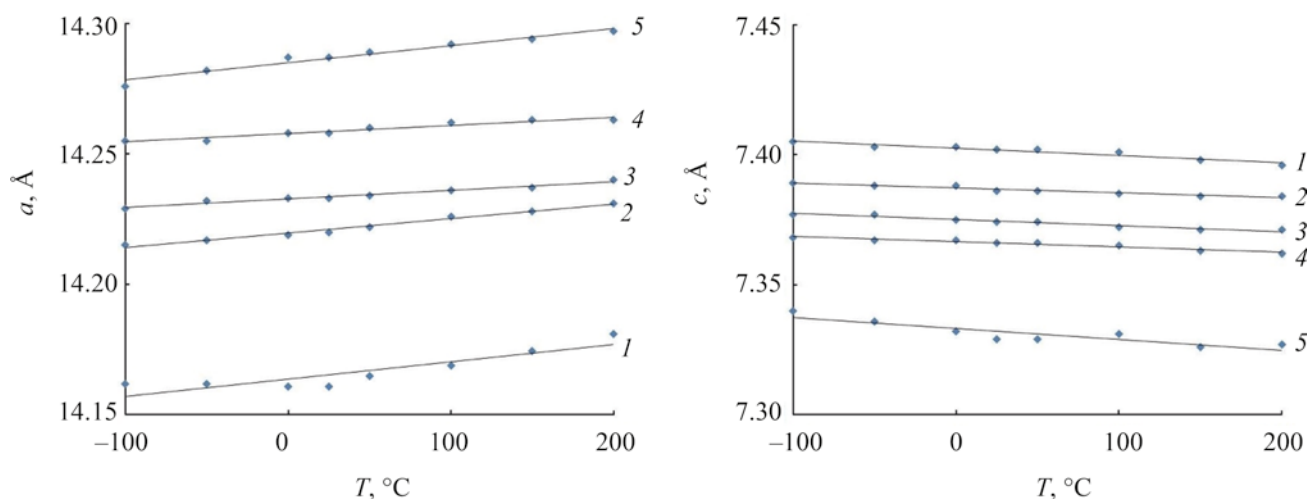


Рис. 5. Температурная зависимость параметров ячеек $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1.0 (5).

структуры происходит закономерное уменьшение параметров a , c и V решетки твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ с ростом содержания более крупного катиона Bi^{3+} в составе фосфата.

Использование терморентгенографии [22, 23] позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки фосфатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и преобразовании кристаллической структуры, фиксирующихся по термическому изменению дифракционной картины. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ близки к линейным (рис. 5). Отклонение экспериментальных значений от аппроксимирующей прямой не превышает погрешности измерения параметров элементарной ячейки. О влиянии температуры на структуру судили по значениям коэффициентов теплового линейного расширения: $\alpha_a = \Delta a / (a \Delta T)$, $\alpha_c = \Delta c / (c \Delta T)$, среднему коэффициенту $\alpha_{av} =$

$(2\alpha_a + \alpha_c) / 3$ и анизотропии теплового расширения $|\alpha_a - \alpha_c|$ (табл. 3). Тепловое расширение структуры твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ анизотропно. Для образцов твердого раствора характерны противоположные по знаку и близкие по величине осевые коэффициенты теплового линейного расширения. Минимальной анизотропией расширения при небольшом значении среднего коэффициента теплового линейного расширения характеризуются образцы с $0.5 \leq x \leq 0.75$, для которых $\alpha_{av} = 0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и $|\alpha_a - \alpha_c| = 4.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, они относятся к низко расширяющимся, устойчивым к тепловым ударам, материалам.

Таким образом, разработана методика синтеза новых соединений $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ и образцов неограниченного твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, относящихся к новому для фосфатов структурному типу $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$. Уточнена структура индивидуальных соединений ($x = 0$

Таблица 3. Коэффициенты теплового расширения и анизотропия фосфатов $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Фосфат, x	$\alpha_a \times 10^6, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{av} \times 10^6, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$ \alpha_a - \alpha_c \times 10^6, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
0.00	4.9	-4.1	1.9	9.0
0.25	4.2	-2.7	1.9	6.9
0.50	2.1	-2.7	0.5	4.8
0.75	2.1	-2.7	0.5	4.8
1.00	4.9	-5.5	1.4	10.4

и $x = 1$) с использованием рентгенографических данных. Определены концентрационные и температурные зависимости параметров кристаллической решетки образцов твердого раствора. Параметры элементарных ячеек образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ изменяются линейно в соответствии с составом (x) твердого раствора. Уменьшение параметров a , c и V решетки твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при изоморфном замещении Sb^{3+} более крупным катионом Bi^{3+} связано с деформацией октаэдров BiO_6 , соединенных друг с другом по ребрам, и скоррелированным поворотом фрагментов структуры. Проведено измерение параметров кристаллической решетки образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ от температуры методом терморентгенографии в интервале от -100 до 200°C и показано, что образцы твердого раствора характеризуются малыми коэффициентами теплового линейного расширения ($\alpha_{\text{av}} < 2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и относятся к низко расширяющимся материалам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$ получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов применяли реактивы марки ХЧ. Для синтеза фосфатов стехиометрические количества Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ растворяли в рассчитанном количестве соляной кислоты. При перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией. Далее реакционные смеси подвергали высушиванию и термообработке при $90\text{--}200^\circ\text{C}$ и диспергировали для увеличения степени гомогенности. Затем образцы обжигали при $600, 800, 1000, 1100, 1200^\circ\text{C}$ не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный обжиг чередовали с диспергированием. Температура изотермического обжига была определена исходя из данных дифференциально-термического анализа (ДТА). ДТА образца, соответствующего стехиометрии фосфата $\text{SbCr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ и подвергнутого предварительной термообработке при 200°C , проводили с использованием термоанализатора DTG-60H Shimadzu в интервале температур $200\text{--}1100^\circ\text{C}$ при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

Контроль за составом и однородностью полученных фосфатов осуществляли с помощью

сканирующего (растрового) электронного микроскопа JEOL JSM-7600F. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-MaxN 20. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат%. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10\text{--}60^\circ$). Рентгенофазовый анализ использовали для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученных фосфатов. Рентгенодифракционные спектры $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ для структурного исследования записывали в интервале углов $2\theta = 20\text{--}110^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и экспозицией в точке 17 с. Обработку рентгенограмм и уточнение структуры фосфатов проводили методом Ритвельда [24] с использованием программы RIETAN-97 [25]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [26]). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры фосфата использованы координаты атомов $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ [5]. Погрешность определения параметров элементарной ячейки не превышала $0.0008 \text{ \AA}$ для линейных параметров и $0.12 \text{ \AA}^3$ для объема. Рентгенограммы для исследования теплового расширения записывали на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar TTK 450 в интервале температур от -100 до 200°C . В качестве внутреннего стандарта при съемке использовали кристаллический Si. Погрешности определения коэффициентов теплового расширения не превышали $0.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петьков Владимир Ильич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4106-2534>

Асабина Елена Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4992-8956>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90014).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pet'kov V.I., Asabina E.A., Sukhanov M.V., Schelokov I.A., Shipilov A.S., Alekseev A.A.* // Chem. Eng. Trans. 2015. Vol. 43. P. 1825. doi 10.3303/CET1543305
2. *Balaji D., Mandlimath T.R., Chen J., Matsushita Y., Kumar S.P.* // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. P. 13245. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c01597
3. *Пет'ков В.И., Асабина Е.А., Лукутцов А.А., Корчемкин И.В., Алексеев А.А., Демарин В.Т.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 6. С. 540; *Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukutsov A.A., Korchemkin I.V., Alekseev A.A., Demarin V.T.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. N 6. P. 632. doi 10.1134/S1066362215060119
4. *Abhilash P., Sebastian M.T., Surendran K.P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. № 8. P. 1939. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.019
5. *Пет'ков В.И., Сомов Н.В., Лавренов Д.А., Суханов М.В., Фукина Д.Г.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 745. doi 10.31857/S0023476120050173; *Pet'kov V.I., Somov N.V., Lavrenov D.A., Sukhanov M.V., Fukina D.G.* // Cryst. Rep. 2020. Vol. 65. N 5. P. 716. doi 10.1134/S106377452005017X
6. *Chong M.K., Zainuddin Z., Omar F.S., Hj J.M.H.* // Ceram. Int. 2022. Vol. 48. N 15. P. 22147. doi 10.1016/j.ceramint.2022.04.202
7. *Moussadik A., Halim M., Arsalane S., Kacimi M., Hamidi A.E., Tielens F.* // Mater. Res. Bull. 2022. Vol. 150. P. 111764. doi 10.1016/j.materresbull.2022.111764
8. *Navarrete-Segado P., Grossin D., Frances C., Tourbin M., Tenailleau C., Duployer B.* // Addit. Manuf. 2022. Vol. 50. P. 102542. doi 10.1016/j.addma.2021.102542
9. *Liu F., Deng D., Wu M., Chen B., Zhou L., Xu S.* // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 865. P. 158820. doi 10.1016/j.jallcom.2021.158820
10. *Shen L., Deng S., Jiang R., Liu G., Yang J., Yao X.* // Energy Storage Mater. 2022. Vol. 46. P. 175. doi 10.1016/j.ensm.2022.01.010
11. *Oda K., Saitoh H., Hoaki Y., Shimoda H., Hirao T., Ichiyoshi W., Shimizu Y.* // Solid State Ion. 2020. Vol. 346. P. 115212. doi 10.1016/j.ssi.2019.115212
12. *Zhang Y., Huazhi G., Shuang Y., Ao H.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. Vol. 506. P. 166802. doi 10.1016/j.jmmm.2020.166802
13. *Сафронова Т.В.* // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 5. С. 467. doi 10.31857/S0002337X21050067; *Safronova T.V.* // Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 5. P. 443. doi 10.1134/S002016852105006X
14. *Wang J., Wei Y., Zhang X., Wang Y., Li N.* // Ceram. Int. 2022. Vol. 48. № 9. P. 12772. doi 10.1016/j.ceramint.2022.01.147
15. *Ramya R., Buvaneswari G.* // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 558. P. 153388. doi 10.1016/j.jnucmat.2021.153388
16. *Bohre A., Avasthi K., Pet'kov V.I.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. Vol. 50. P. 1. doi 10.1016/j.jiec.2017.01.032
17. *Pilonen P.C., Friis H., Rowe R., Poirier G.* // Canad. Mineral. 2020. Vol. 58. P. 1. doi 10.3749/canmin.2000044
18. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. Suppl. P. 97.
19. *Masquelier C.W.C., Rodriguez-Carvajal J., Gaubicher J., Nazar L.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. № 2. P. 525. doi 10.1021/cm991138n
20. *Weil M.* // Cryst. Res. Technol. 2007. Vol. 42. № 11. P. 1058. doi 10.1002/crat.200710975
21. *Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P., Nishanbaev T.P.* // Canad. Mineral. 2010. Vol. 48. № 6. P. 1469. doi 10.3749/canmin.48.5.1469
22. *Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К.* Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. СПб: СПбГУ, 2011. Ч. 1.
23. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Cal. 2020. Vol. 142. N 2. P. 1097. doi 10.1007/s10973-020-09370-y
24. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22. Pt 1. P. 151. doi 10.1107/S0365110X67000234
25. *Kim Y.I., Izumi F.* // J. Ceram. Soc. Japan. 1994. Vol. 102. P. 401. doi 10.2109/jcersj.102.401
26. *Izumi F.* // The Rietveld Method. New York: Oxford University Press, 1993. 298 p.

Synthesis, Structure, and Thermal Expansion of $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ Solid Solutions

V. I. Pet'kov^{a,*}, D. A. Lavrenov^a, and E.A. Asabina^a

^a N. I. Lobachevsky National Research Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: petkov@inbox.ru

Received December 10, 2022; revised January 16, 2023; accepted January 26, 2023

The manifestations of the $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ system with the $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ structure were obtained and characterized by the evaporation of salt solutions with heat treatment. Refinement of the Rietveld method for the structure of $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) and $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) showed that the $[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$ framework is formed by CrO_6 octahedra doubled by faces, PO_4 tetrahedra are between the dependences, attached to the octahedrons by oxygen vertices, the voids of the framework are populated by six-coordinated bismuth or antimony atoms. By varying the composition of the $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ solid solution everywhere, it is possible to obtain materials with low thermal expansion coefficients: $0.5 \times 10^{-6} \leq \alpha_{av} \leq 1.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Keywords: phosphates, bismuth, antimony, chromium, $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ structure, thermal expansion