

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи



Еловиков Дмитрий Павлович

**ФОРМИРОВАНИЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И
УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $\text{ViMe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Fe}$)**

1.4.15 Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2026

Работа выполнена:

- в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
- в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Научный руководитель: **Проскурина Ольга Венедиктовна**, кандидат хим. наук, доцент, зав. кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов, СПбГТИ(ТУ)

Официальные оппоненты: **Толстой Валерий Павлович**, доктор хим. наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры химии твердого тела, СПбГУ

Черемисина Ольга Владимировна, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой общей и физической химии, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «7» октября 2026 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.05.26 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, <https://www.ioffe.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, на имя ученого секретаря диссертационного совета ФТИ 34.01.05.26.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ФТИ 34.01.05.26,
кандидат хим. наук

Тугова Екатерина Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Соединения с алуниноподобной структурой представляют собой обширный класс сложных оксигидроксидов с общей химической формулой $AB_3(XO_4)_2(OH)_{6-n} \cdot nH_2O$, характеризующихся разнообразной кристаллохимической вариативностью и способностью к широким изоморфным замещениям в катионных (A, B) и анионных позициях (XO_4). Особенностью данного структурного типа является возможность одновременного варьирования состава в позициях A ($K^+, Na^+, NH_4^+, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, La^{3+}, Bi^{3+}$ и др.), B (Fe^{3+}, Al^{3+}, V^{3+} и др.) и XO_4 ($SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, AsO_4^{2-}, PO_4^{3-}$ и др.) в зависимости от условий синтеза. Благодаря этому функциональные свойства, такие как ионообменная емкость, способность к селективному замещению катионов тяжелых металлов и радионуклидов, а также устойчивость к агрессивным щелочным и кислотным средам при относительно невысоких температурах, могут быть тонко настроены путем изменения химического состава.

Особый интерес представляет система $Bi_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$, в которой возможно формирование соединений состава $BiMe_3(PO_4)_2(OH)_6$ ($Me = Al, Fe$) с алуниноподобной структурой. Сведения о закономерностях их образования, областях устойчивости индивидуальных соединений и соединений переменного состава в научной литературе отсутствуют. Между тем исследование формирования фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой на примере этой системы является актуальным, поскольку позволит установить фундаментальные взаимосвязи между составом, условиями получения, механизмом формирования и структурной устойчивостью.

Важным инструментом анализа процессов формирования соединений в гидротермальных условиях являются термодинамические расчеты кристаллизации твердой фазы из солесодержащих водных сред с учетом кислотно-основных равновесий. Однако для анализа формирования соединений с алуниноподобной структурой подобные термодинамические расчеты для большинства представителей этого класса в литературе отсутствуют, а имеющиеся носят фрагментарный характер.

Таким образом, актуальность настоящей работы связана с необходимостью систематического исследования процессов формирования, концентрационной и температурной устойчивости индивидуальных соединений и соединений переменного состава с алуниноподобной структурой в системе $Bi_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день наиболее полно изучены сульфатсодержащие представители данного структурного типа ($XO_4 = SO_4^{2-}$), что обусловлено их относительно широкой распространенностью в природе и простотой получения в лабораторных условиях. В то же время фосфатсодержащие аналоги ($XO_4 = PO_4^{3-}$) изучены существенно меньше, особенно в отношении условий их формирования и границ концентрационной и температурной устойчивости. В значительной степени это связано с тем, что зачастую объектами таких исследований являются природные минералы, содержащие набор изоморфно замещающих друг друга компонентов и сосуществующих с ними примесных соединений. Наиболее изученным синтетическим представителем фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой является $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$, однако вопросы формирования и устойчивости не до конца решены и для данного соединения. Это затрудняет интерпретацию термодинамических и кристаллохимических характеристик фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой.

Цель работы. Целью работы является определение условий и механизмов формирования индивидуальных соединений и твердых растворов с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных средах, концентрационных и температурных пределов устойчивости этих соединений.

Задачи:

1. Определение условий и механизмов формирования индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных средах, а также структурных параметров этого соединения.
2. Определение химического состава, структурных характеристик, размерных и морфологических параметров получаемых частиц и кристаллитов соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.
3. Экспериментальное и теоретическое описание границ формирования устойчивого индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в зависимости от величины pH водно-солевой суспензии.
4. Определение концентрационных и температурных пределов изоморфной смесимости в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.
5. Определение термической устойчивости и термического поведения соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, полученных в гидротермальных условиях.

Научная новизна

Впервые в гидротермальных условиях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ получены индивидуальные соединения и соединения переменного состава с алуниноподобной структурой.

Показано, что при температурах 160 и 200°C в гидротермальных условиях образование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ происходит путем взаимодействия фосфата висмута и рентгеноаморфной фазы, включающей в себя гидратированные оксид и фосфат алюминия.

Определено влияние величины pH исходной водно-солевой суспензии и продолжительности изотермической выдержки на процессы фазообразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$; путем термодинамического анализа показаны области устойчивости в водно-солевой среде соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и величины pH.

Уточнены параметры кристаллической структуры индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Определены концентрационные пределы изоморфной смесимости компонентов в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$; на основе экспериментальных данных, используя модель субрегулярных растворов, определены термодинамические параметры смесимости в этой системе, которые позволили построить кривые спинодального и бинодального распада твердых растворов в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$; на основе термодинамического расчета образования индивидуальных соединений в этой системе показаны температурные границы их формирования.

Определены температурные границы устойчивости соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы обусловлена расширением фундаментальных представлений о кристаллохимии соединений с алуниноподобной структурой за счет установления закономерностей формирования фосфатных соединений в сложных многокомпонентных системах и выявления изоморфизма в системе $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Практическая значимость работы обусловлена перспективами разработки новых функциональных материалов на основе соединений с алуниноподобной структурой: сорбентов и ионообменных матриц для очистки водных сред от тяжелых металлов, иммобилизации радиоактивных отходов, каталитических систем для органического синтеза. Данные соединения и материалы на их основе потенциально могут быть использованы в технологических процессах переработки промышленных отходов, в ядерной энергетике для решения проблем долговременного хранения радиоактивных отходов, а также в качестве функциональных добавок в композитных материалах.

Работа выполнена в рамках проектов РНФ № 21-13-00260 и 24-13-00445.

Методология и методы исследования

В рамках диссертационной работы синтез соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ осуществлялся путем гидротермальной обработки водно-солевых суспензий, полученных в ходе смешения исходных водорастворимых реагентов. Морфология и величины геометрических параметров частиц исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Элементный состав частиц определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Фазовый состав, фазовое состояние и величины параметров кристаллической структуры определялись методами рентгенодифракционного полнопрофильного анализа (методы Ле-Бейла и Ритвельда с учетом заселенности кристаллографических позиций). Особенности строения дополнительно исследовались методами ИК- и рамановской спектроскопии. Величина плотности определялась методом гелиевой пикнометрии. Величины размеров кристаллитов определялись методами Шеррера, Халдера-Вагнера и Холла в программном комплексе Rigaku SmartLab 3. Термическая устойчивость соединений исследовалась методами синхронного термического анализа и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Области возможного формирования индивидуальных соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, оцененные на основании результатов термодинамического анализа, определяются температурой и величиной pH водно-солевой среды, а экспериментальные данные условий формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ согласуются с результатами этого анализа ($T = 200^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5\text{-}11$).

2. Механизм формирования индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$) в гидротермальных условиях ($T = 200^\circ\text{C}$, $P \leq 7$ МПа) включает в себя последовательные стадии: растворение частиц-предшественников кристаллического BiPO_4 и рентгеноаморфного вещества $n\text{AlPO}_4 \cdot k\text{AlOOH} \cdot c\text{H}_2\text{O}$, локальное пересыщение приповерхностного слоя вследствие массопереноса через границу раздела «твердая частица – подвижная среда», гетерогенная нуклеация, рост частиц $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ на поверхности частиц-предшественников.

3. Формирование индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ определяется величиной pH исходной водно-солевой суспензии, подвергающейся изотермической выдержке при $T = 200^\circ\text{C}$ в гидротермальных условиях: наиболее интенсивное фазообразование реализуется в нейтральной и слабощелочной средах (pH 7 и 9), тогда как в кислой и сильнощелочной средах (pH 5 и 11) процесс образования соединения лимитирован низкой растворимостью BiPO_4 в кислых средах, и конкурирующим процессом перехода $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в раствор в щелочных средах.

4. Соединения переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$) характеризуются ограниченной изоморфной смесимостью в интервале величин $0.15 \pm 0.03 \leq x \leq 0.65 \pm 0.03$ при $T = 160^\circ\text{C}$, а области бинадального и спинодального распада твердых растворов описываются моделью субрегулярных растворов с параметрами энергии Гиббса смешения $Q_1 = 6.2 \pm 0.2$ кДж/моль и $Q_2 = 9.0 \pm 0.1$ кДж/моль.

5. Изовалентное замещение Al^{3+} на Fe^{3+} в соединениях $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ приводит к снижению их термической устойчивости и смещению стадий дегидратации с последующим разрушением кристаллической структуры в область более низких температур: выше $\sim 490^\circ\text{C}$ для $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и выше $\sim 373^\circ\text{C}$ (для соединений переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, где $x = 0.15 \pm 0.03$ и 0.65 ± 0.03).

Личный вклад соискателя состоит в выполнении поиска и систематического анализа научной литературы в рамках темы диссертации, на основании которых был подготовлен аналитический обзор и сформулирована актуальность выполненных соискателем научных исследований; проведении синтеза и комплексного физико-химического анализа объектов; выполнении обработки, анализа и интерпретации результатов; проведении термодинамических расчетов и их анализа.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием комплекса физико-химических методов анализа. Характеризация полученных образцов проводилась методами рентгенодифракционного анализа, в том числе высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии и рентгеноструктурного анализа, рентгеноспектрального микроанализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, ИК – спектроскопии, рамановской спектроскопии, синхронного термического анализа, гелиевой пикнометрии.

Публикации и апробация работы. По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях уровня 1, 2 или 3 «Белого списка» Российского центра научной информации или индексируемых базами данных Scopus, Web of Science Core Collection. Результаты работы были доложены и обсуждены на научных мероприятиях: XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (г. Иваново, 2021), XII научная конференция «Традиции и Инновации» (г. Санкт-Петербург, 2021), IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва, 2022), XVIII Международная научно-практическая конференция старшеклассников, студентов и аспирантов «Молодежь и наука» (г. Нижний Тагил, 2022), XX Молодежная научная конференция ИХС РАН (г. Санкт-Петербург, 2023), XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2023), XXI Молодежная научная конференция «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение» (г. Санкт-Петербург, 2023), XIII Всероссийская конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2024» (г. Санкт-Петербург, 2024), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория

«Сириус», 2024), XVI Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Санкт-Петербург, 2025).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, расчетная часть, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, заключение и список литературы. Работа изложена на 150 страницах текста, включая 61 рисунок и 8 таблиц. Список цитируемой литературы включает 260 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 (обзор литературы) представлен обзор литературы по тематике диссертационной работы, на основании которого были сформированы актуальность, цель и задачи работы. Обзор литературы состоит из четырех разделов, в которых дано кристаллохимическое описание структурного типа алунита, рассмотрены методы получения сульфат- и фосфатсодержащих соединений с алунитоподобной структурой, отдельно рассмотрен метод получения оксидных частиц путем гидротермальной обработки и изложены сведения об изоморфной смесимости Al^{3+} - Fe^{3+} в алунитоподобной структуре.

В главе 2 (экспериментальная часть) дана информация об использованных в рамках работы реактивах, изложены процедуры получения соединений с алунитоподобной структурой в системе Bi_2O_3 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 - H_2O , описаны использованные методы физико-химической характеристики полученных образцов.

Глава 3 (расчетная часть) посвящена термодинамическому анализу фазообразования в многокомпонентной системе Bi_2O_3 - Me_2O_3 - P_2O_5 - H_2O ($NaOH$, HNO_3) ($Me = Al, Fe$) с целью определения условий возможного совместного осаждения частиц предшественников и последующего формирования с их участием соединений с алунитоподобной структурой.

Анализ фазового состояния в системе Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 - H_2O был проведен на основании термодинамического анализа процессов формирования индивидуальных соединений в зависимости от температуры и величины pH водно-солевой среды (рис.1). На рис.2 приведен пример такого анализа для соединения $FePO_4 \cdot 2H_2O$. Термодинамический анализ показал, что при смешении водных растворов $Bi(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ и H_3PO_4 ($C_{Bi} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{Fe} = 3C_{Bi}$, $C_P = 2C_{Bi}$) при комнатной температуре ($T = 25^\circ C$) в кислой среде ($pH_{(T=25^\circ C)} < 7$) формируются устойчивые в этих условиях фосфаты $BiPO_4$ и $FePO_4 \cdot 2H_2O$, причем $BiPO_4$ по результатам расчета является устойчивым во всем рассмотренном диапазоне величин pH. Область возможного формирования соединений $FeO_{1.5}$, $FeOOH$, $BiO_{1.5}$ и $BiOOH$ лежит в диапазоне $pH_{(T=25^\circ C)}$ 2-14 при $25^\circ C$ (рис. 1). Таким образом, область возможного совместного осаждения указанных индивидуальных соединений при температуре $25^\circ C$ ограничена областью возможного формирования $FePO_4 \cdot 2H_2O$ и лежит в диапазоне $pH_{(T=25^\circ C)} = 2-8$ (рис. 1).

При температуре $150^\circ C$ термодинамический анализ показал, что соединения $FeO_{1.5}$, $FeOOH$, $BiO_{1.5}$ и $BiOOH$ могут быть получены в диапазоне величин $pH_{(T=150^\circ C)} \sim 1-12$ ($pH_{(T=25^\circ C)} = 3-14$), а при $200^\circ C$ в диапазоне величин $pH_{(T=200^\circ C)} = 1-11$ ($pH_{(T=25^\circ C)} \sim 4-14$). Образование $BiPO_4$ наблюдается во всем диапазоне величины pH и температур, согласно результатам анализа (рис. 1), тогда как для $FePO_4 \cdot 2H_2O$ области возможного формирования лежат в диапазоне величин $pH_{(T=150^\circ C)} = 0.5-7$ ($pH_{T=25} = 3-8$) при $150^\circ C$ и $pH_{(T=200^\circ C)} = 0-8$ ($pH_{(T=25^\circ C)} = 3-11$) при $200^\circ C$ (рис. 2).

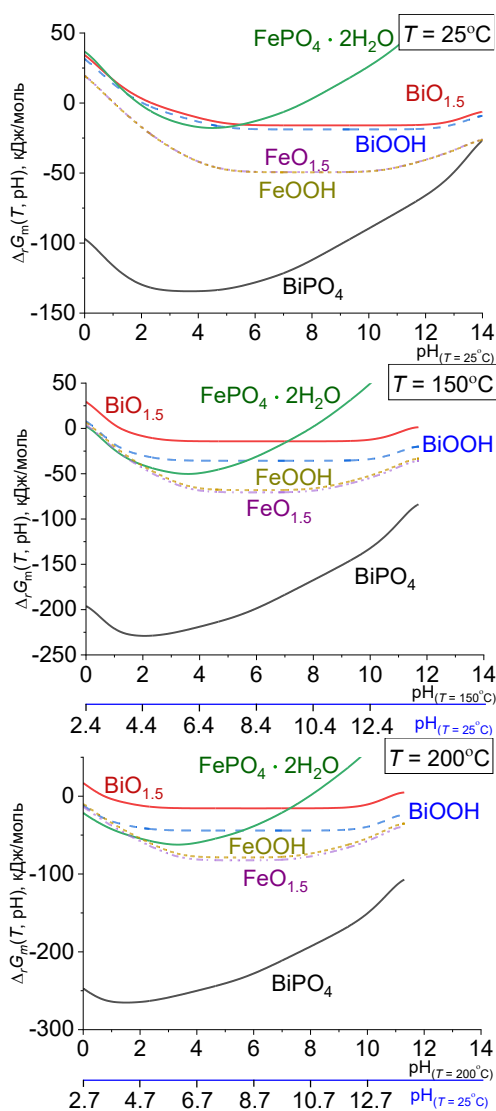


Рисунок 1 – Изменение мольной энергии Гиббса процесса кристаллизации различных соединений из водно-солевого истинного раствора ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$) в зависимости от величины pH при температуре 25, 150 и 200°C

На основании анализа рис.1 и рис.3 был сделан вывод о том, что на стадии смешения реагентов в стехиометрическом соотношении, отвечающем химической формуле $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, при температуре 25°C будет образовываться более устойчивый BiPO_4 , связывая практически весь висмут в свою структуру из водно-солевой среды, лимитируя процесс образования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, а из оставшихся водорастворимых компонентов, содержащих катионы железа и фосфат анионы, будут образовываться твердые $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Опираясь на величины pH водно-солевых сред, которые характеризуются возможным формированием $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, BiPO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и величину изменения мольной энергии Гиббса формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ из этих твердых соединений в процессе гидротермальной обработки водно-солевой суспензии, показано, что частицы индивидуального соединения $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ могут быть получены в результате гидротермальной обработки при $T > 170^\circ\text{C}$ водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 2-8$, содержащей частицы BiPO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

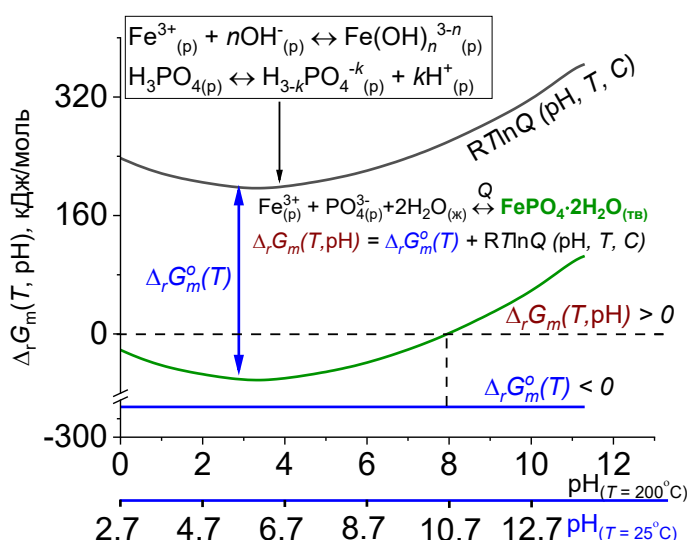


Рисунок 2 – Изменение величины мольной энергии Гиббса процесса образования твердой фазы $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, без учета ($\Delta_r G_m^\circ(T)$) и с учетом ($\Delta_r G_m(T, \text{pH})$) гомогенных равновесий в водно-солевой среде ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$) в зависимости от величины pH при $T = 200^\circ\text{C}$. Зависимость $RT \ln Q$ от величины pH отражает вклад гомогенных равновесий в величину $\Delta_r G_m(T, \text{pH})$ при 200°C . Ось $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ показывает величину pH исходной водно-солевой суспензии при $T = 25^\circ\text{C}$ до ее нагревания до 200°C .

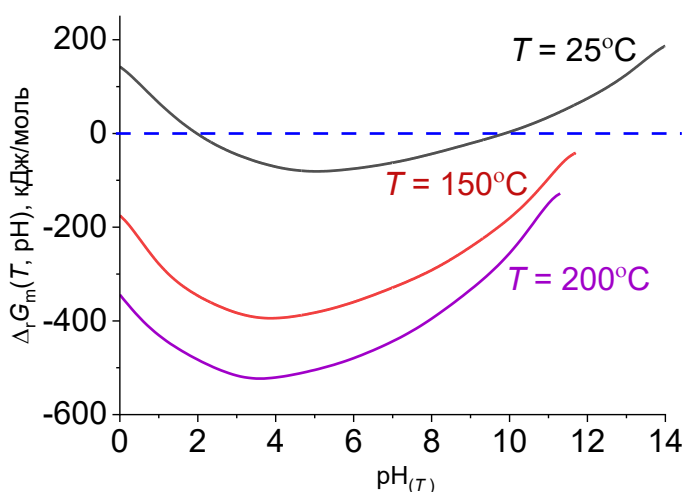


Рисунок 3 – Изменение мольной энергии Гиббса процесса формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ из истинного водно-солевого раствора ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$) в зависимости от величины pH этого раствора при температурах 25, 150 и 200°C .

Анализ процесса формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Анализируя диаграмму фазовых равновесий, построенную в ходе термодинамического анализа, в водно-солевой системе $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6\text{-BiPO}_4\text{-H}_2\text{O}(\text{HNO}_3, \text{NaOH})$ (рис. 4) был сделан вывод, что соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ может быть получено путем гидротермальной обработки при 200°C исходной водной суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5\text{-}11$. Однако, по мере увеличения величины $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ исходной водной суспензии с 9 до 12 равновесная мольная доля компонента $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в системе заметно уменьшается в связи с переходом данного соединения в раствор. Ниже величины $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 4.7$ исходной водной суспензии, после гидротермальной обработки её при 200°C , соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ по результатам анализа не образуется. В данных условиях твёрдая фаза кристаллического фосфата висмута сосуществует с водным раствором сложного состава, представляющим собой связанные формы алюминия и фосфора (рис. 4).

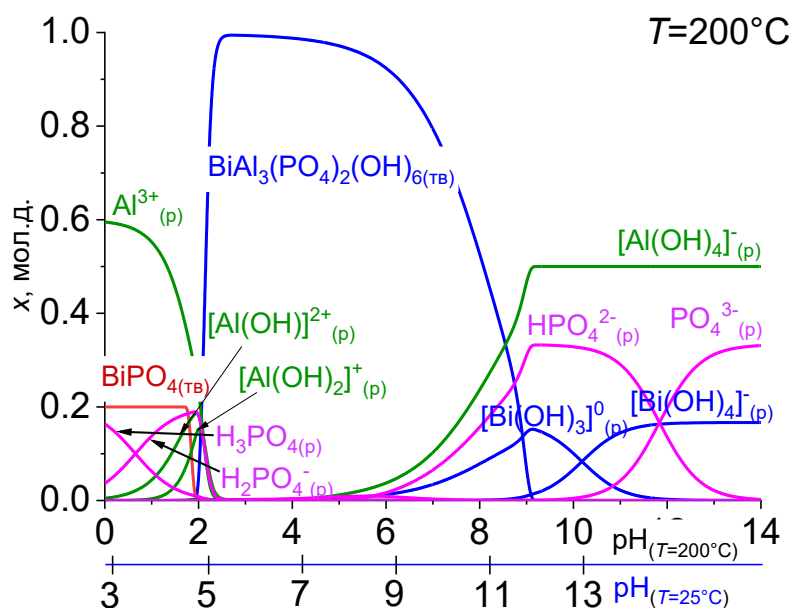


Рисунок 4 – Диаграмма равновесного распределения компонентов в водно-солевой гидротермальной системе $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6\text{-BiPO}_4\text{-H}_2\text{O}(\text{HNO}_3, \text{NaOH})$ в зависимости от величины pH при $T = 200^\circ\text{C}$ ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Al}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$)

На основании результатов термодинамического анализа был сделан вывод о том, что частицы индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ могут быть получены в результате гидротермальной обработки при $T > 122^\circ\text{C}$ водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5\text{-}11$, содержащей частицы BiPO_4 , AlOOH и AlPO_4 .

Стоит отметить, что проделанный термодинамический анализ в данном разделе диссертационной работы показывает лишь возможность формирования представленных соединений. Оценка величин энергий Гиббса показывает тенденцию данных соединений к осаждению в водно-солевых средах различного состава, но в реальных системах в представленном интервале температур кинетические факторы могут играть большую роль. Однако данный термодинамический анализ является полезным инструментом при планировании постановки эксперимента.

Глава 4 (результаты и обсуждения)

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Впервые соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой было получено в условиях гидротермальной обработки исходной водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 7$ при температуре $T = 200^\circ\text{C}$, содержащей частицы кристаллического BiPO_4 и рентгеноаморфного вещества, и структурно охарактеризовано (рис. 5). Исходная водно-солевая суспензия, содержащая частицы предшественники, была получена путем смешения кислых водных растворов нитратов висмута, алюминия с нейтральным водным раствором дизамещенного фосфата аммония (корректировка величины pH – раствором NaOH).

Параметры структуры $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученные в результате уточнения методом Ритвельда ($R\bar{3}m$ (166) в гексагональных осях), составили $a = 6.99608(5) \text{ \AA}$, $c = 16.1495(4) \text{ \AA}$, а факторы уточнения $R_{wp} = 6.74\%$, $R_p = 4.43\%$, $R_B = 2.18\%$. Показано, что величина пикнометрической плотности $4.1 \pm 0.1 \text{ г/см}^3$ сопоставима с величиной рентгеновской плотности $4.24 \pm 0.02 \text{ г/см}^3$.

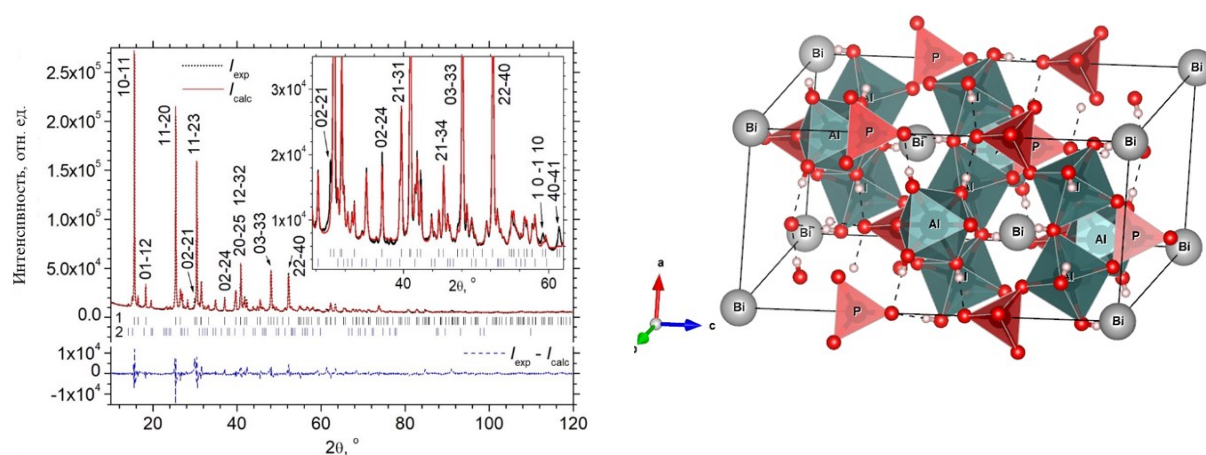


Рисунок 5 – Графические результаты подгонки методом Ритвельда синтезированного порошкового образца, содержащего частицы $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Индексы Миллера hkl избранных рефлексов на рисунке: «1» - рефлексы $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, «2» - непроиндицированные рефлексы (только 9 непроиндицированных рефлексов имеют интенсивность в пределах 2% – 6% относительно максимальной интенсивности I_{max} рефлекса $10\bar{1}1$ соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$)

Влияние продолжительности изотермической выдержки на процессы формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях было изучено на образцах, полученных в ходе изотермической выдержки при $T = 200^\circ\text{C}$ водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}(T = 25^\circ\text{C}) = 7$, содержащей частицы кристаллического BiPO_4 и рентгеноаморфного вещества. Показано, что рентгенодифракционные рефлексы соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой обнаруживаются после 12-часовой изотермической выдержки в гидротермальных условиях водно-солевой суспензии, а формирование этого соединения практически заканчивается после 48-часовой гидротермальной обработки (рис. 6).

По результатам ИК-спектроскопии (рис. 7) можно сделать вывод об изменении характера полос поглощения в зависимости от продолжительности изотермической выдержки. Так, в образцах, содержащих рентгеноаморфное вещество и кристаллический BiPO_4 , наблюдается широкая полоса $\sim 1045 \text{ см}^{-1}$, соответствующая симметричным колебаниям $[\text{PO}_4]^{3-}$, а также полоса $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$, связанная с колебаниями $\text{P}=\text{O}$, и полосы ~ 3450 и $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$, указывающие на присутствие связанной воды. По мере формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ происходит расщепление полосы в области ~ 800 – 1300 см^{-1} на компоненты, соответствующие симметричным ($956, 1100 \text{ см}^{-1}$) и асимметричным ($\sim 1228 \text{ см}^{-1}$) валентным колебаниям $\text{P}-\text{O}$ в тетраэдрах $[\text{PO}_4]^{3-}$, что говорит об упорядочении структуры и согласуется с литературными данными для алуниноподобных фосфатсодержащих соединений. При этом исчезают полосы, характерные для $\text{P}=\text{O}$, что свидетельствует об отсутствии рентгеноаморфного вещества и BiPO_4 после 48 часов изотермической выдержки.

фазового состава образцов (рис. 9) показано, что скорость образования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ убывает в ряду $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ исходной водной суспензии: $9 \rightarrow 7 \rightarrow 5 \rightarrow 11$, при этом наиболее сильное уменьшение скорости образования наблюдается для $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 11$.

Зависимость скорости роста размеров кристаллитов для диапазона $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ 5-9 можно разделить на два участка (рис. 10): до 48 часов наблюдается близкий к прямолинейному участок с высокой скоростью роста кристаллитов ~ 0.8 нм/ч, связанный непосредственно с активным образованием соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$; при более длительной гидротермальной обработке появляется участок с низкой скоростью роста размеров кристаллитов ~ 0.17 нм/ч. Увеличение размеров кристаллитов на последнем участке, где степень превращения соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ стремится к 1, характеризуется процессами срастания нано- и микрочастиц. При этом значения скорости роста при исходных значениях $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ в диапазоне 5-9 примерно сопоставимы. Размеры кристаллитов соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ после завершения гидротермальной обработки и выхода на практически постоянные значения уменьшаются в ряду $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ исходной водной суспензии: $5 \rightarrow 7 \rightarrow 9 \rightarrow 11$. Стоит отметить, что соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ не образуется при гидротермальной обработке суспензии с исходным значением $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 3$ в течение 14 суток, что согласуется с результатами термодинамического анализа о фазовом составе в этих условиях (рис. 4). При этом образовавшиеся на начальном этапе синтеза частицы кристаллического фосфата висмута практически не изменяют свои геометрические параметры (размеры частиц и кристаллитов).

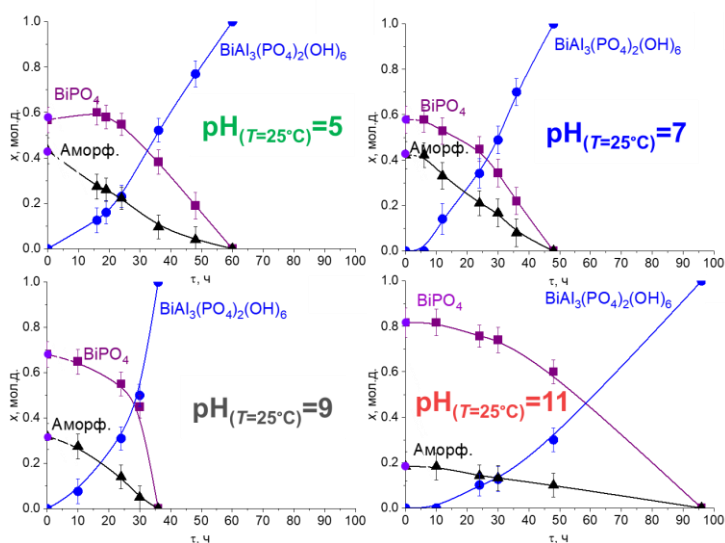


Рисунок 9 – Зависимости мольной доли фаз (x) от продолжительности изотермической выдержки (τ) в гидротермальных условиях при $T = 200^\circ\text{C}$ при различных величинах $\text{pH}_{(T = 25^\circ\text{C})}$. На рисунке «Аморф.» - рентгеноаморфное вещество $[\text{nAlPO}_4 \cdot \text{kAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{cH}_2\text{O}]$

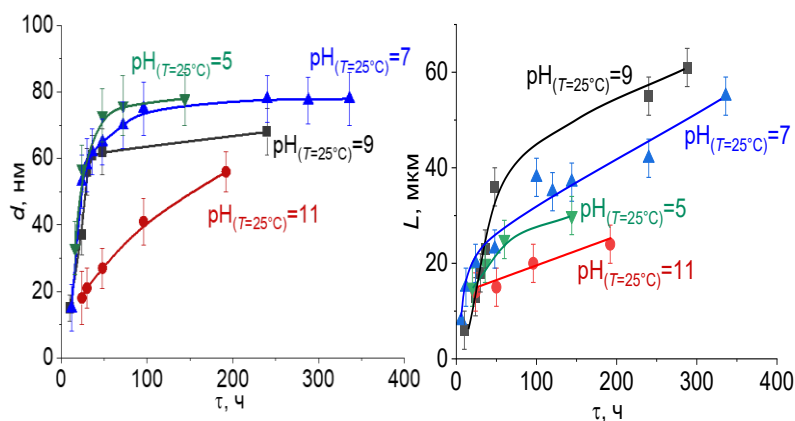


Рисунок 10 – Зависимость размеров кристаллитов (d) и длины частиц-агломератов (L) соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ от продолжительности изотермической выдержки (τ) в гидротермальных условиях при 200°C и величины $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ исходной водно-солевой суспензии

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Формирование соединений переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях было изучено на образцах, полученных путем изотермической выдержки водно-солевых суспензий с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$ при температуре 160°C .

Результаты элементного анализа образцов, пронумерованных от 1 до 10 (табл. 1), показали удовлетворительное совпадение экспериментально определенных значений относительного содержания железа (x), где $x = n(\text{Fe}) / (n(\text{Al}) + n(\text{Fe}))$ – мольная доля железа по отношению к суммарному количеству алюминия и железа, $n(\text{Al})$ и $n(\text{Fe})$ – мольное содержание железа и алюминия в образце по данным элементного анализа, с заданным при синтезе содержанием железа (x_0).

Таблица 1 - Катионный состав образцов и их фазовое состояние

№	x_0	Средний катионный состав, мол. д.				x	Фазовое состояние
		Fe	Al	Bi	P		
1	0	–	0.50	0.18	0.32	0	Соединения с алуниноподобной структурой
2	0.10	0.06	0.44	0.18	0.32	0.12 ± 0.02	
3	0.30	0.15	0.35	0.18	0.32	0.30 ± 0.02	
4	0.40	0.21	0.29	0.18	0.32	0.41 ± 0.02	
5	0.50	0.24	0.26	0.18	0.32	0.47 ± 0.02	
6	0.60	0.31	0.20	0.18	0.31	0.61 ± 0.02	Соединение с алуниноподобной структурой и рентгеноаморфная фаза состава $a\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot d\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
7	0.70	0.36	0.16	0.17	0.31	0.69 ± 0.02	
8	0.80	0.43	0.09	0.17	0.31	0.83 ± 0.02	Рентгеноаморфная фаза состава $a\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot d\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гексагональный ортофосфат железа $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9	0.90	0.45	0.05	0.23	0.27	0.91 ± 0.02	
10	1	0.52	–	0.19	0.29	1	Рентгеноаморфная фаза состава $a\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

По данным рентгенодифракционных исследований установлено, что при увеличении содержания железа в системе от $x = 0.12$ до 0.47 наблюдается смещение рентгенодифракционных рефлексов в область меньших углов 2θ относительно образца 1 (рис.11), что свидетельствует об изменении параметров элементарной ячейки. Для образцов с $x = 0.41$ и 0.47 характерно расщепление рентгенодифракционных рефлексов, указывающее на присутствие не менее двух соединений переменного состава с алуниноподобной структурой. В образцах с $x = 0.61$ и 0.69 наблюдается незначительное смещение рефлексов относительно образца с $x = 0$, тогда как при $x = 0.83$ и 0.91 фиксируются только рефлексы $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Формирование кристаллических соединений в условиях отсутствия алюминия при $x = 1$ не установлено, при этом в диапазоне $x = 0.61\text{-}1$ на дифрактограммах наблюдается наличие гало, свидетельствующее о присутствии рентгеноаморфного вещества.

На основании результатов рентгенодифракционного анализа (рис. 11) построена зависимость изменения объема элементарной ячейки от содержания железа в

структуре (рис.12) и был сделан вывод о том, что при температуре 160°C в гидротермальных условиях соединения переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ претерпевают распад, который наиболее ярко выражен в области содержания железа в системе $x_0 = 0.5$. Содержание железа в этих соединениях переменного состава стремится к следующим значениям x : 0.16 ± 0.02 и 0.67 ± 0.02 , которые были получены среднеарифметическим усреднением в областях наибольшей плотности точек (рис. 12) по двум составам. Разброс составов вблизи содержания железа в структуре с $x = 0.1$ на рис. 12, несколько отличающихся от среднего значения 0.16, может быть связан с погрешностью описания широких рентгенодифракционных рефлексов (рис. 11).

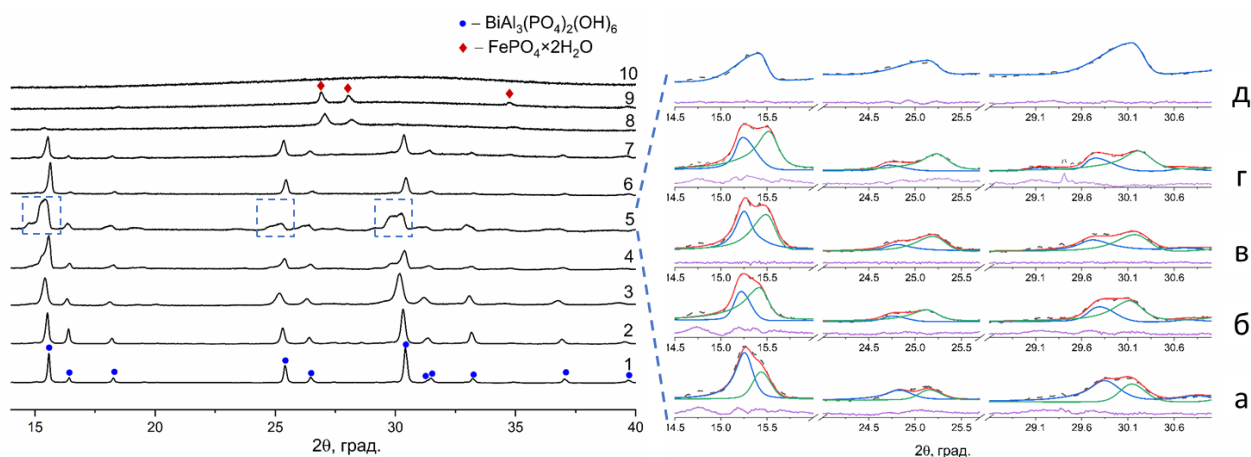


Рисунок 11 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 – 10 (табл. 1), полученных в условиях изотермической выдержки при 160°C водно-солевых суспензий с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$ в течение 10 суток и образца 5 с различной продолжительностью изотермической выдержки при $x_0 = 0.5$: а – 8 сут., б – 14 сут., в – 23 сут., г – 30 сут., д – 90 сут.

По мере увеличения содержания железа в исходной водно-солевой суспензии (x_0) с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$ морфология образующихся частиц претерпевает ряд изменений. Так, в условиях $x_0 = 0.05$ частицы представляют собой агломераты длиной ~ 20 -25 мкм, состоящие из пластин (расстояние между противоположными гранями ~ 7 -10 мкм, толщина пластины ~ 1.5 мкм), которые в свою очередь состоят из кристаллитов со средним размером ~ 60 нм. В условиях $x_0 = 0.1$ и 0.3 формируются схожие по морфологии частицы, которые представляют собой сферические агломераты диаметром ~ 15 -25 мкм и агломераты с треугольным сечением, с элементами симметрии тригонального скаленоэдра, со средним размером ~ 8 -12 мкм (рис. 13). Сферические агломераты состоят из более мелких частиц, напоминающих пластины, уложенные слоями.

В условиях $x_0 = 0.4$ формируются частицы сложной морфологии, имеющие тригонально-скаленоэдрическую симметрию (рис. 13). В условиях $x_0 = 0.6$ образуются палочковидные частицы длиной 10-15 мкм и по своей морфологии и составу схожие с частицами соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Эти частицы окружены рентгеноаморфным веществом, содержащим катионы висмута и железа.

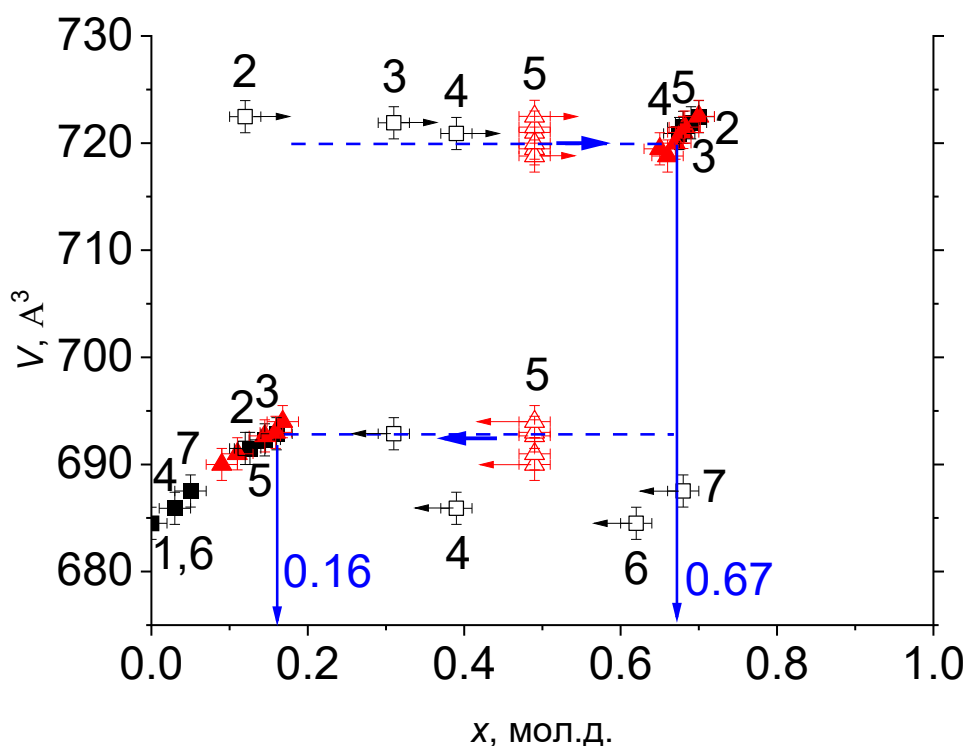


Рисунок 12 – Зависимость объема элементарной ячейки (V) твердых растворов $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой от содержания железа в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Черные символы – содержание железа в структуре по данным рентгенодифракционного анализа для образцов 1-7, красные символы – содержание железа в структуре при различной продолжительности изотермической выдержки образца 5. Незакрашенные символы отвечают составам (по данным РСМА, табл. 1) системы $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с неоднородными образцами

Для образца с $x_0 = 0.5$ (образец 5 из табл.1), для которого наиболее ярко выражен распад соединений переменного состава с алуниноподобной структурой на два состава по рентгенодифракционным данным (рис. 11) $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 0.16 \pm 0.02$ и 0.67 ± 0.02), наблюдается образование агломератов сложной геометрической формы (рис. 14). Отдельные области этого агломерата (рис. 14), которые будут упоминаться далее в тексте, обозначены как «Пластина» - относительно плоская пластина снаружи частицы, «Звезда» - внутренняя часть этой пластины, «Стержень» - относительно тонкий стержень, соединяющий две пластины.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен неоднородный состав в различных областях частиц (рис. 15). Так, при переходе от центральной части «стержня» к периферийной области «пластины» наблюдается увеличение мольной доли железа (с 0.15 ± 0.03 до 0.63 ± 0.03 мол.д.) по отношению к алюминию, в то время как содержание висмута, фосфора и кислорода остается статистически неизменным (рис. 15а). Это связано с фазовой неоднородностью распределения частиц, близких к равновесным составам $\text{Bi}(\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 15б).

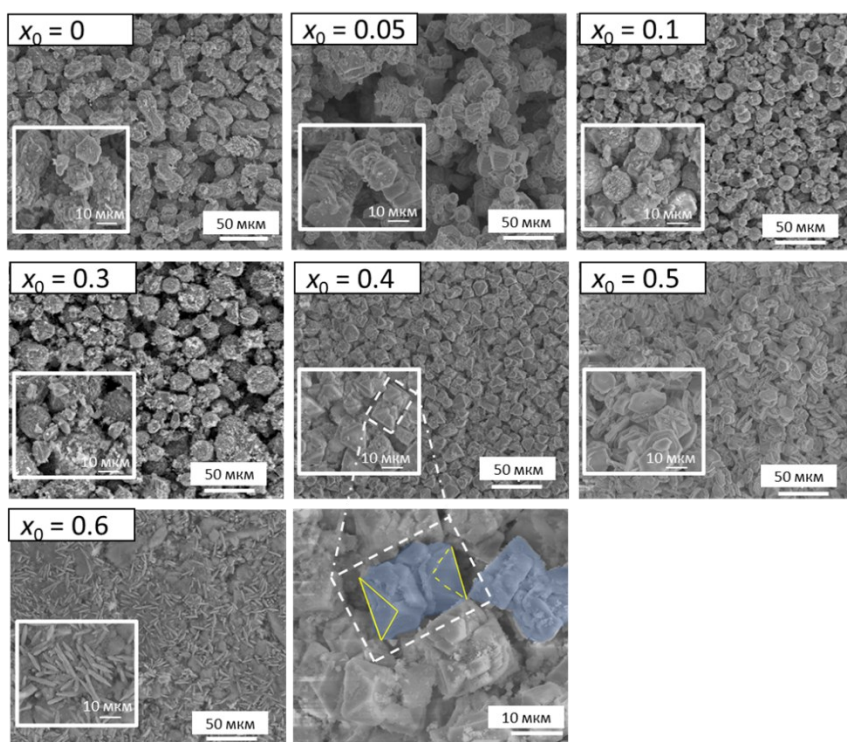


Рисунок 13 – Микрофотографии частиц, образующихся в условиях изотермической выдержки водно-солевых суспензий с величиной $pH_{(T=25^{\circ}C)} = 5$ и с различным содержанием железа ($x_0 = Fe/(Fe+Al)$) в течение 10 суток при $T = 160^{\circ}C$ и давлении ~ 6 МПа

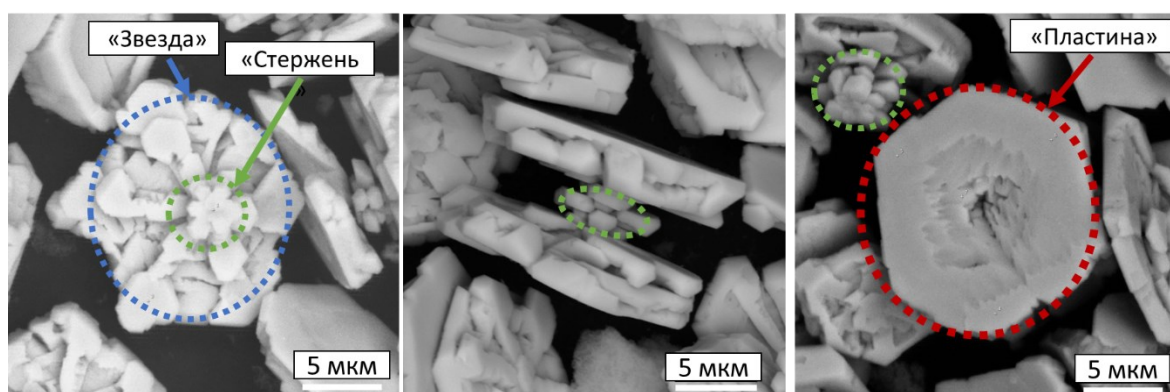


Рисунок 14 – Микрофотографии частиц образца 5 (табл. 1), полученного в ходе гидротермальной обработки водно-солевой суспензии с величиной $pH_{(T=25^{\circ}C)} = 5$ в течение 10 суток при $160^{\circ}C$, давлении ~ 6 МПа

Стоит отметить, что краевые составы (рис. 15б), полученные методом рентгеновского спектрального анализа, удовлетворительно соответствуют составам двух соединений переменного состава $Bi(Al_{1-x}Fe_x)_3(PO_4)_2(OH)_6$ ($x = 0.16 \pm 0.02$ и 0.67 ± 0.02), определенным из данных рентгеновской дифракции (рис. 12). На микрофотографиях можно заметить отдельные несоединенные половинки частиц, что может быть связано с механическим раскалыванием частиц в самом тонком месте их «стержня» при промывке образцов.

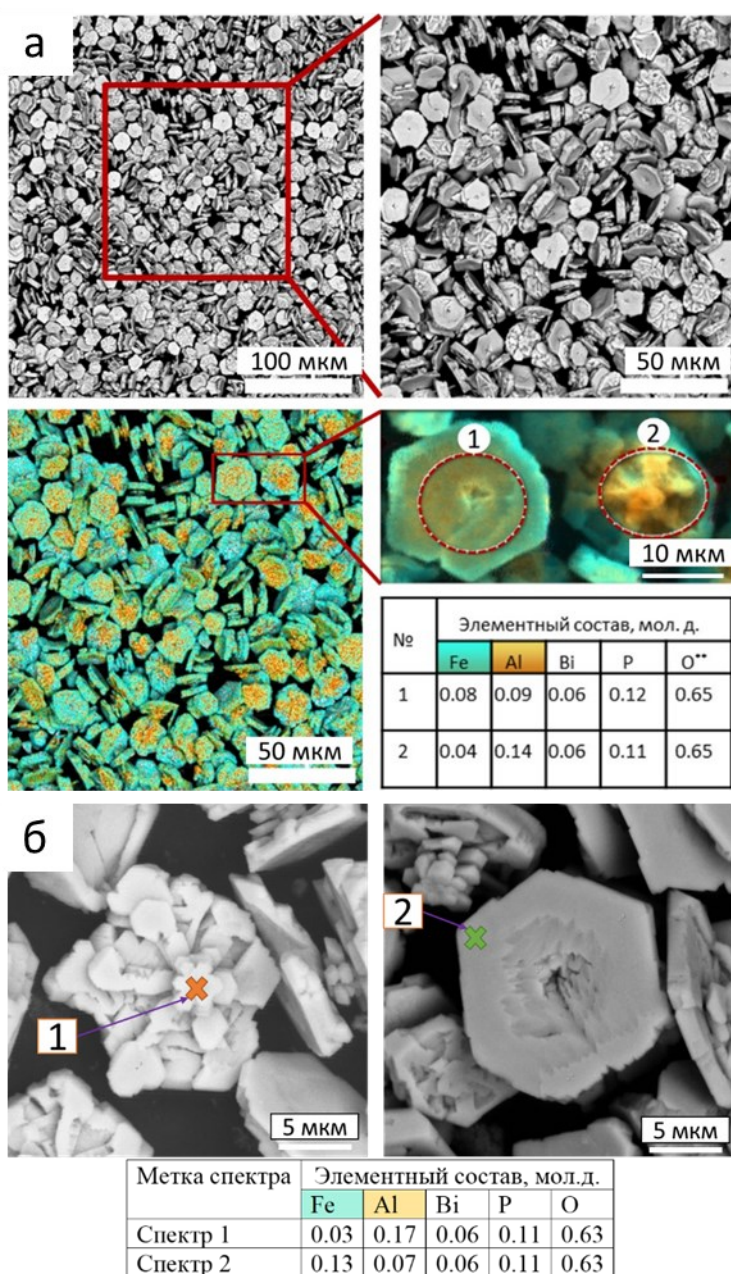


Рисунок 15 – BSE-микрофотографии и результаты EDS-картирования (для Fe и Al) частиц образца 5 (табл. 1), полученного после изотермической выдержки водно-солевой суспензии в гидротермальных условиях при 160°C, давлении ~6 МПа в течение 10 сут. На рисунке (а) представлен средний элементный состав области «пластины» и «звезды», на рисунке (б) краевые составы частиц.

Анализ рамановских спектров (см. диссертацию, глава 4, рис. 53) различных областей агломерата выявил закономерное снижение интегральной интенсивности рефлексов и увеличение их ширины, что свидетельствует об уменьшении степени структурной упорядоченности в ряду «пластина» - «стержень» - «звезда». Область агломерата «пластина», состоящая преимущественно из частиц $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, характеризуется наибольшей структурной упорядоченностью вследствие того, что она формируется на конечных стадиях изотермической выдержки. Тогда как переходная область «звезда», состоящая из частиц $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, характеризуется максимальным уширением и минимальной интенсивностью рефлексов, что связано с фазовой неоднородностью. Для области «стержень», преимущественно состоящей из частиц $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, наблюдается промежуточное состояние структурной упорядоченности.

Спустя 90 суток изотермической выдержки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$, агломераты, представленные на рис. 15, отсутствуют (рис. 16).

Однако, наблюдается формирование агломератов с широким распределением по размерам (~10-40 мкм) и практически идентичным составом $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35\pm0.03}\text{Fe}_{0.65\pm0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 0.65\pm0.03$), сопоставимым с краевым составом «пластины» ($x = 0.65\pm0.03$, рис. 15), а также палочковидных агломератов со средней длиной 6-8 мкм и составом $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85\pm0.03}\text{Fe}_{0.15\pm0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 0.15\pm0.03$), сопоставимым с составом для области «стержня» ($x = 0.15\pm0.03$, рис. 15). Кроме того, наблюдается наличие агломератов со средним размером ~18 мкм и составом, соответствующем химической формуле $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, агломераты со сложной морфологией, представленные на рис. 15, являются метастабильными и, по мере увеличения продолжительности изотермической выдержки, претерпевают ряд морфологических изменений с образованием других двух типов агломератов, преимущественно состоящих из частиц $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35\pm0.03}\text{Fe}_{0.65\pm0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85\pm0.03}\text{Fe}_{0.15\pm0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 16), соответственно. При этом составы этих фаз близки к составам с равновесными значениями содержания железа в структуре по рентгенодифракционным данным для двух соединений переменного состава (рис. 12).

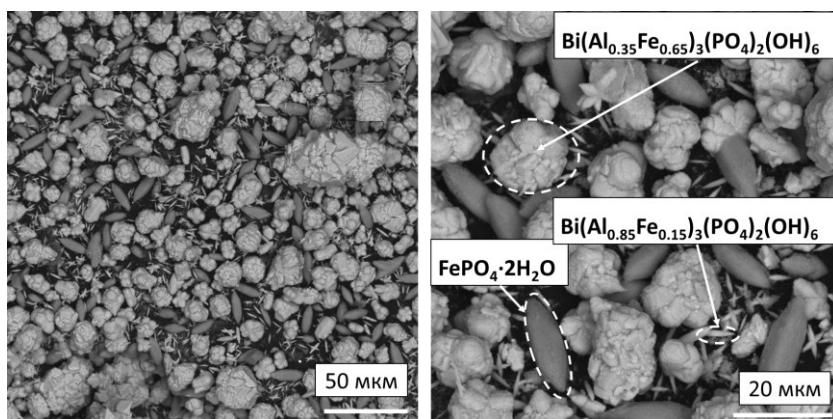
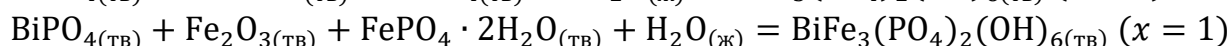
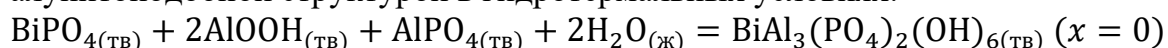


Рисунок 16 – Микрофотографии частиц образца ($x_0 = 0.5$), полученного в условиях изотермической выдержки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$ в течение 90 суток при $T = 160^\circ\text{C}$ и давлении ~ 6 МПа

Термодинамический анализ границ устойчивости

На основании анализа фазового состояния образцов в данной работе и по литературным данным были предложены реакции формирования соединений с алуниноподобной структурой в гидротермальных условиях:



На рисунке 17(а) представлены зависимости мольной энергии Гибба данных процессов образования соединений $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ при температуре 122, 150, 160 и 170°C в интервале величин x 0-1.

На основании экспериментальных данных о пределах смесимости, полученных методом рентгенодифракционного анализа (рис. 12) и методом анализа элементного состава частиц (рис. 16), были определены две пары параметров взаимодействия в рамках субрегулярной модели для этих составов, после чего эти параметры были усреднены. С учетом погрешности определения они составляют (кДж/моль) – $Q_1 = 6.2\pm0.2$ и $Q_2 = 9.0\pm0.1$. Эти параметры позволили построить кривые бинодального и спинодального распада твердых растворов на основе соединений с алуниноподобной структурой в этой системе (рис. 17в). Термодинамический анализ показал возможность образования соединений с алуниноподобной структурой в интервале содержания железа в системе $0 \leq x \leq 0.8$ (мол. д.) при $T = 160^\circ\text{C}$, что согласуется с данными настоящей работы (рис. 11).

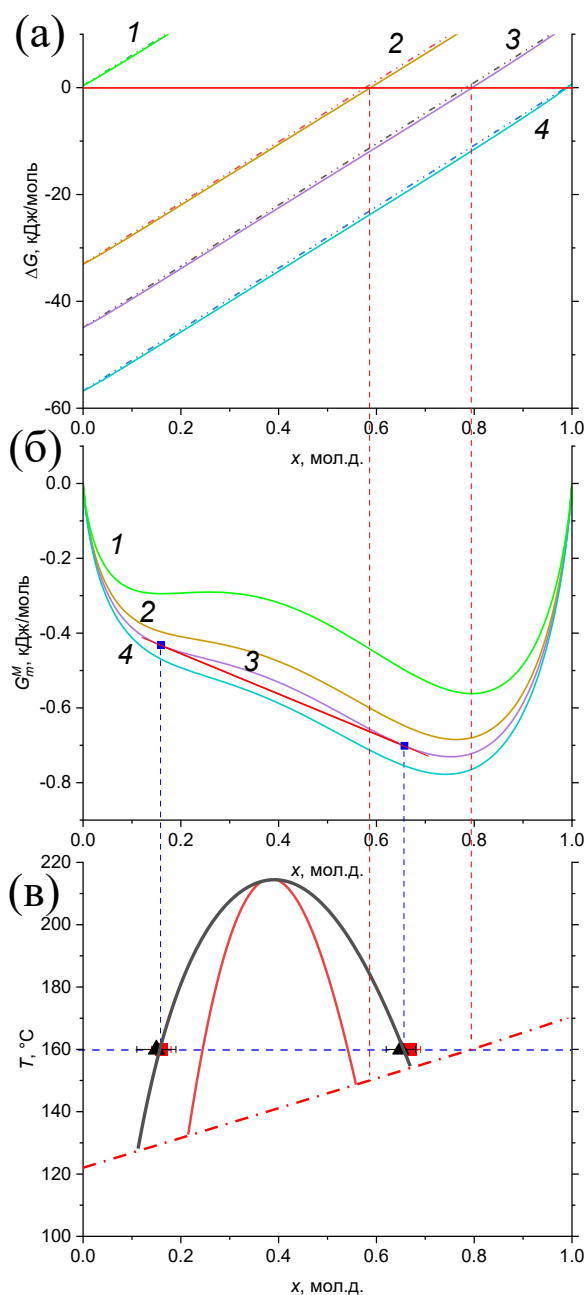


Рисунок 17 – Зависимости величин мольной энергии Гиббса образования соединений с алуниноподобной структурой в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (а) и энергии Гиббса смешения (б) от температуры и содержания железа в системе и кривые спинодального и бинодального распада фазы с алуниноподобной структурой (в) в этой системе. Обозначения на рисунках а и б: 1 – 122, 2 – 150, 3 – 160, 4 – 170 °C. Символы на рисунке (в): пределы смесимости по данным РЭМ и элементного анализа – черные треугольники, по данным рентгенодифракционного анализа – красные квадраты

Эмпирические константы c_1 , c_2 при размерном параметре $\left(\frac{\Delta R}{R_i}\right)^2$ были определены на основании данных Q_1 и Q_2 ($Q_i = c_i \left(\frac{\Delta R}{R_i}\right)^2$, где $R_1 = R_{Fe} = 0.645 \text{ \AA}$, $R_2 = R_{Al} = 0.535 \text{ \AA}$). Полученные значения $c_1 = 213 \pm 7 \text{ кДж/моль}$, $c_2 = 213 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ практически совпадают, что указывает на то, что параметры Q_1 и Q_2 главным образом определяются структурными особенностями соединения и не зависят от природы замещающих катионов. Таким образом, параметр $c \sim 213 \pm 7 \text{ кДж/моль}$ может рассматриваться как характерный параметр для данного структурного типа и использоваться для оценки параметров субрегулярной модели других структурно-подобных соединений.

Глава 5 (термическая устойчивость)

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Показано, что термическое разложение соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ протекает в несколько стадий. В области $80\text{-}318^\circ\text{C}$ наблюдается потеря адсорбированной на поверхности частиц воды (~ 1 мас.%). В интервале $318\text{-}498^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект (рис. 18а), связанный с процессами дегидратации и потерей воды (~ 3.5 мас.%) при сохранении алуниноподобной структуры (рис. 18б). Дальнейшая потеря воды, связанная с процессами дегидратации в интервале $498\text{-}597^\circ\text{C}$, приводит к аморфизации соединения и появлению экзотермических процессов при $650\text{-}720^\circ\text{C}$, связанных с кристаллизацией $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и AlPO_4 . При температуре $820\text{-}900^\circ\text{C}$ в данной системе наблюдается разложение $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, сопровождающееся плавлением и испарением Bi_2O_3 . В этих условиях единственным кристаллическим соединением является AlPO_4 . При этом размеры кристаллитов соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в интервале $25\text{-}500^\circ\text{C}$ остаются практически постоянными и составляют ($\sim 65 \pm 5$ нм).

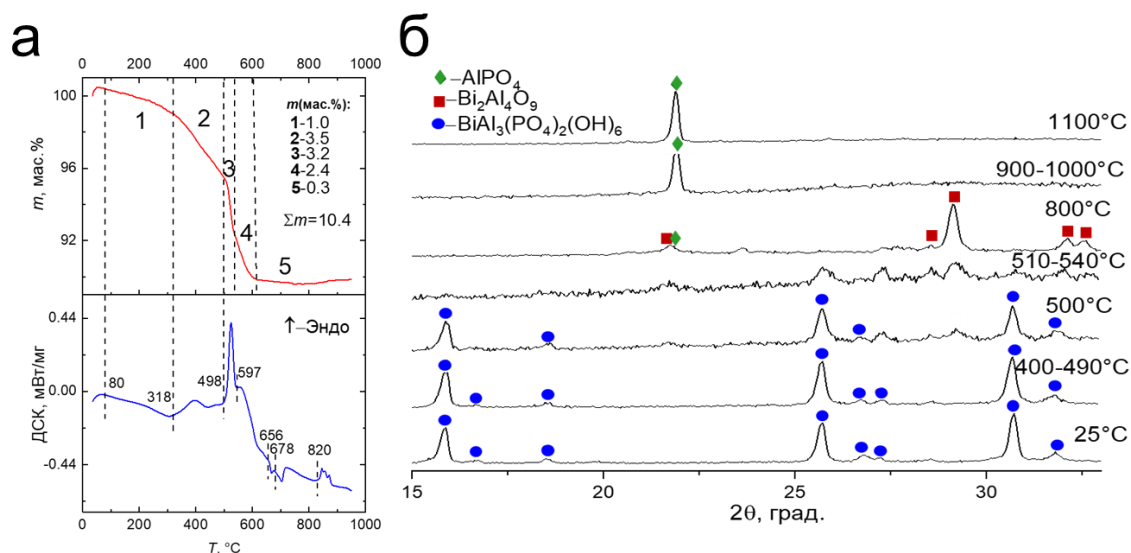


Рисунок 18 – Данные синхронного термического анализа (а) и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (б) порошка, содержащего частицы $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Для уточнения температурных интервалов дегидратации $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ были проведены термические исследования в двух режимах нагрева (нагрев со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ (рис. 19а) и нагрев со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ с изотермическими выдержками в области температур начала процессов потери воды (рис. 19б)). Область до $\sim 128^\circ\text{C}$ характеризуется незначительной потерей массы, связанной с удалением адсорбированной воды с поверхности частиц и поровых пространств.

Потеря воды в области $300\text{-}467^\circ\text{C}$ обусловлена процессами дегидратации структуры и сопровождается суммарной потерей 1 молекулы H_2O на формульную единицу. Этот процесс представлен в виде:



При этом в диапазоне $300\text{-}467^\circ\text{C}$ не наблюдается полной дегидратации структуры с последующим ее разрушением, что свидетельствует о термической устойчивости $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ до $\sim 470^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры

сопровождается потерей еще 1 молекулы H_2O на формульную единицу, что приводит к аморфизации этого соединения (рис. 18б).

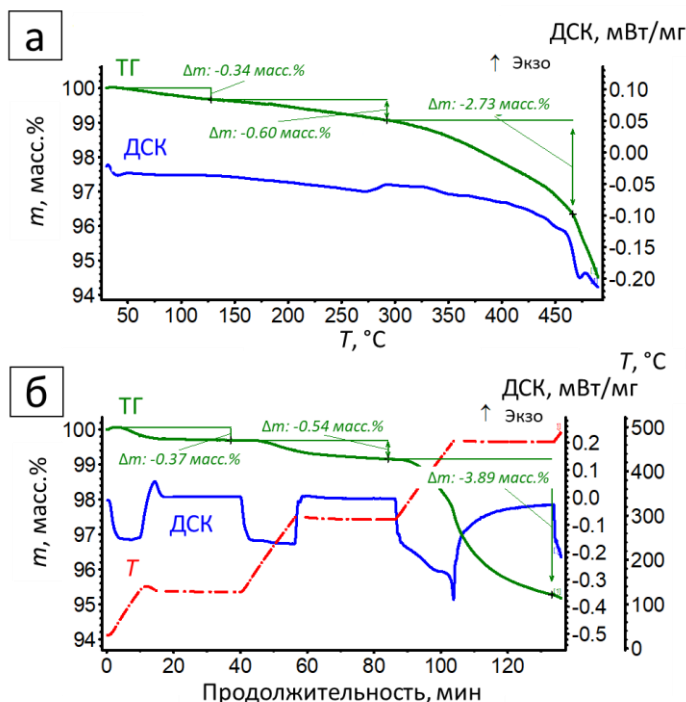


Рисунок 19 – Данные синхронного термического анализа соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученные в условиях скорости нагрева $2^\circ/\text{мин}$ (а) и $10^\circ/\text{мин}$ с шагом изотермической выдержки 30 минут (б)

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Было показано, что термическое поведение агломератов, состоящих из частиц $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 15), характеризуется многостадийным процессом удаления воды до 490°C (рис. 20). В области до 297°C наблюдается удаление адсорбированной на поверхности частиц воды и частичная дегидратация структуры. Основная потеря воды происходит в области $373\text{-}490^\circ\text{C}$ и сопровождается практически полной дегидратацией структуры (3 молекулы H_2O на формульную единицу) с последующей аморфизацией.

На основании этого был сделан вывод о том, что изовалентное замещение Al^{3+} на Fe^{3+} приводит к смещению основной стадии дегидратации с последующей аморфизацией в область более низких температур (после $\sim 373^\circ\text{C}$) по сравнению с индивидуальным соединением (после $\sim 470^\circ\text{C}$). Таким образом, изовалентное замещение Al^{3+} на Fe^{3+} в алунитоподобной структуре на примере термического анализа процессов дегидратации частиц на основе двух соединений переменного состава показывает общую тенденцию к снижению термической устойчивости по сравнению с индивидуальным соединением $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

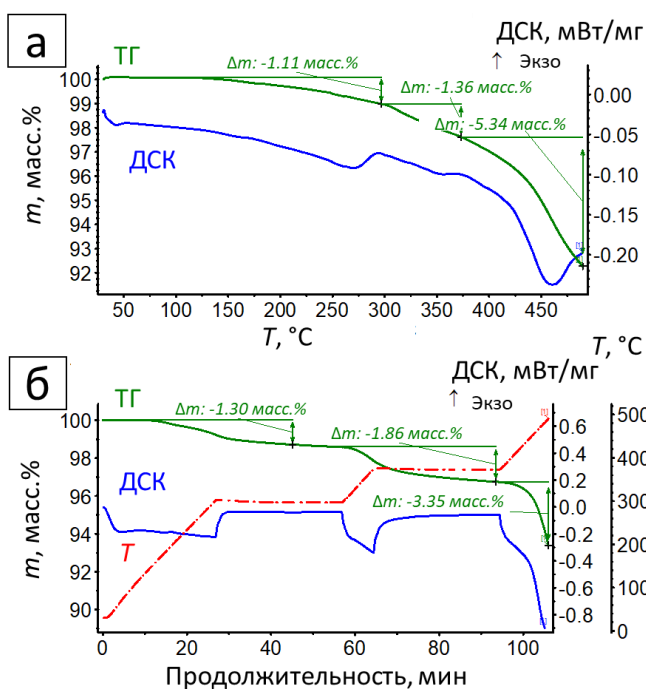


Рисунок 20 – Данные синхронного термического анализа агломератов, состоящих из частиц состава $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$: скорость нагрева 2 °/мин (a) и 10°/мин с шагом изотермической выдержки 30 минут (b)

Заключение

Исследования условий формирования соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ позволили впервые получить индивидуальное соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и соединения переменного состава с алунитоподобной структурой в гидротермальных условиях, уточнить кристаллическую структуру этих соединений, предложить механизмы формирования частиц на их основе, определить и с помощью термодинамического анализа обосновать условия формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях в зависимости от величины pH и температуры, а также описать стадии дегидратации соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и соединений переменного состава.

Основные научные результаты работы соответствуют положениям, выносимым на защиту.

1. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ впервые получены методом гидротермальной обработки ($T = 200$ и 160°C , $P \leq 7$ МПа) индивидуальное соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и соединения переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85 \pm 0.03}\text{Fe}_{0.15 \pm 0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35 \pm 0.03}\text{Fe}_{0.65 \pm 0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алунитоподобной структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$); разработана методика получения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, включающая в себя соосаждение реагирующих компонентов и последующую гидротермальную обработку формирующихся частиц-предшественников.

2. Установлено, что величина pH исходной водно-солевой суспензии, содержащей частицы-предшественники, является ключевым фактором при формировании частиц соединений с алунитоподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Так, скорость образования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в кислой ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$) и щелочной ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 11$) средах заметно ниже (вследствие наличия конкурирующего процесса перехода твердой фазы в раствор), чем в нейтральной ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 7$) и слабощелочной ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 9$) средах.

3. На основании термодинамического анализа формирования твердых фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от условий гидротермальной

обработки (величина pH и T) определены области возможного формирования индивидуальных соединений, которые согласуются с экспериментальными данными.

4. Установлены концентрационные пределы устойчивости соединений в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x[\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6]$ ($x \leq 0.8$) с алуниноподобной структурой, полученных при $T = 160^\circ\text{C}$ ($\text{Bi}(\text{Al}_{0.85\pm 0.04}\text{Fe}_{0.15\pm 0.04})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35\pm 0.03}\text{Fe}_{0.65\pm 0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$), и на основании данных об области распада твердых растворов в этих условиях определены параметры модели субрегулярных растворов для энергии Гиббса смешения $Q_1 = 6.2\pm 0.2$, $Q_2 = 9.0\pm 0.1$ кДж/моль.

5. Установлено, что изовалентное замещение Al^{3+} на Fe^{3+} в соединениях $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой приводит к снижению термической устойчивости, что проявляется в смещении основных стадий дегидратации в область более низких температур, а также показано, что процесс дегидратации носит многостадийный характер и не приводит к разрушению алуниноподобной структуры в условиях температурного нагрева до $\sim 490^\circ\text{C}$ (для $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) и до $\sim 373^\circ\text{C}$ (для соединений переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, где $x = 0.15\pm 0.03$ и 0.65 ± 0.03).

Дальнейшая разработка данной темы может быть связана с термодинамическим анализом устойчивости ряда других соединений с алуниноподобной структурой, построением термодинамически оптимизированных диаграмм состояния, разработкой и оптимизацией термодинамических моделей, способных предсказывать поведение и условия формирования других индивидуальных соединений и твердых растворов с алуниноподобной структурой.

Публикации автора по теме диссертации.

Научные статьи:

- A1. Еловиков, Д.П. Формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита в гидротермальных условиях / Д.П. Еловиков, М.В. Томкович, А.А. Левин, О.В. Проскурина // Журнал неорганической химии. - 2022. - Т.67. - №.6. - С.782-793.
- A2. Elovikov, D.P. Thermal stability of the waylandite-structured nanocrystalline $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ / D.P. Elovikov, O.V. Proskurina, M.V. Tomkovich, V.L. Ugolkov, V.V. Gusarov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. - 2022. - Vol.13. - №.6 - P. 662-667.
- A3. Elovikov, D.P. The pH value influence on the waylandite-structured $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ compound formation under hydrothermal conditions / D.P. Elovikov, K.O. Nikiforova, M.V. Tomkovich, O.V. Proskurina, V.V. Gusarov // Inorganica Chimica Acta. - 2024. - Vol. 561. - P. 121856.
- A4. Еловиков, Д.П. Формирование соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях / Д.П. Еловиков, О.В. Проскурина, В.В. Гусаров // Журнал неорганической химии. - 2025. - Т.70. - №.7. - С. 867-675.

Тезисы докладов:

- T1. Еловиков, Д.П. Синтез вейлендита $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях / Д.П. Еловиков, О.В. Проскурина // XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», 20–24 сент. 2021 г., г. Иваново. - 2021 г. - С.140-141.
- T2. Еловиков, Д.П. Влияние условий гидротермального синтеза на фазообразование вейлендита $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ / Д.П. Еловиков // XII научная конференция «Традиции и Инновации», 1-3 дек. 2021 г., г. Санкт-Петербург. - С.24.
- T3. Еловиков, Д.П. Влияние условий гидротермального синтеза на формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита / Д.П. Еловиков // XVIII Международная научно-практическая конференция старшеклассников, студентов и аспирантов «Молодежь и Наука», 27 мая 2022 г., г. Нижний Тагил. - С.304-305.
- T4. Еловиков, Д.П. Влияние условий гидротермальной обработки на формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита / Д.П. Еловиков // IX Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции», 20-22 апр. 2022 г., г. Москва. - С. 52-53.
- T5. Еловиков, Д.П. Изучение влияния условий гидротермальной обработки на формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита / Д.П. Еловиков // XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, 5-6 дек. 2022 г., г. Санкт-Петербург. - С.49-50.
- T6. Еловиков, Д.П. Термическая устойчивость соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита / Д.П. Еловиков, О.В. Проскурина // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 3-7 апр. 2023 г., г. Москва. - С.191.
- T7. Еловиков, Д.П. Формирование $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой заирита в гидротермальных условиях / Д.П. Еловиков // XXI Молодежная научная конференция «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение», ИХС РАН, 5-7 дек. 2023 г., г. Санкт-Петербург. - С.215-216.
- T8. Еловиков, Д.П. Роль pH реакционной среды в образовании нанокристаллических фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ / Д.П. Еловиков, А.А. Осминина // XIII Всероссийская конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2024», 16-20 сент. 2024 г., г. Санкт-Петербург. - С.94.
- T9. Еловиков, Д.П. Формирование $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой в гидротермальных условиях / Д.П. Еловиков // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 окт. 2024 г., Федеральная территория «Сириус». - Т.1 - С.390.
- T10. Еловиков, Д.П. Синтез и термодинамический расчет границ устойчивости соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ / Д.П. Еловиков // XVI Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 30 июня - 4 июля. 2025 г., г. Санкт-Петербург. - С.60.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям – доценту, к.х.н. О.В. Проскуриной и чл.-корр. РАН, д.х.н. В.В. Гусарову – за мудрое руководство, постоянную поддержку, интересные задачи, помощь в трактовке результатов и советы о «научной жизни».

Автор благодарит чл.-корр. РАН, д.х.н. О.В. Альмяшеву за внимание к работе, ценные советы о жизни и науке, а также за формирование приятной рабочей обстановки на кафедре физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и в лаборатории низкотемпературной химии тугоплавких оксидов филиала НИЦ-«Курчатовский институт» - ПИЯФ-ИХС.

Автор выражает искреннюю благодарность к.ф.-м.н. А.А. Левину за неоценимую помощь в проведении рентгеноструктурного анализа, а также сотрудникам Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) и лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе за помощь и предоставленную возможность использования приборной базы. Выражаю благодарность сотрудникам кафедр физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и СПбГТИ(ТУ) за интерес к работе и полезные советы.

Глубокую благодарность автор выражает своему первому научному руководителю в СПбГЛТУ им. С.М. Кирова д.х.н. Е.В. Школьникову за заботу и поддержку первых шагов в науке.

Выражаю искреннюю признательность моему школьному учителю В.А. Юшиной за доброту, терпение и привитую любовь к химии.