

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

На правах рукописи



Еловигов 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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Проскурина Ольга Венедиктовна

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Строение соединений с алуниноподобной структурой.....	11
1.2 Методы получения соединений с алуниноподобной структурой	13
1.2.1 Получение сульфатсодержащих соединений	15
1.2.2 Получение фосфатсодержащих соединений.....	24
1.3 Метод гидротермального синтеза	31
1.4 Изоморфное замещение Al^{3+} - Fe^{3+} в алуниноподобной структуре	33
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ	41
2.1 Метод синтеза.....	41
2.2 Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ.....	42
2.3 Просвечивающая электронная микроскопия	42
2.4 Рентгенодифракционный анализ.....	42
2.5 Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия	45
2.6 Синхронный термический анализ	45
2.7 ИК – спектроскопия.....	45
2.8 Рамановская спектроскопия.....	46
2.9 Гелиевая пикнометрия.....	46
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ Bi_2O_3 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 - H_2O ($NaOH$, HNO_3).....	47
3.1 Анализ фазового состояния в системе Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 - H_2O	50
3.2 Анализ процесса формирования $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ в системе Bi_2O_3 - Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O	61

ГЛАВА 4 ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С АЛУНИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.....	63
4.1 Соединение с алунитоподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$	63
4.1.1 Влияние величины pH на формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	63
4.1.2 Уточнение кристаллической структуры соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	67
4.1.3 Влияние продолжительности изотермической выдержки на процессы формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях.....	75
4.1.4 Механизм формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	82
4.2 Соединения с алунитоподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$	87
4.2.1 Формирование соединений переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях	87
4.2.2 Влияние содержания железа на морфологию образующихся в гидротермальных условиях частиц	94
4.2.3 Термодинамический анализ границ устойчивости $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях	104
ГЛАВА 5 ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ.....	108
5.1 Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$	108
5.2 Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	122

ВВЕДЕНИЕ

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

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день наиболее полно изучены сульфатсодержащие представители данного структурного типа ($\text{XO}_4 = \text{SO}_4^{2-}$), что обусловлено их относительно широкой распространенностью в природе и простотой получения в лабораторных условиях. В то же время фосфатсодержащие аналоги ($\text{XO}_4 = \text{PO}_4^{3-}$) 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 $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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 работы

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: частичное 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 порошков 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 содержит 260 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура соединений с алуниноподобной структурой

Все известные на сегодняшний день фосфатсодержащие соединения с алуниноподобной структурой с общей химической формулой $AB_3(PO_4)_2(OH)_{6-n} \cdot nH_2O$, где A – Ce, La, Nb, Sm, Ca, Sr, Pb, Ba, Bi и B – Al, Fe, V, схожи по своим структурным параметрам кристаллической решетки (табл. 1), сингонии (тригональная), пространственной группе ($R\bar{3}m$) [1-7] и представляют собой кристаллы с геометрией тригонального скаленоида [1-7].

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки фосфатсодержащих природных минералов с алуниноподобной структурой

Номенклатура	Состав минерала	a , Å	c , Å	c/a	Ист.
Флоренсит-(Ce)	$(Ce_{0.54}La_{0.27}Nd_{0.11}Sm_{0.04}Ca_{0.04})Al_3(PO_4)_2(OH)_6$	6.972(2)	16.261(6)	2.332	[8]
Флоренсит-(La)	$(La_{0.52}Ce_{0.28}Nd_{0.12}Pr_{0.04}Ca_{0.04})Al_3(PO_4)_2(OH)_6$	6.987(2)	16.248(6)	2.325	[9]
Флоренсит-(Nd)	$(Nd_{0.55}Ce_{0.25}La_{0.12}Pr_{0.05}Sm_{0.03})Al_3(PO_4)_2(OH)_6$	6.992(1)	16.454(7)	2.353	[10]
Флоренсит-(Sm)	$(Sm_{0.38}Nd_{0.32}Cd_{0.07}Ce_{0.1}Pr_{0.03}La_{0.02}Eu_{0.01}Sr_{0.04}Ca_{0.03})Al_{3.04}(P_{1.91}S_{0.05}Si_{0.01})_{1.97}O_{14}H_{5.92}$	6.972(4)	16.182(7)	2.321	[2]
Крандаллит	$CaAl_3(OH)_6[PO_3(O_{0.5}(OH)_{0.5})]_2$	7.005(3)	16.192(6)	2.311	[4]
Гоязит	$SrAl_3(OH)_6[PO_3(O_{0.5}(OH)_{0.5})]_2$	7.015(3)	16.558(6)	2.360	[11]
Кинторейт	$PbFe_3H_{0.94}[(PO_4)_{0.97}(SO_4)_{0.03}]_2(OH)_6$	7.296(5)	16.849(5)	2.310	[12]
Плюмбогуммит	$Pb_{1.14}(Al_{2.86}Cu_{0.04})_{\Sigma 2.9}(PO_3OH)[(PO_4)_{0.72}(CO_3)_{0.18}(SO_4)_{0.1}]_{\Sigma 1.0}(OH)_6$	7.014(4)	16.750(4)	2.388	[5]
Спрингкрикит	$Ba(V_{1.71}Fe_{1.29})(PO_4)(PO_3OH)(OH)_5F_{0.06} \cdot H_2O$	7.258(1)	17.361(9)	2.392	[13]
Заирит	$(Bi_{0.7}Ca_{0.23})_{\Sigma 0.93}Fe_{2.91}(P_{2.04}S_{0.09}O_8)(OH)_6$	7.311(2)	16.407(7)	2.244	[14]
Вейлендит	$(Bi_{0.54}Sr_{0.31}Ca_{0.25}K_{0.01}Ba_{0.01})_{\Sigma 1.12}H_{0.18}(Al_{2.96}Cu_{0.02})_{\Sigma 2.98}[(P_{0.97}S_{0.03}Si_{0.01})_{\Sigma 1.00}O_4]_2(OH)_6$	7.0059(7)	16.3431(12)	2.333	[1]

Рассмотрим структуру фосфатов на примере соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита (рис. 1). Кристаллическая структура $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ состоит из слоев искаженных октаэдров $[\text{AlO}_6]$, осевые атомы кислорода которых из меньших тригональных колец направлены друг к другу и представляют собой основу для тетраэдров $[\text{PO}_4]$. Октаэдры и тетраэдры дополнительно связаны системой водородных связей. Катион Bi^{3+} окружен шестью антипризматически расположенными плоскостями октаэдров $[\text{AlO}_6]$, образующими вполне правильный координационный многогранник, состоящий из 20 равносторонних и равнобедренных треугольников. Перпендикулярно оси «с» структура представляет собой решетку кагомэ. В структуре есть большие по размеру 12-, средние 6- и маленькие 4-кратно координированные кислородом пустоты, в которых располагаются катионы Bi^{3+} , Al^{3+} и P^{5+} соответственно.

Структурные параметры вейлендита по литературным данным известны только для природных минералов, которые в зависимости от их происхождения значительно варьируются по своему составу и параметрам (табл. 2). Причиной широкого диапазона составов этих минералов в природе является высокая способность алунитоподобной структуры к ионному замещению.

Таблица 2 – Состав и параметры ячейки минералов со структурой вейлендита

Состав минерала	Параметр a , Å	Параметр c , Å	Ист.
$(\text{Bi,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6$	6.9649(8)	16.256(1)	[15]
$(\text{Bi,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6$ (примеси Fe, Mn, Cu, Ba)	6.9834(3)	16.175(1)	[16]
$(\text{Bi,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6$	6.9744(13)	16.293(4)	[17]
$(\text{Bi}_{0.71}\text{Ca}_{0.26}\text{K}_{0.04})\Sigma_{1.01}(\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.87})\Sigma_{2.86}[(\text{PO}_4)_{1.07}(\text{AsO}_4)_{0.48}(\text{PO}_3\text{OH})_{0.29}(\text{SiO}_4)_{0.16}]\Sigma_{2.00}(\text{OH})_{5.42}$	6.984(2)	16.304(6)	[18]
$(\text{Bi}_{0.54}\text{Sr}_{0.31}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.01}\text{Ba}_{0.01})\Sigma_{1.12}\text{H}_{0.18}(\text{Al}_{2.96}\text{Cu}_{0.02})\Sigma_{2.98}[(\text{P}_{0.97}\text{S}_{0.03}\text{Si}_{0.01})\Sigma_{1.00}\text{O}_4]_2(\text{OH})_6$	7.0059(7)	16.3431(12)	[1]
$(\text{Bi}_{0.54}\text{Ca}_{0.24}\text{Na}_{0.02}\text{Pb}_{0.02})\Sigma_{0.82}(\text{Al}_{2.87}\text{Fe}_{0.20})\Sigma_{3.07}[(\text{PO}_4)_{2.07}(\text{SiO}_4)_{0.02}(\text{WO}_4)_{0.01}]\Sigma_{2.10}(\text{OH})_{4.88}\text{F}_{0.21}$	-	-	[19]
$(\text{Bi}_{0.92}\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.01})\Sigma_{1.04}(\text{Al}_{2.65}\text{Fe}_{0.38})\Sigma_{3.04}[(\text{PO}_4)_{1.87}(\text{SiO}_4)_{0.08}(\text{SO}_4)_{0.01}]\Sigma_{1.96}(\text{OH})_{6.23}$	-	-	[19]
$(\text{Bi}_{0.93}\text{Ca}_{0.14}\text{Ba}_{0.01})_{1.08}(\text{Al}_{3.16}\text{Fe}_{0.04})_{3.20}(\text{P}_{0.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_4)(\text{PO}_4)(\text{O}_{0.69}\text{OH}_{5.31})_6$	6.995(9)	16.15(3)	[20]

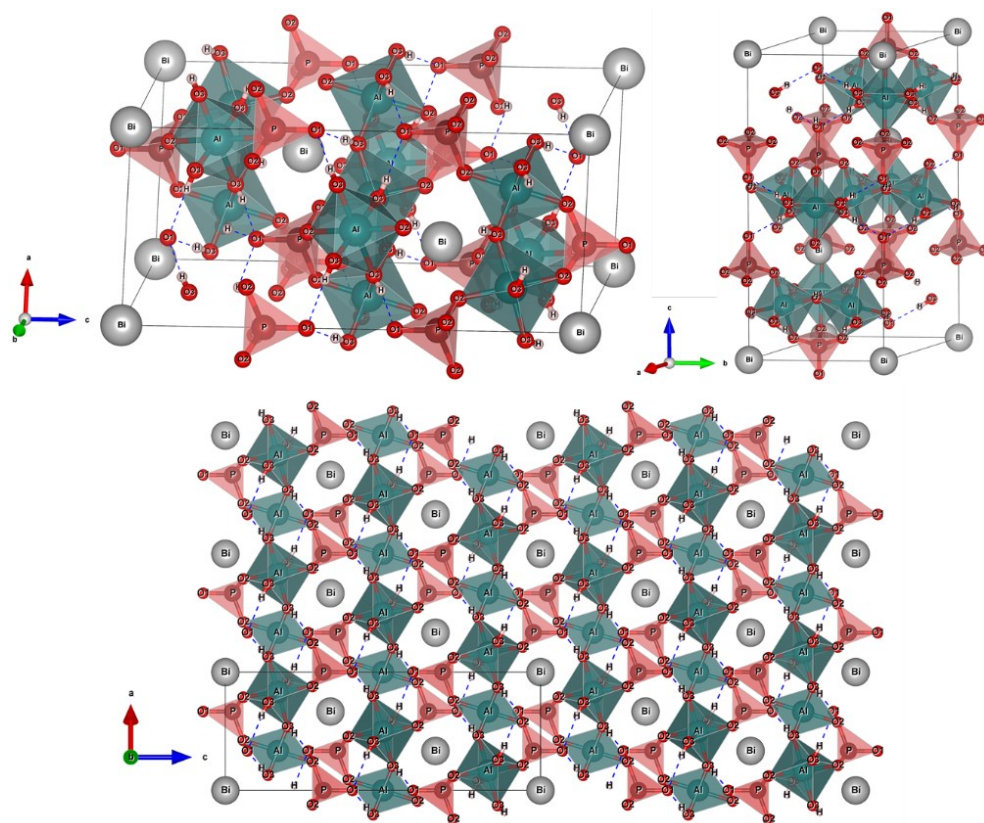


Рисунок 1 – Элементарная ячейка соединения с алуниноподобной структурой идеального состава $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (вейлендит)

1.2 Методы получения соединений с алуниноподобной структурой

Среди активно используемых методов получения соединений с алуниноподобной структурой наибольшее распространение получили методы «мягкой химии» [21-23], такие как осаждение из водных растворов и гидротермальная обработка [24-27]. Это обусловлено особенностями кристаллохимии этих соединений, в структуре которых присутствуют координированные молекулы воды, водородные связи и оксигидроксидные мостиковые связи, стабилизация которых в многоэлементной системе возможна преимущественно в водной среде [24,28].

Условия синтеза и кинетика процессов формирования существенно различаются для сульфатсодержащих и фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой. Сульфатсодержащие соединения, как правило, формируются при более низких температурах и продолжительностях изотермической выдержки. Это связано с относительно высокой растворимостью

исходных сульфатных солей в кислых водных растворах и, зачастую, отсутствием нежелательных процессов осаждения при смешении таких растворов с последующими стадиями кристаллизации соединений с алуниноподобной структурой [29-33]. В то же время фосфатные многокомпонентные водные системы характеризуются более сложными и многостадийными процессами формирования соединений с алуниноподобной структурой. Это связано, прежде всего, с высокой склонностью образования осадков в широком диапазоне величин pH в фосфатсодержащих системах при смешении исходных водных растворов реагентов [34-41].

Так, например, в кислых средах ($\text{pH} < 7$) в системах типа $\text{M}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ зачастую наблюдается образование MPO_4 , а в щелочных средах ($\text{pH} > 7$) M_2O_3 , MOOH , M(OH)_3 в рентгеноаморфном и/или кристаллическом состояниях на стадиях смешения реагентов [42-45]. В сильнощелочных средах ($\text{pH} \sim 14$) возможно отсутствие подобных нежелательных процессов за счет образования устойчивых для большинства металлов мооядерных аквагидрокомплексов, однако процессы последующей кристаллизации целевых соединений в данных условиях сильно осложнены. Кроме того, если речь идет о гидротермальной обработке истинного многокомпонентного раствора в сильнощелочной среде, не исключена возможность образования промежуточных оксидов на стадиях нагрева и охлаждения автоклава.

Другим подходом для решения задачи подавления процессов нежелательного образования осадков стоит отметить «маскировку» катионов металлов за счет образования водорастворимых комплексов, близких по термодинамической устойчивости к простым фосфатам и оксидам, тем самым предотвращается образование последних на стадиях осаждения перед гидротермальной обработкой [46-49]. Еще одним подходом для решения данной проблемы стоит указать использование методов высокоскоростного и интенсивного смешения реагентов в микрореакторах, которые в некоторых случаях позволяют значительно увеличить гомогенизацию среды по компонентам и предотвратить локальные компонентные пересыщения в водно-солевой системе [50].

В связи с вышесказанным целесообразно подробнее рассмотреть два ключевых подхода к получению сульфатсодержащих и фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой – осаждение из водных растворов, содержащих соответствующие соли и гидротермальную обработку истинных растворов (зачастую сульфатных) и водных суспензий (зачастую фосфатных).

1.2.1 Получение сульфатсодержащих соединений

В научной литературе представлено относительно много работ, посвященных получению сульфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой как методом осаждения из водно-солевых растворов, так и с использованием гидротермального синтеза [51-61] с целью фундаментального изучения (структура, свойства) и для решения прикладных задач (иммобилизация токсичных и радиоактивных элементов [7], очистка гидрометаллургических растворов и др.).

Метод осаждения

Один из первых систематических подходов к синтезу соединений $A\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ был описан в работе [51], в которой авторами был получен широкий ряд соединений ($A = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$). Эти соединения были получены путем осаждения из водных растворов соответствующих сульфатов и нитратов при температуре 95°C . В связи с низкой величиной pH (~ 1.5), авторы работы отмечают дефицит используемых ими катионов на позиции A , на которую преимущественно встраивался ион H_3O^+ . Позже один из авторов указанной выше работы, используя аналогичную методику, но при повышении продолжительности изотермической выдержки, в своей работе [52] отметил, что состав полученных соединений практически не изменяется. Такие факторы, как наличие затравки или ионная сила раствора мало влияют на количественный выход или состав конечного соединения. Автор отмечает, что при повышении концентрации железа увеличивалось только количество осадка, а состав кристаллического соединения практически не изменялся. Позже в работе [53] было показано, что добавки затравки значительно увеличивают скорость осаждения. А в

работе [54] было изучено влияние скорости осаждения на формирование $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($A = NH_4^+, Na^+$) в аммиачном и натриевом водных растворах, соответственно. Автором показано, что в диапазоне температур от 70 до 100°C скорость осаждения $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ на 9% выше (без затравки) и на 18% выше (с затравкой), чем скорость осаждения $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Условия синтеза методом осаждения приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Условия осаждения сульфатсодержащих соединений с алунитоподобной структурой из водно-солевых растворов

Соединение	Исходные реагенты	$T, ^\circ C$	$t, ч$	pH	Ист.
$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$Fe_2(SO_4)_3, Na_2SO_4,$ H_2SO_4	~97	5-6	~1.5	[52,54]
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$Fe_2(SO_4)_3, K_2SO_4,$ H_2SO_4	~97	24	~1.5	[58]
$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$Fe_2(SO_4)_3, (NH_4)_2SO_4$	~98	6	~1.6	[53]
$K_{0.91}Ag_{0.007}(H_3O)_{0.083}Fe_3$ $(PO_4)_2(OH)_6$	$Fe_2(SO_4)_3, Na_2SO_4,$ Ag_2SO_4	~97	24	~1.5	[58]
$PbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$Fe_2(SO_4)_3, Pb(NO_3)_3,$ H_2SO_4	~95	5	~1.5	[51]
$[Pb_{0.39}(H_3O)_{0.22}]Fe_{2.89}(As$ $O_4)_{0.16}(SO_4)_{1.81}(OH)_{5.51}$ $(H_2O)_{0.49}$	$Fe_2(SO_4)_3, Pb(NO_3)_3,$ H_2AsO_4	~94	32	~1.5	[60]
$(K,H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$Fe_2(SO_4)_3, K_2SO_4$	~70	3	0.8-2.1	[55]

В работе [55] авторами было показано, что при синтезе соединения $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($A = K^+, H_3O^+$) большое влияние на размер частиц оказывает величина pH раствора. Синтез был успешно выполнен при низкой температуре ($T \sim 70^\circ C$) за 3 часа протекания реакции. Результаты, полученные в этой работе, указывают на то, что морфологические и микроструктурные особенности частиц полученных соединений сильно зависят от параметров синтеза, в частности от величины pH раствора и продолжительности «старения осадка» (продолжительности нахождения в маточном растворе после осаждения) (рис. 2).

Повышение величины рН с 0.8 до 2.1 сопровождалось переходом от плотных агрегатов размером 2 – 3 мкм к эллиптическим частицам размером около 1 мкм. По-видимому, это связано с возможными ограничениями роста частиц при увеличении величины рН осаждения. Авторы связывают это явление с увеличением концентрации OH^- ионов в растворе, которые адсорбируются на гранях кристалла, тем самым замедляя их рост. Это также может быть связано с замещением H_3O^+ на K^+ в структуре при переходе от рН 0.8 до 2.1 и, в свою очередь, с изменением механизма кристаллизации.

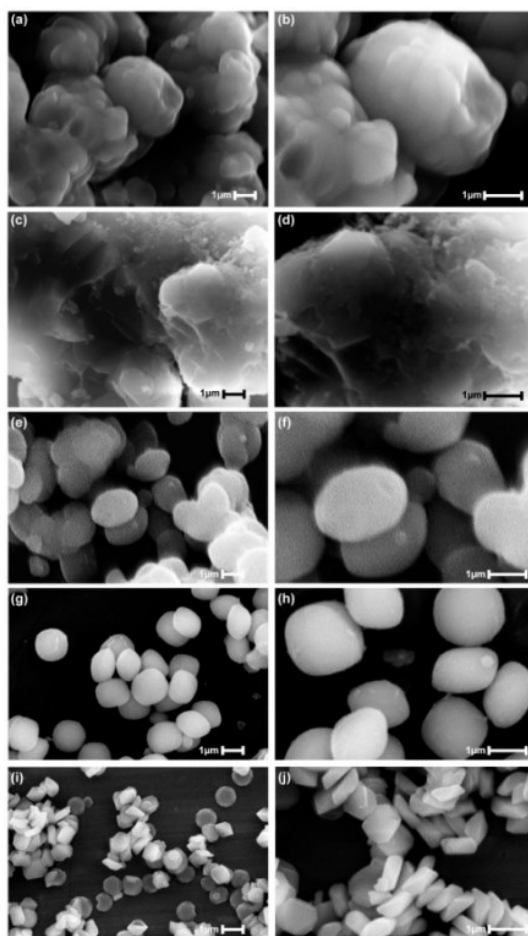


Рисунок 2 – Микрофотографии частиц $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученных при различных условиях осаждения [55]. Без выдержки в маточном растворе: рН = 0.8 (*a, b*), рН = 1.1 (*c, d*); рН = 2.1 (*e, f*); с выдержкой: рН = 2.1 в течение 3 сут. (*g, h*), рН = 2.1 в течение 7 сут. (*i, j*)

Авторы этой работы также изучали влияние продолжительности «старения осадка» на морфологию частиц. Так, при выдержке частиц, полученных осаждением при величине рН = 2.1, в маточном растворе их средний размер

уменьшался с 1 мкм до 200 нм спустя 7 суток выдержки. Морфология этих частиц также изменялась с эллиптической на кристаллы с ярко выраженными гранями (эвгедральная морфология). Подобное явление, по-видимому, может быть связано с процессами перекристаллизации в присутствии ионов H_3O^+ , K^+ и Fe^{3+} в растворе, однако требует дальнейшего изучения. Результаты рентгенодифракционных исследований показали, что степень замещения в структуре H_3O^+ на K^+ в системе $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ возрастает линейно с увеличением pH. Авторы отмечают, что по данным электрических измерений полученные в этой работе порошки могут быть использованы в качестве нового перспективного катодного материала в литий-ионных аккумуляторах, поскольку измеренное номинальное напряжение (1.3 В) близко к стандартному аккумулятору (1.5 В) и немного выше, чем у перезаряжаемой батареи (1.2 В).

В работе [56] было получено соединение $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ путем смешения водных растворов KOH и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 95°C и изотермической выдержке в течение 4 ч. Целью данной работы было изучение растворимости данного соединения при различных величинах pH. Авторы исследовали растворимость данного соединения в водно-солевой среде с величинами pH 2 и 8. Процесс растворения характеризуется селективным переходом в раствор ионов K^+ и SO_4^{2-} по сравнению с ионами Fe^{3+} . Авторы пишут, что это связано с высокой стабильностью октаэдров $[\text{FeO}_6]$ в структуре. При величине pH=8 водно-солевой среды на поверхности частиц $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ образуется малорастворимый оксигидроксид железа $\text{FeO}(\text{OH})$, который препятствует дальнейшему переходу в раствор $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. При величине pH=2 водно-солевой среды наблюдается полное растворение $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

В работе [57] было получено соединение $\text{Na}_{0.675}\text{Ag}_{0.005}(\text{H}_3\text{O})_{0.32}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ путем смешения водных растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 , Ag_2SO_4 при температуре 97°C и изотермической выдержке в течение 24 ч. А в работе [58] в схожих условиях было получено соединение $\text{K}_{0.91}\text{Ag}_{0.007}(\text{H}_3\text{O})_{0.083}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Стоит отметить также исследования, направленные на изучение включения в сульфатсодержащую алуниноподобную структуру таких элементов, как Pb, As, Sc

и U. В работе [59] соединения $(\text{Pb, As})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ были получены путем смешения водных растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_3AsO_4 при температуре 95°C и продолжительности выдержки 5 часов. Соединение переменного состава $[\text{Pb}_{0.39}(\text{H}_3\text{O})_{0.22}]\text{Fe}_{2.89}(\text{AsO}_4)_{0.16}(\text{SO}_4)_{1.81}(\text{OH})_{5.51}(\text{H}_2\text{O})_{0.49}$ с алуниноподобной структурой было получено путем осаждения по схожей методике, только продолжительность выдержки составляла 32 ч [60]. При этом полученные частицы размером 30-35 мкм представляли собой сферические агрегаты, состоящие из ромбоподобных микрочастиц. В работе [61] было показано, что Sc^{3+} может частично замещать Fe^{3+} , тогда как Y^{3+} и UO_2^{2+} практически не включаются в структуру этого соединения.

Метод гидротермального синтеза

Для получения сульфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой также широко распространен метод гидротермальной обработки.

В работе [51] авторы получили $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой путем гидротермальной обработки при 140°C в течение 2 часов. Синтез $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ проводился путем гидротермальной обработки водного раствора, содержащего $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а для получения $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ использовали водный раствор, содержащий Ag_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2SO_4 (~ 0.01 моль/л). В отличие от использования метода осаждения при температуре 95°C , который авторы также применяли, гидротермальной обработкой удалось получить индивидуальные соединения заданного состава без примесей. Авторы сделали вывод о том, что использование метода гидротермального синтеза для получения сульфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой обеспечивает более строгий контроль фазового и элементного состава, что особенно важно для соединений с относительно высокой склонностью к ионным замещениям. К сожалению, в работе не были приведены данные о морфологии полученных частиц.

В работе [62] получены индивидуальное соединение с алуниноподобной структурой $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и соединения переменного состава $\text{NaAl}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($\text{XO}_4 = \text{AsO}_4, \text{SO}_4$) в гидротермальных условиях при температурах $100-200^\circ\text{C}$ с

различной продолжительностью изотермической выдержки (от пяти минут до четырех часов). Авторами показано, что процесс формирования индивидуального соединения $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ без примесей в присутствии небольшого количества растворенной соли $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{AsO}_4/(\text{AsO}_4 + \text{SO}_4) = 0.185$) происходит значительно быстрее (спустя 2 ч при 160°C и ~ 5 минут при 200°C), чем без включения этой соли (спустя 2 ч при 200°C мольная доля $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ составляет 55 мол.%). При этом процесс формирования индивидуального соединения $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ во всем диапазоне рассмотренных температур протекает через образование промежуточных частиц рентгеноаморфного соединения (обозначение “am” на рис. 3), перекристаллизация которых при увеличении продолжительности изотермической выдержки или повышении температуры до 200°C приводит к формированию частиц $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (обозначение “na” на рис. 3 и 4). По-видимому, данные частицы рентгеноаморфного соединения формируются в результате нагревания раствора от комнатной температуры до температуры синтеза. Средний размер получаемых частиц $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ сильно зависит от температуры при фиксированной продолжительности изотермической выдержки в течение двух часов и увеличивается в ряду $100\text{-}200^\circ\text{C}$ (1-10 мкм).

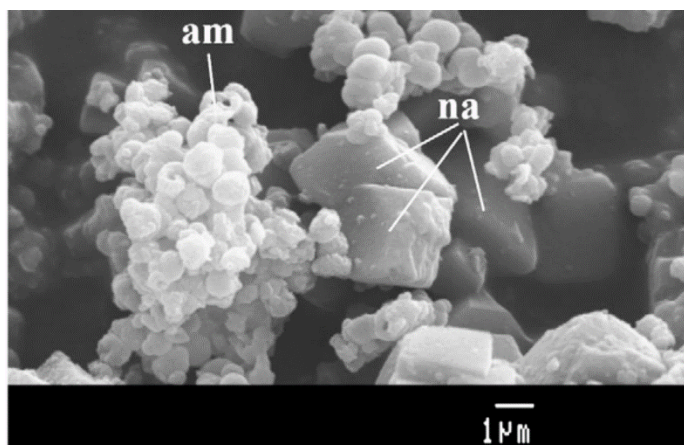


Рисунок 3 – Микрофотография из работы [62] частиц рентгеноаморфного соединения (“am”), включающего в себя элементы Al, As, S и O, и индивидуального соединения с алуниноподобной структурой $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (“na”), полученных при температуре 100°C спустя 72 часа изотермической выдержки и соотношении в исходном растворе $\text{AsO}_4/(\text{AsO}_4 + \text{SO}_4) = 0.185$

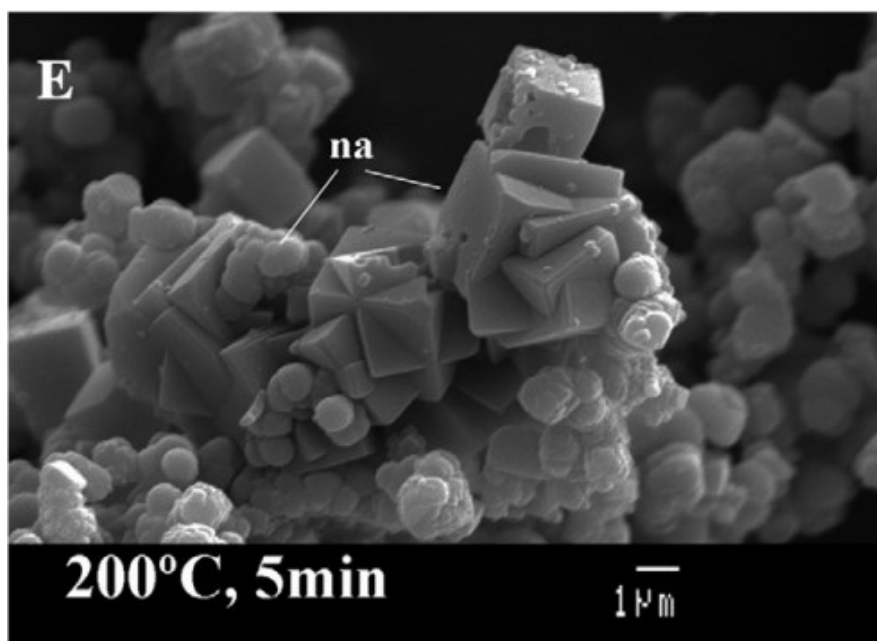


Рисунок 4 – Микрофотография из работы [62] частиц индивидуального соединения (“na”) $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученных при гидротермальной обработке при 200°C спустя 5 минут изотермической выдержки и соотношении в исходном растворе $\text{AsO}_4/(\text{AsO}_4+\text{SO}_4) = 0.185$

Авторы работы [62] показали, что степень изоморфного замещения в алуниноподобной структуре в условиях соотношения $\text{AsO}_4/(\text{AsO}_4+\text{SO}_4) \geq 0.2$ практически не зависит от температуры в диапазоне $160\text{-}200^\circ\text{C}$ и от продолжительности изотермической выдержки (от 5 минут до 2 часов), но возрастает с увеличением этого соотношения и описывается линейной зависимостью от соотношения $\text{AsO}_4/(\text{AsO}_4+\text{SO}_4)$ (в структуре): $\sim 0.5 \cdot \text{AsO}_4/(\text{AsO}_4+\text{SO}_4)$ (в исходном растворе) вплоть до 15 моль.% AsO_4 в структуре в данных условиях. Дальнейшее увеличение этого соотношения приводит к образованию других кристаллических соединений в данной системе.

В работе [63] авторы исследовали формирование соединений $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях при величине pH 0-0.8, температуре $130\text{-}220^\circ\text{C}$ и продолжительности изотермической выдержки 5 часов из водно-солевой среды, приготовленной путем растворения VO_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, и K_2SO_4 или Na_2SO_4 в воде. На примере этого модельного раствора авторы хотели показать возможность удаления алюминиевых компонентов, зачастую присутствующих в ванадийсодержащих сернокислых

растворах выщелачивания черных сланцев, за счет кристаллизации соединений с алуниноподобной структурой. Авторами показано, что наиболее полное осаждение $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ из таких водных растворов в гидротермальных условиях наблюдается при начальной величине $\text{pH} = 0.4$ водно-солевого раствора. При использовании K_2SO_4 эффективность связывания алюминия в алуниноподобную структуру составила 64.8 мол.% (200°C) и 81.8 мол.% (220°C), при использовании Na_2SO_4 этот показатель несколько ниже и составляет 48.7 мол.% и 60.8 мол.% соответственно. На рис. 5 представлены типичные дифрактограммы сульфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой, а смещение рефлексов в более низкоугловую область в случае с $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ связано с более высокой величиной ионного радиуса в кислородном окружении Na^+ по сравнению с таковым для K^+ .

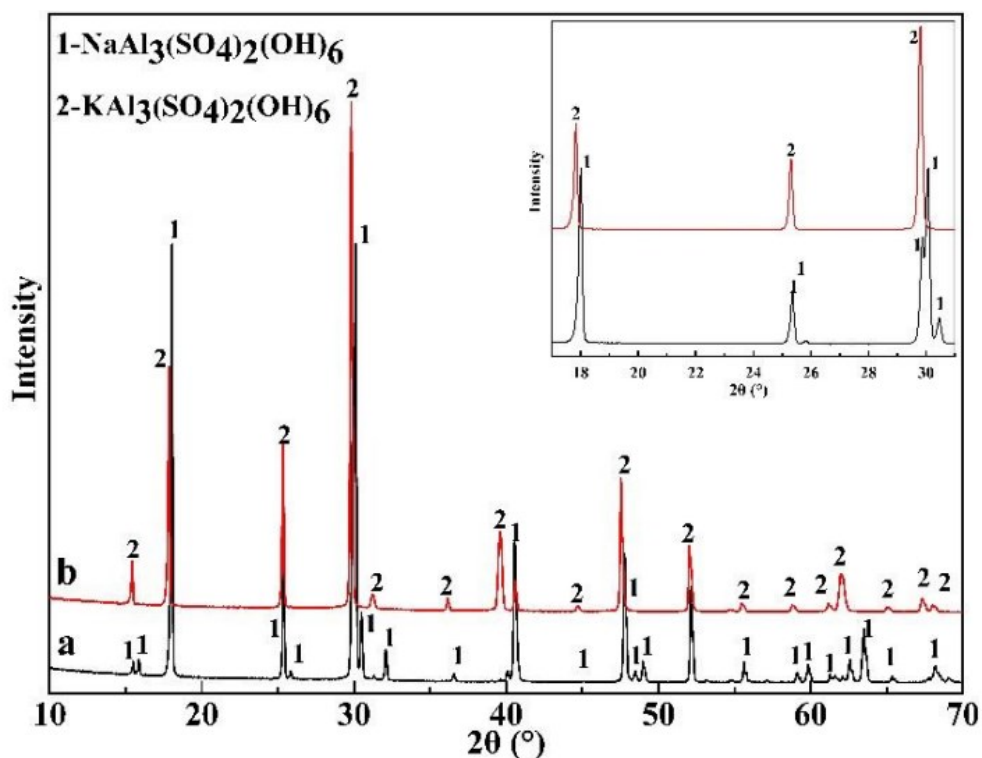


Рисунок 5 – Дифрактограммы соединений $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (1) и $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (2), полученных в гидротермальных условиях ($\text{pH} = 0.4$, $T = 200^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ ч) [63]

В работе [64] были предложены гидротермальные окислительно-восстановительные методы синтеза ванадиевых сульфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой $\text{AV}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($A = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$),

позволяющие получить высокочистые монокристаллы. Процесс формирования монокристаллов осуществляли при температуре $\sim 200^{\circ}\text{C}$ в течение 3-7 суток. В качестве источника ванадия использовали растворенный VOCl_2 или металлический ванадий, при этом большую роль в механизме кристаллизации играло контролируемое образование ионов V^{3+} за счет окислительно-восстановительных реакций (восстановление VO^{2+} сульфит ионами или диметилсульфитом, либо окисление металлического ванадия в кислой среде). Авторы пишут, что такой подход обеспечивает рост монокристаллов высокой чистоты, которые в данных условиях достигают размеров $0.2 \times 0.2 \times 0.04$ мм и обладают ярко выраженной огранкой (рис. 6). Формирование таких монокристаллов осуществляется за счет лимитирующих факторов окислительно-восстановительных реакций, что способствует снижению скорости зародышеобразования.

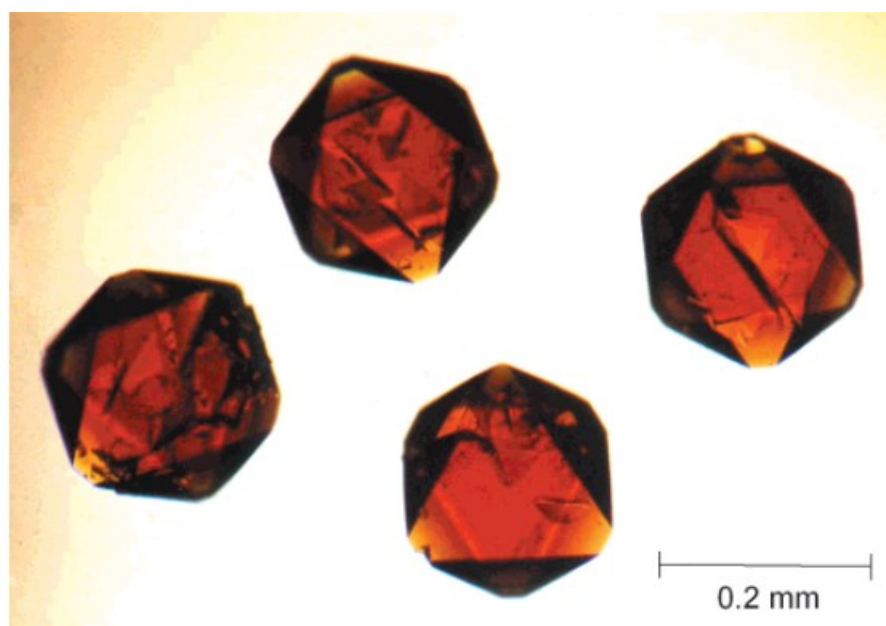
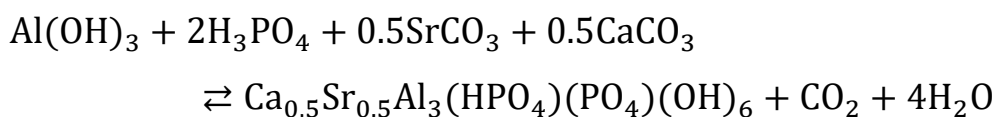


Рисунок 6 – Фотография монокристаллов $\text{KV}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученных в гидротермальных условиях с окислением гранул металлического ванадия в кислом водно-солевом растворе K_2SO_4 при температуре 200°C в течение 7 суток [64]

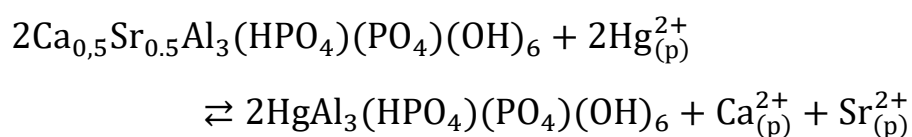
1.2.2 Получение фосфатсодержащих соединений

Работ, посвященных получению фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой, кратно меньше по сравнению с таковыми для сульфатсодержащих, в связи с этим подробно рассмотрим все имеющиеся в научной литературе результаты.

В работе [65] авторы исследовали частицы рентгеноаморфного предшественника и кристаллическое соединение с алуниноподобной структурой состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$. Рентгеноаморфные частицы получали путем выдерживания в течение 15 суток суспензии, содержащей частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, фосфорную кислоту, карбонаты кальция и стронция при температуре 60°C и постоянном перемешивании. Кристаллические соединения с алуниноподобной структурой получали гидротермальной обработкой частиц рентгеноаморфного прекурсора в сосуде высокого давления при температуре 200°C и давлении 15 бар в течение 6 месяцев. Возможное уравнение реакции получения соединения с алуниноподобной структурой в данных условиях:



По результатам данной работы полученные рентгеноаморфные частицы продемонстрировали чрезвычайно широкий диапазон сорбционных замещений. Использование этих соединений для очистки промышленных сточных вод с высокой концентрацией ртути (70-90 ppm) показало хорошую степень замещения Ca^{2+} и Sr^{2+} на Hg^{2+} . Так, концентрация катионов ртути в исследуемой сточной воде была снижена до менее чем 0.1 ppm. Стоит указать, что кристаллическое соединение переменного состава с алуниноподобной структурой показало высокую емкость ртути из растворов нитрата ртути: 1.555 мэкв/г. Возможное уравнение ионообменного процесса, предложенное авторами этой работы:



В этой работе изучено также извлечение ртути из соединения состава $\text{HgAl}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$ путем обработки HCl и термической обработки. Оптимальная рекуперация ртути достигается за счет химической реакции с раствором HCl (pH 2.25). В этих условиях 75% ртути извлекается в виде соединения с комплексным ионом $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ в простом периодическом процессе (рис. 7), а полученное после обработки кислотой соединение с алунитоподобной структурой (в протонной форме) можно использовать повторно.

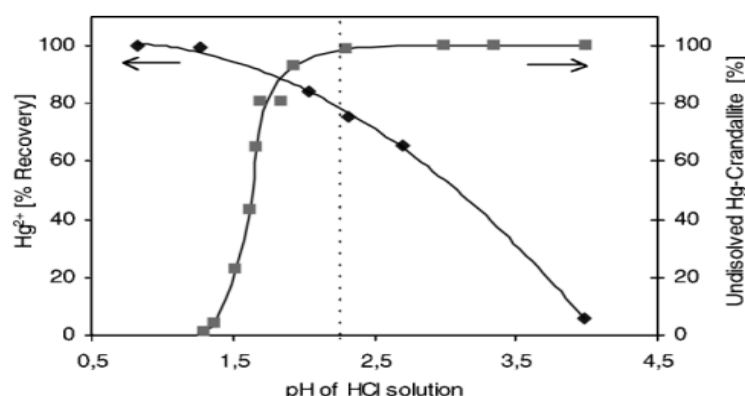


Рисунок 7 – Зависимости степени извлечения ртути из водного кислого раствора от величины pH

В работе [66] представлены результаты изучения формирования и термодинамических свойств индивидуальных соединений $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ и $\text{CaAl}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_5$. Несмотря на обширную область смесимости в данной системе, получить индивидуальные соединения ранее не удавалось. Авторы показали, что основная причина этого заключается в весьма узком диапазоне устойчивости этих соединений в зависимости от условий синтеза. Поиск оптимальных условий привел авторов к разработке методики синтеза, которая заключается в приготовлении раствора $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, смешивания его со свежесажженными частицами $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выдерживании полученной суспензии в гидротермальных условиях при температуре 200°C и давлении 15 бар в течение трех месяцев. Рентгенодифракционный анализ (рис. 8) впервые позволил определить точные параметры элементарной ячейки ($a = 7.001$, $c = 16.293$ Å) индивидуального соединения $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$, которые ранее были

представлены в литературе в экстраполированном виде по данным соединений переменного состава.

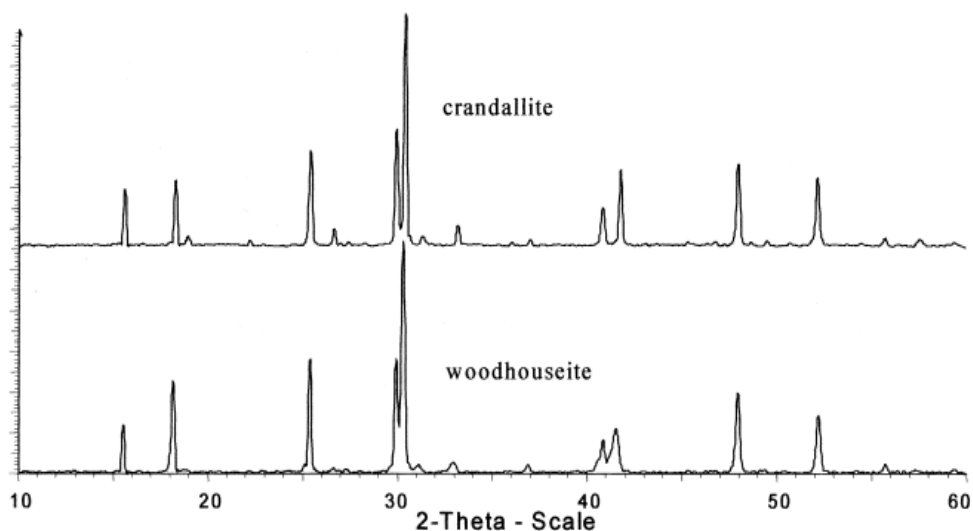


Рисунок 8 — Дифрактограммы индивидуальных соединений $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ (“crandallite”) и $\text{CaAl}_3(\text{SO}_4\text{PO}_4)(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“woodhouseite”) из работы [66]

Анализ диаграммы Гарреля для системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9), полученной в этой работе, позволяет оценить устойчивость различных соединений в зависимости от кислотно-основных условий водной среды. Так, при увеличении активности сульфата (уменьшении $\lg a_{\text{HSO}_4^-}$) и постоянной величине pH (в диапазоне 3.5-5.5) область устойчивости $\text{CaAl}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_5$ (“wood” на рис. 9) значительно расширяется, а при величине $\lg a_{\text{HSO}_4^-} > -7$ наблюдается область существования только этого соединения. Область устойчивости $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ (“cran” на рис. 9a) значительно уже и лежит в диапазонах pH 4.6-5.9 и $\lg a_{\text{HSO}_4^-}$ от -9 до -10 соответственно. Небольшие отклонения по данным значениям приводят к образованию примесных фаз гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (“gibb” на рис. 9a) и алюгелита $\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ (“aug” на рис. 9a).

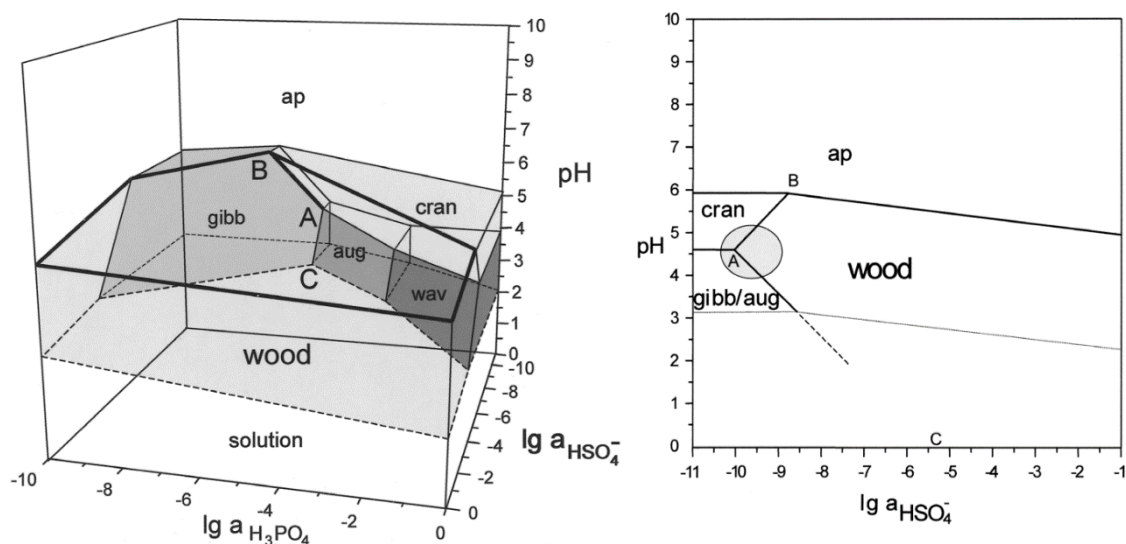


Рисунок 9 – Диаграмма Гарреля системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($T = 333 \text{ K}$) [66]

Работа [66] демонстрирует возможность направленного синтеза индивидуальных фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой и подчеркивает ключевую роль величины pH и общего состава водно-солевой среды при фазообразовании этих соединений в гидротермальных условиях.

В работе [67] авторам удалось получить соединения с алуниноподобной структурой следующих составов $\text{MAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pb, Ba, Sr, Ca}$) методом осаждения из водных растворов нитрата или хлорида алюминия, нитратов или хлоридов свинца, стронция и кальция, соответственно, при добавлении ортофосфорной кислоты при 90°C и $\text{pH}=8$. Полученную суспензию далее выдерживали при 90°C при периодическом перемешивании до 4 недель. Авторы упоминают, что по такой методике из частиц рентгеноаморфного предшественника после одного дня выдержки начинают формироваться частицы кристаллического соединения с алуниноподобной структурой. По данным рентгеновской дифрактометрии процесс формирования этих соединений заканчивается спустя ~ 4 недели изотермической выдержки. По данным растровой электронной микроскопии эти частицы представляют собой сферолитные поликристаллы с волокнистой структурой (рис. 10).

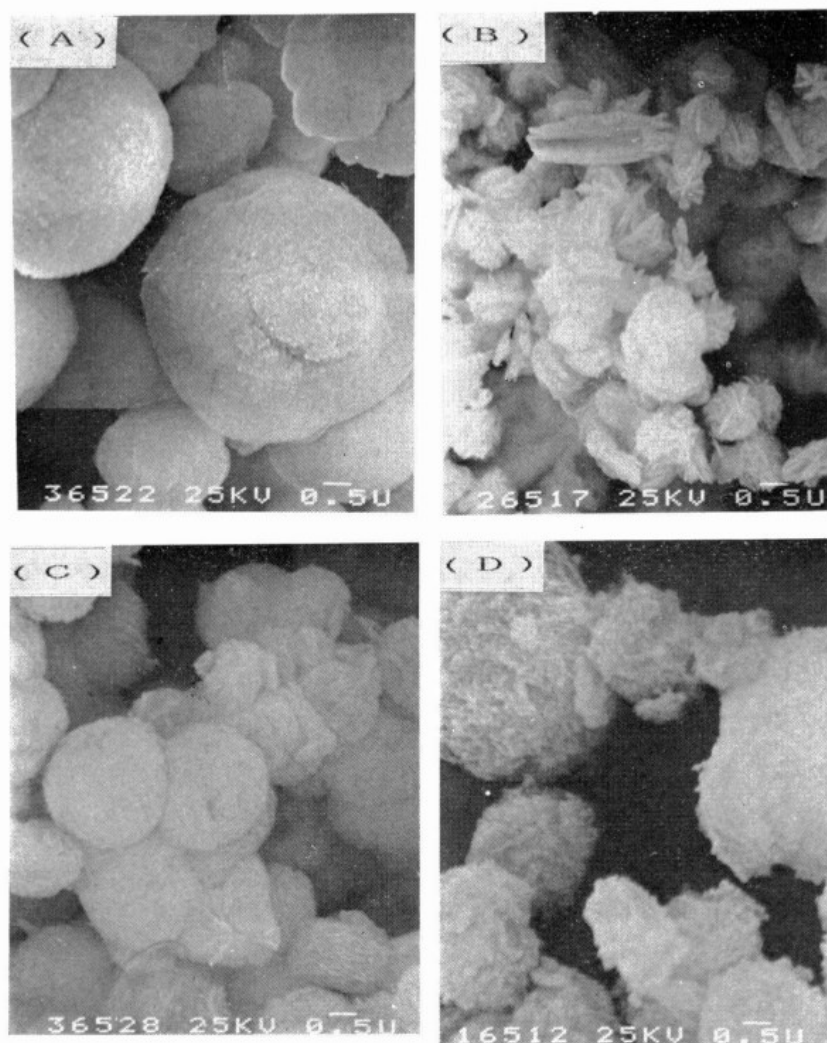


Рисунок 10 – Микрофотографии частиц $MAI_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ($M = Pb$ (A), $M = Ba$ (B), $M = Sr$ (C) $M = Ca$ (D)), полученных в условиях осаждения при $90^\circ C$ и $pH=8$ в работе [67]

Были получены данные высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (рис. 11) и термогравиметрического анализа (рис. 12) соединений с алунитоподобной структурой $MAI_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ($M = Pb, Ba, Sr, Ca$). При нагреве до $100-200^\circ C$ наблюдается первая потеря массы, связанная с испарением адсорбированной на поверхности частиц воды (рис. 12). Значительная потеря массы приходится на температурный интервал $300-450^\circ C$ и связана с удалением молекул воды из кристаллической структуры, что приводит к аморфизации соединений (рис. 11). Начиная с температуры $750^\circ C$ и вплоть до $1000^\circ C$ наблюдается формирование смеси кристаллических фосфата алюминия и, в зависимости от состава, фосфатов свинца, стронция или кальция [67].

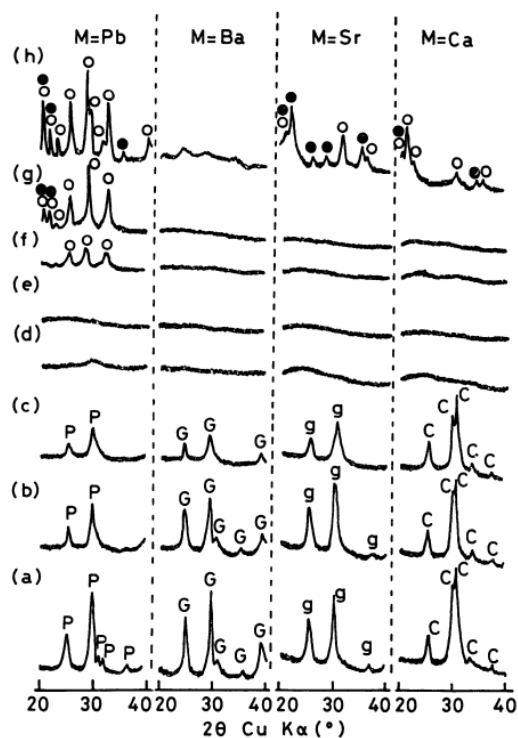


Рисунок 11 – Результаты высокотемпературной дифрактометрии соединений с алуниноподобной структурой $MAI_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ($M = Pb, Ba, Sr, Ca$) при температурах 100 (a), 200 (b), 300 (c), 500 (d), 600 (e), 750 (f), 900 (g) и 1000 (h) на воздухе. Черные точки – $AlPO_4$, белые точки – $M_3(PO_4)_2$ [67]

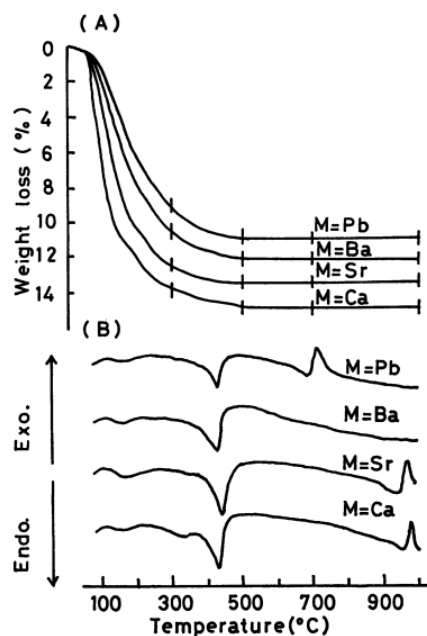


Рисунок 12 – Результаты ТГ (A) и ДТА (B) для соединений с алуниноподобной структурой $MAI_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ($M = Pb, Ba, Sr, Ca$) [67]

В работе [68] авторам удалось получить соединение с алунитоподобной структурой состава $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, они также успешно заменили Ca в его структуре на Sr путем выдерживания полученных гелей с хлоридом стронция при 200°C в течение двух недель. По данным рентгенофазового анализа было обнаружено, что в образцах присутствует примесное соединение AlOOH со структурой бемита и стронцийсодержащий гидроксиапатит. Размеры кристаллитов соединений с алунитоподобной структурой, определенные методом Шеррера, составили ~ 50 нм для $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ~ 25 нм – для $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данные растровой электронной микроскопии показали, что образец, содержащий соединение $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, состоит из частиц нескольких морфологических типов (рис. 13).

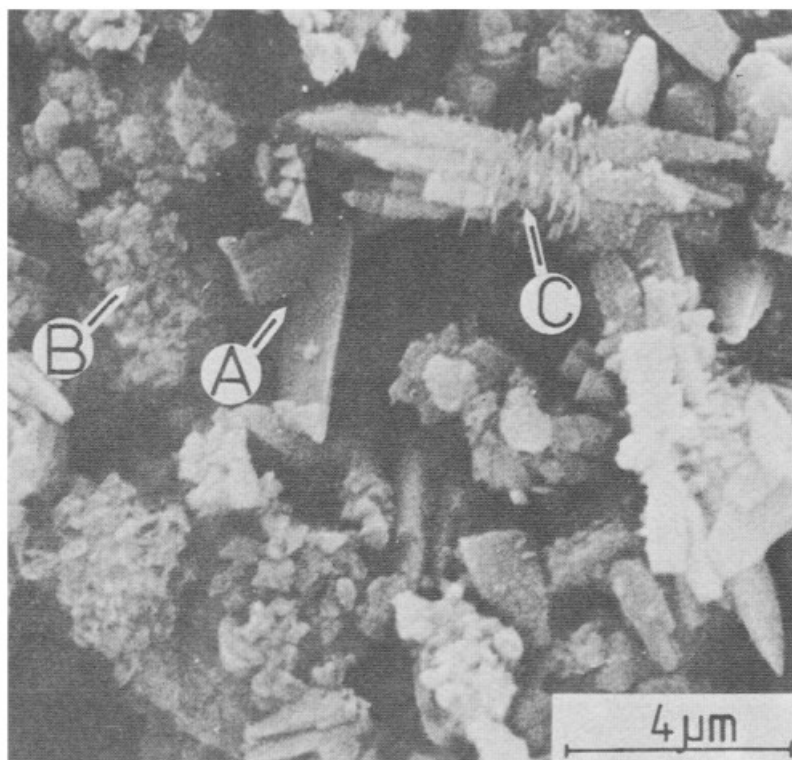


Рисунок 13 – Микрофотография образца, содержащего поликристаллические частицы $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [68]

Исследование термического поведения $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показало, что после прокаливании частиц до температуры 500°C происходит изменение параметров элементарной ячейки: параметр c уменьшается на $\sim 2.2\%$, а параметр a увеличивается на $\sim 0.9\%$. При этом объем элементарной ячейки остается практически постоянным ($684 \pm 2 \text{ \AA}^3$). Авторы пишут, что такое поведение

подтверждает представление о том, что слоистая алунитоподобная структура обеспечивает преимущественную деформацию в направлении, перпендикулярном слоям.

1.3 Метод гидротермального синтеза

Гидротермальный синтез относится к разновидности методов, в которых вода выступает подвижной средой для тепло- и массопереноса компонентов [69-78]. Сам термин “гидротермальный” имеет геологическое происхождение, а первое успешное получение природоподобного кварца упоминается в работе 1845 года [79]. На сегодняшний день данный метод широко распространен для получения оксидных соединений, в том числе природоподобных, со структурными типами перовскита [80-84], пирохлора [85-88], монацита [89-91], хризотила [92-94], рутила [95-97], анатаза [97,98], фаз Ауривилиуса [99-101] и т.д.

В основе гидротермального синтеза лежит существенное повышение растворимости труднорастворимых неорганических соединений в гидротермальных условиях и интенсификация процессов массопереноса с возможностью дальнейшего зародышеобразования более устойчивой твердой фазы в данных условиях [102-105]. Это связано с существенными изменениями свойств водной среды и используемых прекурсоров (тепло- и массоперенос, диффузионные процессы, химическая активность, плотность и проницаемость среды, термодинамические свойства компонентов и т.д.), что способствует увеличению в среднем на 2 – 3 порядка скорости образования новой фазы по сравнению с методами осаждения [79,106,107].

Основными параметрами гидротермальной обработки, определяющими кинетику протекающих процессов, механизм зародышеобразования, морфологию и свойства образующихся фаз, являются величина рН среды, состав водной среды, продолжительность изотермической выдержки и температурный режим [108-121]. Обычно такой синтез осуществляется в стальных автоклавах, способных выдерживать условия гидротермальной обработки в течение длительной продолжительности (рис. 14). Легко варьируя вышеперечисленные параметры,

можно добиться формирования заданных соединений, их состава, количества, морфологии частиц, распределения частиц и кристаллитов по размерам [122-128].



Рисунок 14 – Стальные автоклавы для проведения гидротермальной обработки водно-солевых смесей

Активное развитие и интерес к изучению данного метода привел к различным модификациям традиционного гидротермального синтеза. Например, воздействие на среду во время синтеза механического перемешивания [129,130], источника микроволн [131-136], электрических полей [137,138] и ультразвуковой обработки [139-143] приводит к заметному росту скоростей диффузионных процессов и массопереноса, что положительно сказывается на кинетике процессов [130,144,145] или, в некоторых случаях, дает возможность синтеза соединений, которые не удавалось получить высокотемпературными методами [117,146,147].

Следует отметить также ключевую роль условий смешения реагентов перед непосредственным гидротермальным синтезом. Так, например, в литературе имеются отдельные работы, посвященные влиянию различных условий осаждения на формирование частиц-предшественников: «прямое» и «обратное» соосаждение [148-150], соосаждение в условиях воздействия на реакционную среду ультразвукового [150-154] и микроволнового [155-157] полей, соосаждение в микрореакторах различного типа и конструкции [158,159], природы реагентов [160,161], концентрации реагентов и температуры соосаждения [162-164]. Среди различных подходов химического осаждения в условиях низкотемпературной химии водных сред («мягкой химии») стоит отметить методы с использованием

темплатов, ионного наслаивания и особенностей поверхностных физико-химических взаимодействий, в том числе межфазных [165-169].

Известно, что метод гидротермального синтеза активно используют для получения многих природоподобных соединений [170-174], отличающихся от природных минералов строго определенным составом. Изучение соединений с заданным составом позволяет более точно определять количественные соотношения между составом, структурными параметрами и свойствами веществ, чем в случае изучения природных минералов [175-179].

Таким образом, использование метода гидротермального синтеза потенциально может существенно повысить скорость образования фосфатов минералогической надгруппы алуниита, решив проблему их длительного формирования (от 2 недель до 6 месяцев) традиционными способами осаждения в водной среде, а также может позволить получить соединения определенного состава с заданной морфологией и размерными параметрами частиц и кристаллитов.

1.4 Изоморфное замещение Al^{3+} - Fe^{3+} в алуниитоподобной структуре

В контексте тематики изучения процессов изоморфного замещения алюминия на железо в алуниитоподобной структуре наиболее изученной системой на сегодняшний день является $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Ионный радиус железа в степени окисления $3+$ в кислородном окружении и октаэдрической координации ($0.645 \text{ \AA}$ в высокоспиновом состоянии (d^5 , $L=0$, $S=5/2$), характерном для алуниитоподобной структуры [180,181] и для некоторых других структурных типов [182-184]) несколько больше, чем таковой у алюминия ($0.535 \text{ \AA}$) [185,186], в связи с этим замещение алюминия на железо в структуре должно сопровождаться увеличением геометрических размеров элементарной ячейки, что можно оценить методом рентгенодифракционного анализа.

Работа [187] 1962 года является одним из наиболее ранних исследований, направленных на изучение формирования соединений переменного состава в данной системе. Так, авторами показана возможность формирования непрерывного

ряда твердых растворов $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ как в условиях соосаждения из водно-солевых сред ($P = 1$ атм, $T = 78^\circ\text{C}$), так и в гидротермальных условиях ($P = 6.1$ атм, $T = 150^\circ\text{C}$). Рентгенодифракционным методом авторы показали, что по мере увеличения содержания Al^{3+} в железосодержащих кристаллических соединениях с алуниноподобной структурой ($R\bar{3}m$) характер изменения параметров элементарной ячейки описывается следующим образом: величина параметра “ a ” линейно снижается с 0.730 ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) до 0.698 нм ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), а величина параметра “ c ” практически не изменяется и соответствует 1.72 ± 0.01 нм. Величина объема ячеек уменьшается с 794 до 726 $\text{\AA}^3$ соответственно.

Позднее в 2000 году в работе [188] был более подробно рассмотрен изоморфизм в системе $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ как природных минералов (алунита и ярозита), так и синтетических структурных аналогов, полученных в лабораторных условиях. С использованием различных методов физико-химического анализа авторами было показано, что замещение Al^{3+} - Fe^{3+} реализуется в октаэдрической позиции B в алуниноподобной структуре $AB(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ без заметного нарушения общей симметрии структуры. А тенденция изменения величин параметров элементарной ячейки согласуется с результатами работы [187], что авторы связывают с жесткостью слоев SO_4 -тетраэдров и A – катионов. Также в работе отмечено, что энергетически более устойчивыми являются краевые составы серии, что объясняет редкость нахождения в природе промежуточных составов в области соотношения $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al}) = 0.5$.

В работе 2004 года [190], посвященной кристаллохимии и устойчивости соединений с алуниноподобной структурой $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, было показано, что замещение Fe^{3+} на Al^{3+} сопровождается ростом дефектности в октаэдрической позиции B (FeO_6 – AlO_6) и изменением распределения гидроксильных групп в структуре. Используя методы рентгенодифракционного анализа (рис.15) и ИК-спектроскопии, авторы показали, что с ростом содержания алюминия в алуниноподобной структуре увеличивается ширина полос валентных колебаний ОН-групп и их смещение в область меньших величин волновых чисел,

что указывает на локальные искажения координационной сферы. Эти данные интерпретированы авторами как свидетельство того, что включение Al^{3+} в структуру менее энергетически выгодно по сравнению с Fe^{3+} , что ограничивает степень изоморфного замещения и приводит к распаду твердых растворов.

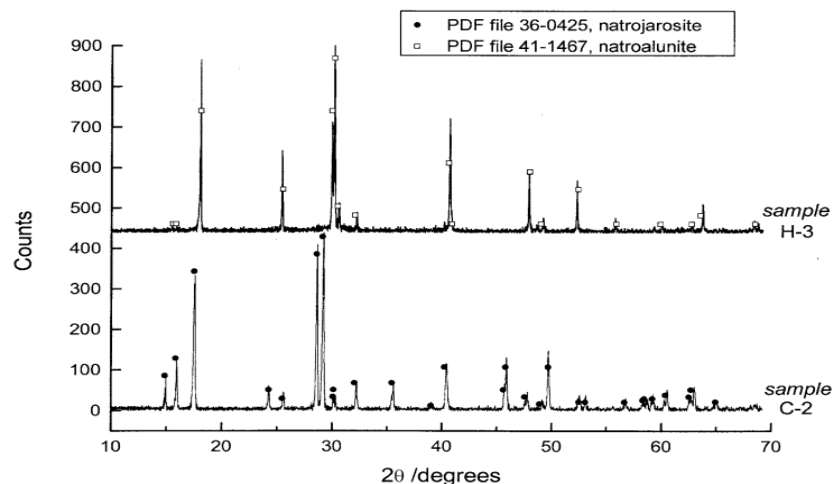


Рисунок 15 – Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (обозначен на рисунке H-3) и $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (обозначен на рисунке C-2) из работы [190]. Величина параметра элементарной ячейки “ a ”: 0.6987 и 0.7328 нм, соответственно

Стоит отметить, что в работе [190] была установлена связь между условиями синтеза, нестехиометрией составов и термодинамическими свойствами соединений переменного состава с алуниноподобной структурой. Синтез, проводившийся в сернокислых водных растворах (0.1-0.2 моль/л H_2SO_4) при температурах до 200°C , обуславливает стабилизацию катионов гидроксония (H_3O^+) на позиции A . Компенсация заряда за счет условий синтеза приводит к систематическому дефициту катионов Fe^{3+} и Al^{3+} на октаэдрической позиции B , что показано на тройной диаграмме (рис. 16). В таких условиях наглядно видна тенденция структуры к включению железа, а не алюминия. Также в данной работе были впервые определены энтальпии образования соединений переменного состава в системах $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Определенная методом калориметрии в оксидном расплаве энтальпия смешения варьируется от ~ 1 до $+11$ кДж/моль для $A(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta$ ($A - \text{Na}_{0.7}(\text{H}_3\text{O})_{0.3}$, $\text{K}_{0.85}(\text{H}_3\text{O})_{0.15}$) (рис. 17) в зависимости от

состава (x). Несмотря на то, что величины избыточной энтальпии смешения вносят незначительный вклад в энтальпии образования соединений (порядок величин ~ 4000 кДж/моль), все же отклонение от идеальности может проявляться в термодинамической склонности к расслаиванию соединений переменного состава.

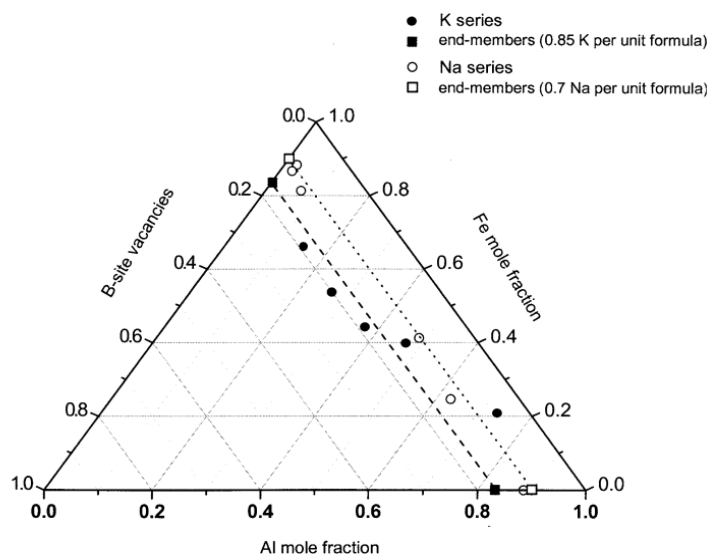


Рисунок 16 – Тройная диаграмма заполнения вакансий на октаэдрической позиции B для $AB_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta$ ($A - \text{Na}_{0.7}(\text{H}_3\text{O})_{0.3}$, $\text{K}_{0.85}(\text{H}_3\text{O})_{0.15}$; $B - \text{Fe}, \text{Al}$) из работы [190]

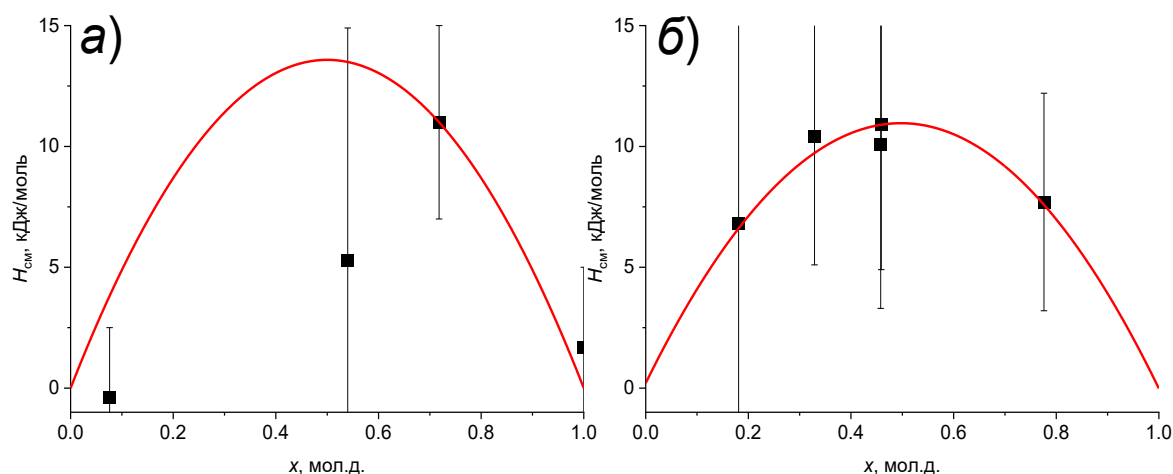


Рисунок 17 – Зависимости мольной энтальпии смешения соединений с алуниноподобной структурой от соотношения $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ в структуре, построенные по калориметрическим данным работы [190] для соединений $A(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta$ ($A - \text{Na}_{0.7}(\text{H}_3\text{O})_{0.3}$ (а), $\text{K}_{0.85}(\text{H}_3\text{O})_{0.15}$ (б))

Стоит также отметить работу [191], в которой авторы поставили задачу получения серии соединений переменного состава в системе $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 -$

$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ при относительно низких температурах ($\sim 90^\circ\text{C}$) с целью определить соотношение Al к Fe в водно-солевой суспензии, содержащей частицы $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, при котором происходит образование твердых растворов. Автор этой работы показал, что включение Al^{3+} в структуру в условиях соотношений $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}) > 0.5$ в структуре достигается только тогда, когда исходный водный раствор удовлетворяет соотношению $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}) > 0.9$. По мере увеличения содержания алюминия в структуре морфология частиц заметно изменяется, что выражается в наличии ярко выраженной огранки в условиях отсутствия алюминия, и потеря ее по мере увеличения содержания алюминия в структуре (рис. 18). Выводы по изменению размерных параметров элементарной ячейки для сульфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой также согласуются с более ранними работами [187-190]. Термогравиметрический анализ показал смещение основных температур дегидратации в зависимости от состава, исходя из чего был сделан следующий вывод: устойчивость структурной воды и, как следствие, структуры в целом, повышается по мере увеличения содержания железа в соединении переменного состава.

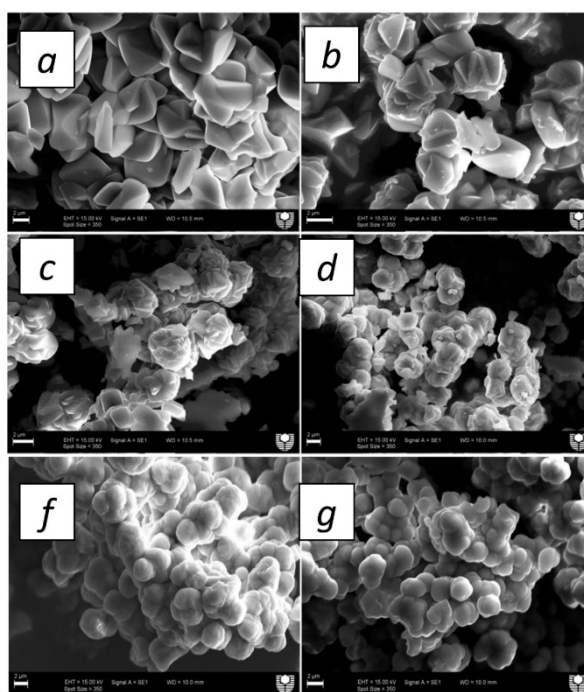


Рисунок 18 – Микрофотографии частиц соединений с алуниноподобной структурой с различным содержанием алюминия по отношению к железу в структуре $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$: *a* - 0, *b* – 0.56, *c* – 0.77, *d* – 0.9, *f* – 0.95, *g* – 1 [191]

Данные работ [190,191] указывают на достаточно сильное предпочтение Fe^{3+} , по сравнению с Al^{3+} , занимать октаэдрическую позицию B в сульфатсодержащих соединениях с алуниноподобной структурой. В работе [189] представлены величины изменения энергии Гиббса при смене координации $\text{AlO}_4 \rightarrow \text{AlO}_6$ (-40.6 кДж/моль) и $\text{FeO}_4 \rightarrow \text{FeO}_6$ (-17.6 кДж/моль) в оксидных соединениях.

В работе [192] авторы подробно рассмотрели влияние частичного замещения железа на алюминий в алуниноподобной структуре $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ на спектроскопические характеристики и магнитные свойства соединений. Соединения переменного состава с различным содержанием Al^{3+} (до $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}) \sim 0.095$ мол.д.) были получены гидротермальным методом при $T = 140^\circ\text{C}$ и методом осаждения при комнатной температуре. Рентгенодифракционный анализ показал линейную зависимость снижения параметра элементарной ячейки « a » от включения Al^{3+} в структуру на позицию железа в гидротермальных условиях, тогда как в условиях осаждения при комнатной температуре наблюдается некоторое отклонение от линейности. Это может быть связано с присутствием рентгеноаморфного примесного соединения, которое по кинетическим причинам отсутствует в образцах, полученных методом гидротермальной обработки. Параметр « c », как и в ранее описанных работах, практически не изменялся. Анализ результатов рамановской спектроскопии показал систематические сдвиги пиков колебаний SO_4 ($\sim 0.196 \text{ см}^{-1}$ на 0.01 мол.д. Al^{3+} в структуре) и $O-B$ колебаний ($B = \text{Al, Fe}$). Анализ результатов мессбауэровской спектроскопии (рис.19) показал, что по мере увеличения содержания алюминия с 0 до 0.073 мол.д ($\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$) величина квадрупольного расщепления изменяется незначительно и составляет $\sim 1.1-1.3$ мм/с, как и величина изомерного сдвига для Fe^{3+} , которая находится в диапазоне $\sim 0.45-0.5$ мм/с, что соответствует величине изомерного сдвига Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в оксидных соединениях по мессбауэровским данным – 0.3-0.4 мм/с [193]. На основании магнитных свойств алуниноподобной структуры также было ранее показано, что железо находится в высокоспиновом состоянии (d^5 , $L=0$, $S=5/2$) [180,181]. В то же время наблюдается уменьшение величины эффективного магнитного поля ($\mu \sim 48-49$ до $\sim 45-47$ Т при 5 К) и температуры

магнитной блокировки ($c \sim 40-42$ до $\sim 30-33$ K), что свидетельствует о снижении степени магнитного упорядочения по мере увеличения содержания алюминия в структуре. Это связано с разбавлением магнитной подрешетки немагнитными ионами Al^{3+} и ослаблением магнитных обменных взаимодействий между ионами Fe^{3+} .

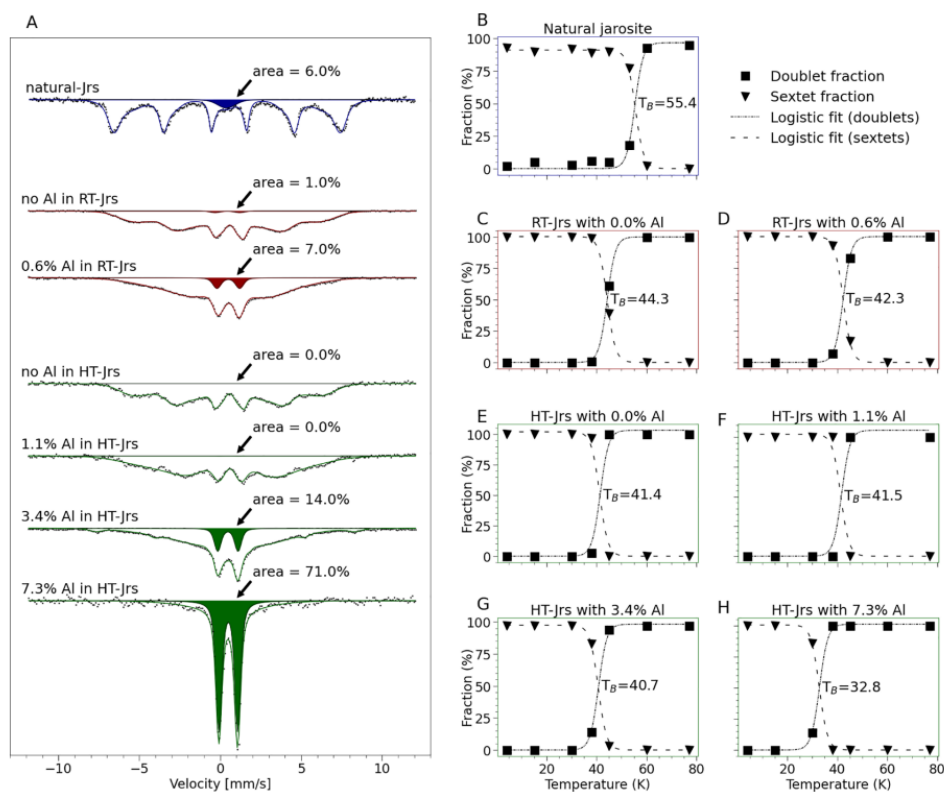


Рисунок 19 – Мессбауэровские спектры природного ярозита (natural-Jrs) и образцов, полученных осаждением при комнатной температуре (RT-Jrs) и в гидротермальных условиях (HT-Jrs), измеренные при температуре 38 K (A). Черные точки соответствуют экспериментальным данным, цветные линии представляют сумму аппроксимированных компонент, закрашенная область – вклад аппроксимированной парамагнитной компоненты, соответствующей состоянию соединения выше температуры магнитной блокировки (T_B), за исключением природного образца. Графики В-Н: зависимости долей секстетов и дублетов от температуры для исследованных образцов [192]

В совокупности, рассмотренные выше работы показывают, что изоморфное замещение $Al^{3+}-Fe^{3+}$ в алуниноподобной структуре на примере сульфатсодержащих соединений реализуется в октаэдрической позиции *B* без существенного нарушения общей симметрии кристаллической решетки, однако сопровождается

рядом структурных изменений, оказывающих существенное влияние на физико-химические свойства соединений. Анализ рентгенодифракционных данных показывает линейное уменьшение величины параметра элементарной ячейки «a» при увеличении соотношения $Al/(Al+Fe)$ при практически неизменной величине параметра «c», что связано с жесткостью каркаса, образованного преимущественно SO_4 -тетраэдрами. Спектроскопические исследования (ИК, Раман) отражают уширение и смещение полос в областях колебаний OH-групп и SO_4 , указывая на локальные искажения октаэдрической координации, что, по-видимому, связано с различной локализацией гидроксильных групп при замещении Fe^{3+} на Al^{3+} . Эти данные объясняют редкость природных минералов с промежуточными составами вблизи $Fe/(Fe+Al) = 0.5$, а также сложность получения таких составов в лабораторных условиях, в том числе, вследствие склонности к разложению.

Проведенный анализ показывает, что фосфатсодержащие соединения с алуниноподобной структурой в контексте изучения процессов изоморфного замещения практически не исследованы, либо имеющиеся данные носят фрагментарный и несистематический характер [65,66], в отличие от сульфатсодержащих аналогов, для которых в литературе представлены обширные экспериментальные данные. Кроме того, практически отсутствуют данные о взаимосвязи условий синтеза, состава, структуры и морфологических параметров частиц фосфатсодержащих индивидуальных соединений и твердых растворов с алуниноподобной структурой.

Анализ литературных данных показал, что процессы формирования, структура и изоморфизм сульфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой изучены достаточно подробно, когда как эти сведения для фосфатсодержащих аналогов ограничены или вовсе отсутствуют (в случае системы $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ - $BiFe_3(PO_4)_2(OH)_6$). Это подчеркивает актуальность данной работы и ее цель, направленную на определение условий и механизмов формирования соединения с алуниноподобной структурой в системе $Bi_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в гидротермальных средах, а также концентрационных и температурных пределов устойчивости этих соединений.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Метод синтеза

Стадия осаждения из водных растворов

На этой стадии проводилось приготовление и смешение двух водных растворов.

Первый раствор представлял собой кислый водный раствор ($\text{pH} \sim 1$), приготовленный путем растворения $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и/или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в 6М HNO_3 (ос.ч.) с целью предотвращения выпадения осадка гидроксидов и получения истинного раствора.

Все навески были рассчитаны исходя из стехиометрии формирования $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($0 \leq x \leq 1.0$) и растворялись в 6М HNO_3 при перемешивании в течение 15 минут при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

Второй раствор представлял собой нейтральный водный раствор ($\text{pH} \sim 7 \pm 0.5$), приготовленный путем растворения навески $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в дистиллированной воде.

Далее к первому раствору по каплям и при перемешивании приливался второй раствор. При этом наблюдалось выпадение белого осадка. Перемешивание полученной суспензии осуществлялось в течение 15 минут.

К полученной суспензии по каплям и при перемешивании приливался раствор 1М NaOH с целью достижения необходимой величины pH 5, 7, 9 или 11 ± 0.5 . Величину pH суспензий оценивали серией индикаторных полосок для узких диапазонов pH с погрешностью определения ± 0.5 . Полученные водно-солевые суспензии перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 15 минут.

Стадия гидротермальной обработки

Обработку полученных суспензий в гидротермальных условиях проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми ампулами при температурах 160 или 200°C , давлении $\sim 6\text{--}7$ МПа (коэффициент заполнения автоклава 0.75 ± 0.05) с различной продолжительностью изотермической выдержки. Водно-солевая суспензия помещалась в автоклав при комнатной температуре, а затем автоклав ставился в

предварительно разогретый до температуры 160 или 200°C сушильный шкаф BINDER ED 23. После изотермической выдержки автоклав вынимался из шкафа и самопроизвольно остывал до комнатной температуры.

Стадия очистки и сушки осадков

Полученные осадки отделяли на центрифуге Sky Line CM-6M (3500 об./мин.), промывали дистиллированной водой 6 циклов до нейтральной среды и сушили при температуре 80°C в течение 6 часов.

2.2 Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Определение морфологии, размеров частиц и элементного состава образцов осуществляли методом растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (TESCAN Brno, Чешская республика) с приставкой для элементного анализа X-Act (Oxford Instruments plc, Великобритания). Полученные микрофотографии анализировали в программном комплексе ImageJ.

Элементный состав образцов определяли после их гомогенизации. Элементы Bi, Fe, Al и P определяли с погрешностью 2 ат. %.

2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе Zeiss Libra 200FE (Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы готовили диспергированием навески порошка в этиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Полученную суспензию наносили на медную перфорированную подложку с тонкой углеродной пленкой и высушивали.

2.4 Рентгенодифракционный анализ

Полученные высокодисперсные порошковые образцы анализировали на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Rigaku, Япония), работающем в Брэгг-Брентано геометрии и оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом. Монохроматизация излучения (Cu-K α дублетная рентгеновская линия) проводилась с помощью никелевого K β -фильтра. Рентгенодифракционные

рефлексы регистрировались посредством полупроводникового линейного детектора D/teX Ultra 250 (Rigaku, Япония). Измерения проводились в симметричном 2θ - θ режиме (с углом дифракции 2θ и углом θ отражения рентгеновских лучей от поверхности образца) при комнатной температуре окружающего воздуха. Скорость съемки всех рентгеновских дифрактограмм составляла $0.5^\circ/\text{мин}$ в диапазоне величин 2θ 10 - 80° , за исключением дифрактограммы, полученной в режиме $0.1^\circ/\text{мин}$ в диапазоне величин 2θ 10 - 120° с целью уточнения структуры $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Качественный рентгенофазовый анализ экспериментально полученных дифрактограмм проводили с использованием баз данных Match, PDF-2 и COD функцией псевдо-Фойгта с конечным R -фактором сходимости от 4 до 8 %.

Для количественного рентгенофазового анализа всех образцов использовали в качестве внутреннего эталона порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (х.ч.). Полученные дифрактограммы анализировали и обрабатывали при помощи программного комплекса Rigaku SmartLab 3.

Размеры кристаллитов определяли методами Шеррера, Халдера-Вагнера и Холла. Объемное распределение кристаллитов по размерам, средневзвешенное значение и моду определяли методом фундаментальных параметров (Rigaku SmartLab 3) с логнормальной функцией распределения.

Программный комплекс Rigaku SmartLab 3 дает возможность автоматически учитывать аппаратное уширение пиков (аппаратное занижение значений размеров кристаллитов). Для определения коэффициента аппаратного уширения и дальнейшего его учета в методе Шеррера использовали дифрактограмму эталонной пластины монокристаллического SrTiO_3 .

С целью уточнения структуры проводили дополнительные рентгенодифракционные измерения порошка, содержащего кристаллическое соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученного после 14 суток выдержки в изотермических условиях, в смеси с порошковым стандартом Si640f (NIST, США) со скоростным режимом съемки дифрактограммы 0.1 град/мин. Определяли угловые поправки экспериментальной дифрактограммы (на ноль детектора $\Delta 2\theta_{\text{zero}}$

и смещение $Displ$ из-за несовпадения поверхности образца с фокальной плоскостью дифрактометра).

Для образца, полученного в результате 14 суток изотермической выдержки в гидротермальных условиях, на котором проводились исследования структуры вейлендита $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$, РФА проводился с помощью программ *EVA* [194]. При идентификации возможных кристаллических фаз использовалась порошковая база данных PDF-2 (Powder Diffraction File-2) [195]. При помощи этой же программы «*EVA*» определялись параметры наблюдаемых рентгенодифракционных рефлексов (углы Брэгга 2θ и максимальные – I_{max} и интегральные – I_{int} интенсивности) этого образца для дальнейшего анализа. По найденным углам Брэгга 2θ проиндексированных наблюдаемых рефлексов вейлендита, исправленных на угловые поправки $\Delta 2\theta_{zero}$ и $\Delta 2\theta_{displ} = 2 \cdot Displ / R_{gon} \cdot \cos(\theta)$, где R_{gon} - известный радиус гониометра дифрактометра и θ - половина наблюдаемого угла Брэгга рефлекса, методом наименьших квадратов по программе *Celsiz* [196] считались параметры элементарной ячейки кристаллической фазы вейлендита.

Подгонка дифрактограммы образца после 14-суточной изотермической выдержки осуществлялась методами Ле-Бейла [197] и Ритвельда [198]. В методе Ле-Бейла необходимо задание только пространственной группы соединения и примерных значений параметров его элементарной ячейки, которые уточняются в процессе подгонки. Интенсивности рефлексов в методе Ле-Бейла не рассчитываются из параметров структуры (координат атомов, их температурных факторов и заселенности позиций), как в методе Ритвельда, а берутся прямо из наблюдаемой интенсивности рефлексов на дифрактограмме, что позволяет избежать моделирования влияния преимущественной ориентации. Вместе с тем, в отличие от метода Ле-Бейла, метод Ритвельда позволяет уточнить не только параметры элементарной ячейки, но и все остальные параметры структуры. Для подгонок методами Ле-Бейла и Ритвельда использовалась программа «*TOPAS*» [199]. Дублет $Cu-K_{\alpha}$ описывался спектром из 5 линий [200], как рекомендуется в [199] для излучения, монохроматизированного Ni фильтром. Фон описывался полиномом Чебышева 5-ого порядка [199] с вкладом гиперболической функции

фона для малых углов $2\theta < 10^\circ$. Профили рефлексов описывались в рамках модели псевдо-Фойгта в модификации Томсона-Кокса-Гастингса (pseudo-Voigt Thomson-Cox-Hastings, «pV-TCHZ» в «*TOPAS*»,) [199,201]. В уточнении использовалась весовая схема $w_i = 1/y_i$, где y_i – интенсивность (в импульсах) на шаге i рентгенодифракционной картины.

2.5 Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Исследование температурных границ устойчивости соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с высокотемпературной приставкой НТК 1200 N (Anton Paar, Австрия). Температуру повышали с шагом в 50°C от 25 до 500°C . При каждом температурном шаге производили изотермическую выдержку образца в течение 10 минут и после проводили съемку дифрактограммы в режиме: шаг сканирования 0.04° , время выдержки в точке 0.6 с.

2.6 Синхронный термический анализ

Синхронный термический анализ порошка, содержащего нанокристаллический $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, проводили с использованием масс-спектрометрии для анализа выделившихся газов на STA 429 CD (Netzsch, Германия) в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C со скоростью нагрева $10^\circ/\text{мин}$ от 25 до 950°C . Пары выделившегося газа пропускали через нагретую до 200°C камеру масс-спектрометра.

Для анализа процессов дегидратации структуры термический анализ порошков проводили в двух режимах нагрева: в условиях скорости нагрева $2^\circ/\text{мин}$ и $10^\circ/\text{мин}$ с шагом изотермической выдержки 30 минут.

2.7 ИК – спектроскопия

Инфракрасные спектры в режиме пропускания снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202 (Инфраспек, Россия). Образцы для съемки предварительно готовили прессованием таблеток с KBr (ч.д.а.). Навески образца и бромида калия после растирания прессовали при давлении ~ 10 атм. Полученные ИК – спектры обрабатывали в программном комплексе OriginLab.

2.8 Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры были получены с использованием спектрометра НТ-МДТ (Россия), который оснащен диодным лазером с длиной волны 532 нм и 100-кратным объективом. Спектры были записаны с использованием электромагнитного пучка плотностью $\sim 100 \text{ Вт/см}^2$.

2.9 Гелиевая пикнометрия

Пикнометрическую плотность высокодисперсных порошков определяли методом гелиевой пикнометрии на гелиевом пикнометре Quantachrome Ultrapycnometer 1000 (Quantachrome Instruments, США).

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}(\text{NaOH}, \text{HNO}_3)$

Термодинамический анализ процессов фазообразования в многокомпонентных водно-солевых системах, содержащих катионы висмута, алюминия, железа и фосфат-анионы, сопряжен с рядом ограничений и неоднозначностей. Это связано, прежде всего, с экспериментальной неопределенностью качественного и количественного анализа распределения компонентов в водно-солевой среде на различных стадиях, предшествующих процессу нуклеации твердой фазы, а также с неопределенностью в определении термодинамических свойств индивидуальных компонентов на этих стадиях.

Существует ряд работ, посвященных исследованию структурных параметров полиядерных гидроксо- и оксокомплексов, выделенных из водно-солевых растворов и охарактеризованных методами рентгеноструктурного анализа, EXAFS/XANES-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и др. [202-205]. Однако, осуществление условий для реализации процессов кристаллизации метастабильных индивидуальных соединений, как правило, сопровождается изменением параметров водно-солевой системы (ионной силы, активности компонентов, температуры, степени дегидратации компонентов и др.), что может приводить к стабилизации отдельных структурных каркасов и способствовать выделению этих индивидуальных соединений, необязательно существующих в исходном водно-солевом растворе [205].

В связи с этим остается открытым вопрос о степени структурной и термодинамической эквивалентности между выделенным кристаллическим соединением и соответствующими растворенными предшественниками, находящимися в водно-солевой среде. Особенно существенной данная проблема является для многокомпонентных водно-солевых систем, склонных к относительно «быстрым» процессам оляции и оксоляции, приводящим к образованию полиядерных гидроксо- и оксокомплексов различного состава и степени

полимеризации, а также различным промежуточным метастабильным состояниям, предшествующим нуклеации твердой фазы [206-208].

Дополнительное ограничение также связано с тем, что даже современные «*in situ*» методы исследования [205,209] не позволяют однозначно установить состав и структуру сосуществующих водорастворимых форм на различных стадиях, предшествующих стадии нуклеации твердой фазы, особенно в многокомпонентных растворах. Вследствие этого термодинамические свойства полиядерных гидроксокомплексов являются ограниченными, модельно-зависимыми, а также в существенной степени зависят от условий их определения и зачастую такие данные базируются на решении систем уравнений с использованием термодинамических данных моноядерных форм [210-213].

В связи с этим для термодинамического анализа подобных водно-солевых систем и равновесий «твердая фаза-подвижная среда» используются приближения, основанные на учете преимущественно моноядерных гидроксокомплексов [214-219]. Более того, данные моноядерные комплексы могут образовываться в таких системах на ранних стадиях непосредственно перед процессами оляции и оксоляции, а состав таких водных сред вполне может рассматриваться как формальное начальное термодинамическое состояние системы.

Термодинамический анализ фазовых равновесий в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в условиях гидротермальной кристаллизации твердой фазы проводили со следующими допущениями: вода при температуре 150 и 200°C находится в жидком состоянии и общий объем смеси не изменяется; термодинамические свойства и температурные зависимости для соединений $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и BiPO_4 рассчитывались методами инкрементов для структурных типов вейлендита, заирита и ксименгита, соответственно; учет образования гидроксокомплексов Bi, Al и Fe ограничен четырьмя моноядерными формами для каждого элемента, соответственно; пренебрежение размерными эффектами термодинамических свойств в связи с их малым вкладом для частиц ~ 5 мкм и больше; постоянство величин давления и температуры в системе; коэффициенты активности ионов оценивали используя

уравнение Дэвис [220], а температурные зависимости этих величин оценивали на основе данных из работы [221].

Термодинамические параметры, необходимые для термодинамического анализа устойчивости фаз при различных температурах были взяты из базы данных термодинамических величин HSC 6.0 [222] и указаны в таблице 4. Термодинамические параметры соединений $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и BiPO_4 , информация о которых отсутствует в базах данных, рассчитывали методом инкрементов по данным из работ [223,224]. Величины констант стойкости гидроксокомплексов железа (III) оценены по данным работы [225].

Таблица 4 – Значения энергии Гиббса образования соединений, ионов и значения констант стойкости и диссоциации водорастворимых форм при температурах 25, 150 и 200°C

Соединение	Температура		
	25°C	150°C	200°C
ΔG_m° , кДж/моль			
Bi_2O_3	-497 ± 9	-463 ± 9	-450 ± 9
BiOOH	-370 ± 12	-362 ± 12	-359 ± 12
BiPO_4^*	-1210 ± 20	-1228 ± 20	-1236 ± 20
Fe_2O_3	-741 ± 13	-707 ± 13	-694 ± 13
FeOOH	-490 ± 11	-460 ± 11	-448 ± 11
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1657 ± 18	-1560 ± 18	-1522 ± 18
$\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6^*$	-3671 ± 32	-3687 ± 32	-3693 ± 32
$\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6^*$	-5002 ± 32	-5018 ± 32	-5024 ± 32
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-237.14	-217.37	-210
$\text{Bi}^{3+}_{(\text{p})}$	96 ± 5	102 ± 12	105 ± 12
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{p})}$	-17 ± 2	-2 ± 2	5 ± 2
$\text{Al}^{3+}_{(\text{p})}$	-492 ± 8	-470 ± 8	-460 ± 8
$\text{PO}_4^{3-}_{(\text{p})}$	-1026 ± 12	-904 ± 12	-848 ± 12
$\text{OH}^{-}_{(\text{p})}$	-157 ± 9	-123 ± 9	-107 ± 9

Константы ступенчатой диссоциации H_3PO_4			
H_3PO_4	$\text{p}K_1 = 2.14 \pm 0.05$	$\text{p}K_1 = 2.94 \pm 0.05$	$\text{p}K_1 = 3.37 \pm 0.05$
	$\text{p}K_2 = 7.20 \pm 0.08$	$\text{p}K_2 = 8.00 \pm 0.08$	$\text{p}K_2 = 8.43 \pm 0.08$
	$\text{p}K_3 = 13.32 \pm 0.12$	$\text{p}K_3 = 14.12 \pm 0.12$	$\text{p}K_3 = 14.55 \pm 0.12$
Константа автопротолиза H_2O			
H_2O	$\text{p}K_w = 14.00$	$\text{p}K_w = 11.63$	$\text{p}K_w = 11.28$
Константы стойкости водорастворимых комплексов $\text{M}(\text{OH})_i^{3-i}$			
$\text{Bi}(\text{OH})_i^{3-i}$	$\lg\beta_1 = 12.89 \pm 0.6$	$\lg\beta_1 = 9.39 \pm 0.6$	$\lg\beta_1 = 9.38 \pm 0.6$
	$\lg\beta_2 = 24.70 \pm 0.9$	$\lg\beta_2 = 21.20 \pm 0.9$	$\lg\beta_2 = 21.19 \pm 0.9$
	$\lg\beta_3 = 33.79 \pm 0.6$	$\lg\beta_3 = 30.29 \pm 0.6$	$\lg\beta_3 = 30.28 \pm 0.6$
	$\lg\beta_4 = 34.89 \pm 0.8$	$\lg\beta_4 = 31.39 \pm 0.8$	$\lg\beta_4 = 31.38 \pm 0.8$
$\text{Fe}(\text{OH})_i^{3-i**}$	$\lg\beta_1 = 11.50 \pm 0.7$	$\lg\beta_1 = 10.40 \pm 0.7$	$\lg\beta_1 = 10.40 \pm 0.7$
	$\lg\beta_2 = 21.50 \pm 0.5$	$\lg\beta_2 = 18.70 \pm 0.5$	$\lg\beta_2 = 18.50 \pm 0.5$
	$\lg\beta_3 = 30.50 \pm 0.6$	$\lg\beta_3 = 26.50 \pm 0.6$	$\lg\beta_3 = 26.30 \pm 0.6$
	$\lg\beta_4 = 34.00 \pm 0.5$	$\lg\beta_4 = 30.00 \pm 0.5$	$\lg\beta_4 = 30.00 \pm 0.5$
$\text{Al}(\text{OH})_i^{3-i}$	$\lg\beta_1 = 9.55 \pm 0.5$	$\lg\beta_1 = 7.74 \pm 0.5$	$\lg\beta_1 = 7.73 \pm 0.5$
	$\lg\beta_2 = 18.08 \pm 0.7$	$\lg\beta_2 = 15.30 \pm 0.7$	$\lg\beta_2 = 15.29 \pm 0.7$
	$\lg\beta_3 = 26.27 \pm 0.8$	$\lg\beta_3 = 22.77 \pm 0.8$	$\lg\beta_3 = 22.76 \pm 0.8$
	$\lg\beta_4 = 32.71 \pm 0.5$	$\lg\beta_4 = 29.21 \pm 0.5$	$\lg\beta_4 = 29.20 \pm 0.5$

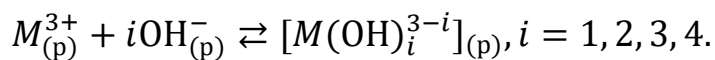
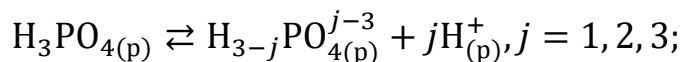
* - рассчитаны методом инкрементов по данным из работ [223,224].

** - оценены по данным работы [225]

3.1 Анализ фазового состояния в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Термодинамический анализ состава среды был проведен со следующими суммарными молярными концентрациями компонентов (связанных и несвязанных): $C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$. Величина pH раствора регулируется активностями NaOH и HNO_3 . Каждый катион связан с NO_3^- , а анион с Na^+ в соотношениях, удовлетворяющих общей электронейтральности молекулы. Принято, что степень диссоциации таких солей во всех рассмотренных условиях стремится к 1.

В водно-солевом истинном растворе устанавливаются следующие равновесия:



Мольные доли свободных ионов $\text{M}_{(\text{p})}^{3+}$ и $\text{PO}_{4(\text{p})}^{3-}$, а также их связанных форм (аквагидроксокомплексов в случае $\text{M}(\text{III})$ и протонированных форм в случае ортофосфат-иона) были рассчитаны по следующим уравнениям в диапазоне величин pH 0-14 с шагом 0.1 при температурах $T = 25, 150$ и 200°C :

$$X_{\text{H}_{3-j}\text{PO}_4^{j-3}}(\text{pH}, T) = \frac{(\prod_{a=1}^j K_a) a_{\text{H}^+}^{3-j}}{a_{\text{H}^+}^3 + K_1 a_{\text{H}^+}^2 + K_1 K_2 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2 K_3} \quad (j = 0, \dots, 3);$$

$$X_{\text{M}(\text{OH})_i^{3-i}}(\text{pH}, T) = \frac{\beta_i a_{\text{OH}^-}^i}{1 + \sum_{m=1}^n \beta_m a_{\text{OH}^-}^m} \quad (i = 0, \dots, 4),$$

где $X_{\text{H}_{3-j}\text{PO}_4^{j-3}}$ – мольная доля j -й формы ортофосфат-иона, a_{H^+} и a_{OH^-} – активности катиона $\text{H}_{(\text{p})}^+$ и аниона $\text{OH}_{(\text{p})}^-$ в водно-солевой среде при T соответственно; K_j – константа диссоциации фосфорной кислоты j -й ступени при T ; $X_{\text{M}(\text{OH})_i^{3-i}}$ – мольная доля i -го мооядерного гидроксокомплекса $\text{M}(\text{III})$, β_i – константа стойкости i -го мооядерного аквагидроксокомплекса $\text{M}(\text{III})$ при T .

Полученные величины далее приведены к виду, соответствующему мольным долям многокомпонентного водно-солевого раствора состава $C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$:

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_q n_q}; \sum_k x_k = 1,$$

где x_k – мольная доля водорастворимого k -го компонента; n_k – количество вещества k -го водорастворимого компонента; $\sum_q n_q$ – суммарное количество вещества всех водорастворимых форм $\text{M}(\text{III})$ и ортофосфата, учитываемых в расчете (табл. 4). Ионную силу водной солевой среды рассчитывали в каждой точке величины pH от 0 до 14 с шагом 0.1, а из полученной величины – коэффициенты активностей, используя уравнение Дэвис с учетом влияния температуры.

Построенная диаграмма кислотно-основных равновесий (рис. 20), реализующихся в водно-солевом истинном растворе, характеризует состав исходного раствора перед началом процессов оляции, оксоляции и кристаллизации твердой фазы.

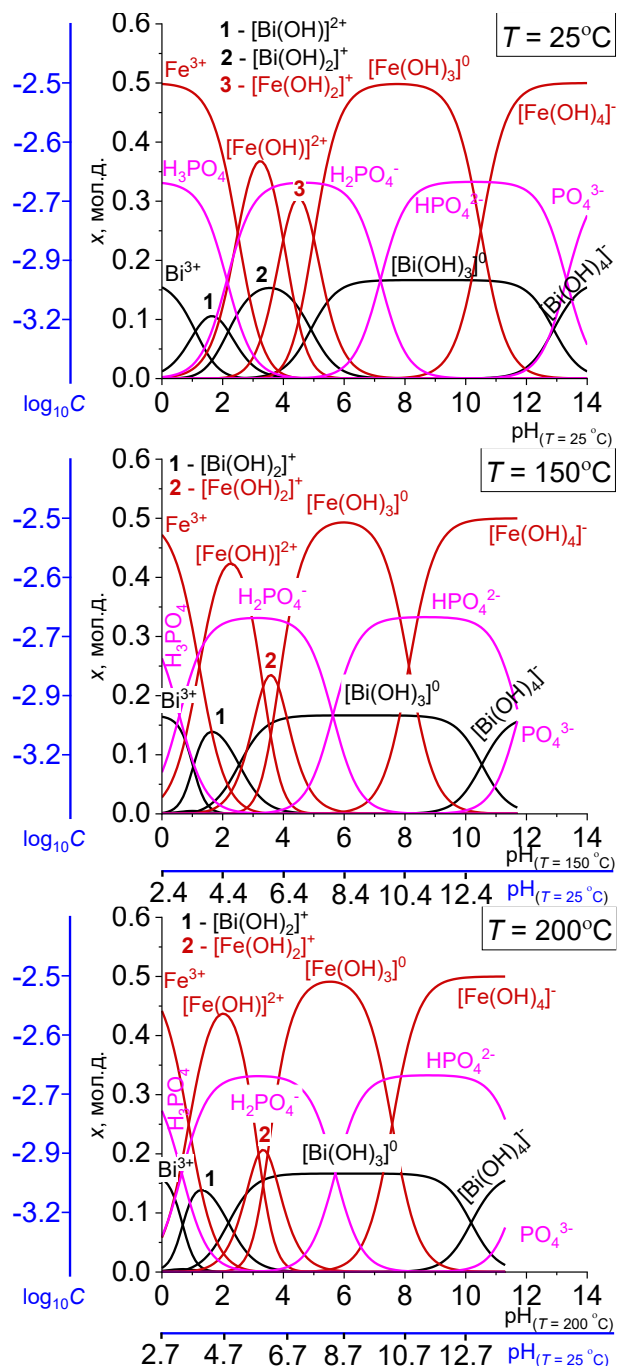


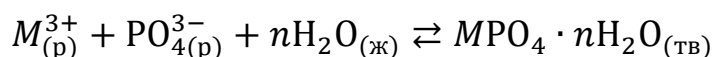
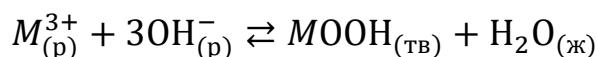
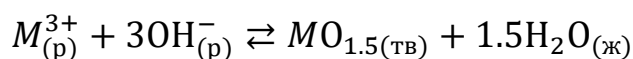
Рисунок 20 – Диаграммы кислотно-основных равновесий в водно-солевом истинном растворе ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$) при температурах 25, 150 и 200°C перед началом процессов оляции, оксоляции и формирования твердой фазы

При температуре 25°C в сильноокислой области ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} < 2$) по результатам расчета преобладают формы висмута Bi^{3+} , $[\text{Bi}(\text{OH})]^{2+}$ и железа Fe^{3+} , а также протонированные фосфаты в виде H_3PO_4 и H_2PO_4^- . Такой состав, в целом, характеризует относительно высокую устойчивость водорастворимых соединений и, как следствие, низкую склонность к образованию твердых фаз. При увеличении величины $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ до 4-7 термодинамический анализ показывает увеличение доли слабозаряженных и нейтральных форм висмута и железа, а также форм H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} . Это говорит о более благоприятных условиях для совместного осаждения фосфатных и оксигидроксидных соединений с возможным образованием частиц-предшественников для последующей кристаллизации более сложных оксидных соединений в данной системе. В щелочной среде ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} > 10$) термодинамический анализ показал образование устойчивых анионных гидроксокомплексов, что говорит о тенденции снижения склонности к кристаллизации в данных условиях.

При температуре 150°C термодинамический анализ показал некоторое изменение распределения водорастворимых форм. В частности, влияние комплекса $[\text{Bi}(\text{OH})]^{2+}$ не столь значительно (рис. 20). Картина распределения компонентов в зависимости от величины pH реакционной среды при температуре 200°C меняется незначительно по сравнению с температурой 150°C. Это связано, прежде всего, с нелинейным характером зависимостей констант равновесий на этом температурном интервале (табл. 4). Стоит отметить, что соотношение компонентов в зависимости от начального значения pH водно-солевой среды при смешении реагентов на стадии осаждения ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$) и повышении температуры этой среды до 150 и 200°C несколько изменяется (рис. 20).

После термодинамической оценки влияния величины pH и температуры на качественный и количественный состав водорастворимых компонентов в водно-солевой среде перед началом процессов кристаллизации, имеет смысл учесть вклад равновесий в растворе на последующую кристаллизацию ряда возможных соединений. Или, другими словами, вклад гомогенных равновесий в величину мольной энергии Гиббса гетерогенных процессов формирования твердых фаз из

этих растворов. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (NaOH , HNO_3) на стадиях смешения реагентов вероятно образование следующих твердых фаз: $\text{BiO}_{1.5}$, BiOOH , BiPO_4 , $\text{FeO}_{1.5}$, FeOOH , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для термодинамического анализа устойчивости этих фаз в зависимости от величины pH водно-солевой среды процессы их образования из аквакоординированных ионов в растворе можно описать следующими химическими уравнениями:



Нецелые индексы в химических формулах соединений были выбраны для последующего корректного сравнения количественных величин изменения мольной энергии Гиббса между различными фазами, на формульную единицу которых приходится 1 катион металла, например $\text{FeO}_{1.5}$ и FeOOH .

Реакционные отношения (Q), характеризующие состав водно-солевой среды при различных значениях pH и T для рассматриваемых процессов, определяются следующими выражениями:

$$Q = \frac{1}{x_{M^{3+}} \cdot C_M \cdot f_{M^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3}; \quad Q = \frac{1}{x_{M^{3+}} \cdot C_M \cdot f_{M^{3+}} \cdot x_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot C_{\text{PO}_4} \cdot f_{\text{PO}_4^{3-}}},$$

где $x_{M^{3+}}$ и $x_{\text{PO}_4^{3-}}$ – мольные доли несвязанных катионов $M_{(p)}^{3+}$ и анионов $\text{PO}_{4(p)}^{3-}$ в водно-солевой среде, соответственно; C_M и C_{PO_4} – общие мольные концентрации водорастворимых форм M и PO_4 , соответственно; $f_{M^{3+}}$ и $f_{\text{PO}_4^{3-}}$ – коэффициенты активности несвязанных катиона $M_{(p)}^{3+}$ и аниона $\text{PO}_{4(p)}^{3-}$, соответственно; a_{OH^-} – активность анионов $\text{OH}_{(p)}^-$ в водно-солевой среде.

Для расчета мольной энергии Гиббса процесса образования твердой фазы с учетом гомогенных равновесий в водно-солевой среде, определяемых величиной pH и температурой, было использовано уравнение изотермы химической реакции [226-229]:

$$\Delta_r G_m(T, \text{pH}) = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln Q,$$

где $\Delta_r G_m^\circ(T)$ – изменение мольной энергии Гиббса гетерогенного процесса формирования 1 моля твердой фазы при температуре T ; $RT\ln Q$ – вклад в мольную энергию Гиббса процесса образования твердой фазы, обусловленный составом водно-солевой среды, который определяется кислотно-основными равновесиями при заданных значениях pH и T .

В качестве примера следует отдельно рассмотреть процесс кристаллизации $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водно-солевого раствора при 200°C (рис. 21).

Из представленного рисунка следует, что величина $RT\ln Q$ во всем диапазоне величин pH всегда положительна и отражает вклад конкурирующих гомогенных равновесий. Величина $\Delta_r G_m^\circ(T)$ же характеризуется отрицательным характером величин, показывая лишь собственное сродство реагентов к образованию твердой фазы. Результирующая величина $\Delta_r G_m(T, \text{pH})$ характеризуется немонотонной зависимостью от величины pH и является отрицательной в диапазоне pH 0-8 (при $T=200^\circ\text{C}$) реакционной среды, а дальнейшее увеличение величины pH приводит к смене знака. Это позволяет говорить об области возможного формирования соединения $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}(\text{NaOH}, \text{HNO}_3)$, а величина $\Delta_r G_m(T, \text{pH})$ служит термодинамическим критерием выбора граничных условий синтеза $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в данных условиях. Полученная область значений pH устойчивости $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях согласуется с работами, посвященными формированию этого соединения в водно-солевых средах [230-232].

Аналогичным образом были построены зависимости $\Delta_r G_m(T, \text{pH})$ формирования $\text{BiO}_{1.5}$, BiOOH , BiPO_4 , $\text{FeO}_{1.5}$, FeOOH из водно-солевого раствора при температурах 25, 150 и 200°C (рис. 22). Так, при смешении водных растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и H_3PO_4 при комнатной температуре ($T = 25^\circ\text{C}$), согласно результатам расчета, можно ожидать формирование в кислой среде ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} < 7$) устойчивых в этих условиях BiPO_4 и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Стоит отметить, что BiPO_4 по результатам расчета может формироваться во всем рассмотренном диапазоне величин pH, что удовлетворительно согласуется с

результатами ряда работа [233-235], тогда как область возможного формирования $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ несколько меньше по величине $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ (2-8) (при $T = 25^\circ\text{C}$). Область возможного формирования соединений $\text{FeO}_{1.5}$, FeOOH , $\text{BiO}_{1.5}$ и BiOOH лежит в диапазоне pH 2-14. При этом зависимости $\Delta_r G_m(T, \text{pH})$ для пар фаз $\text{BiO}_{1.5}$ и BiOOH , и $\text{FeO}_{1.5}$, FeOOH мало различимы, что связано с близкими значениями $\Delta_r G_m^\circ(T)$.

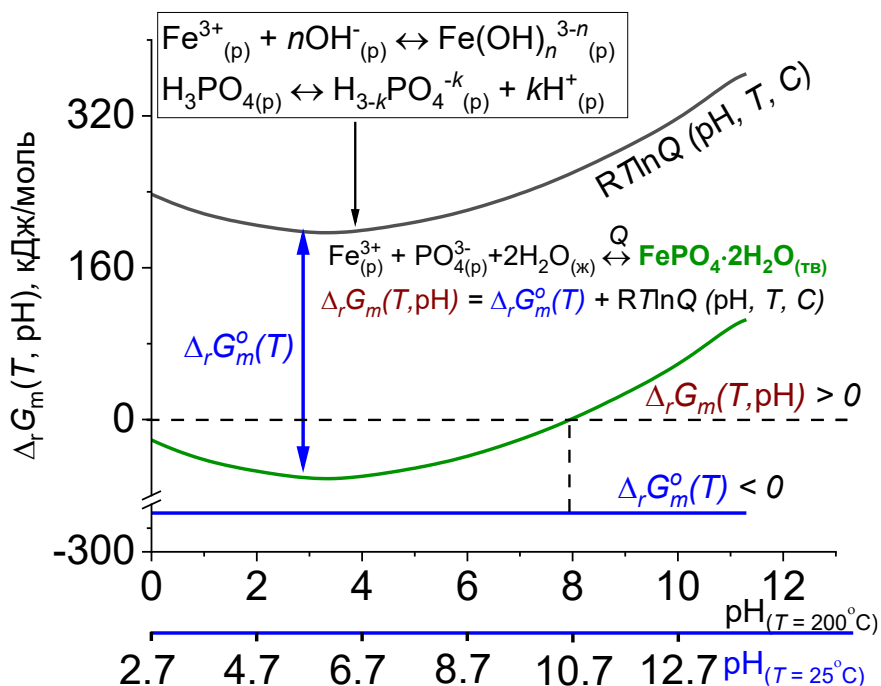


Рисунок 21 – Изменение величины мольной энергии Гиббса процесса образования твердой фазы $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: стандартной составляющей ($\Delta_r G_m^\circ(T)$) и результирующей величины ($\Delta_r G_m(T, \text{pH})$) с учетом гомогенных равновесий в водно-солевой среде ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ 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 $T = 200^\circ\text{C}$. 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

Таким образом, область наиболее вероятного возможного совместного осаждения при температуре 25°C всех рассмотренных соединений лежит в диапазоне $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ 2-8. Стоит отметить, что такой вывод делается на основе всех допущений, описанных ранее, и что не менее важно, для системы, находящейся в термодинамическом равновесии. На практике же эта область величин pH может

несколько отличаться в связи с кинетическими факторами - последовательностью смешения реагентов, температурными и концентрационными неоднородностями и другими параметрами. В связи с этим полученные результаты показывают большую или меньшую склонность к образованию той или иной фазы в зависимости от величины pH водно-солевой среды при температуре 25°C.

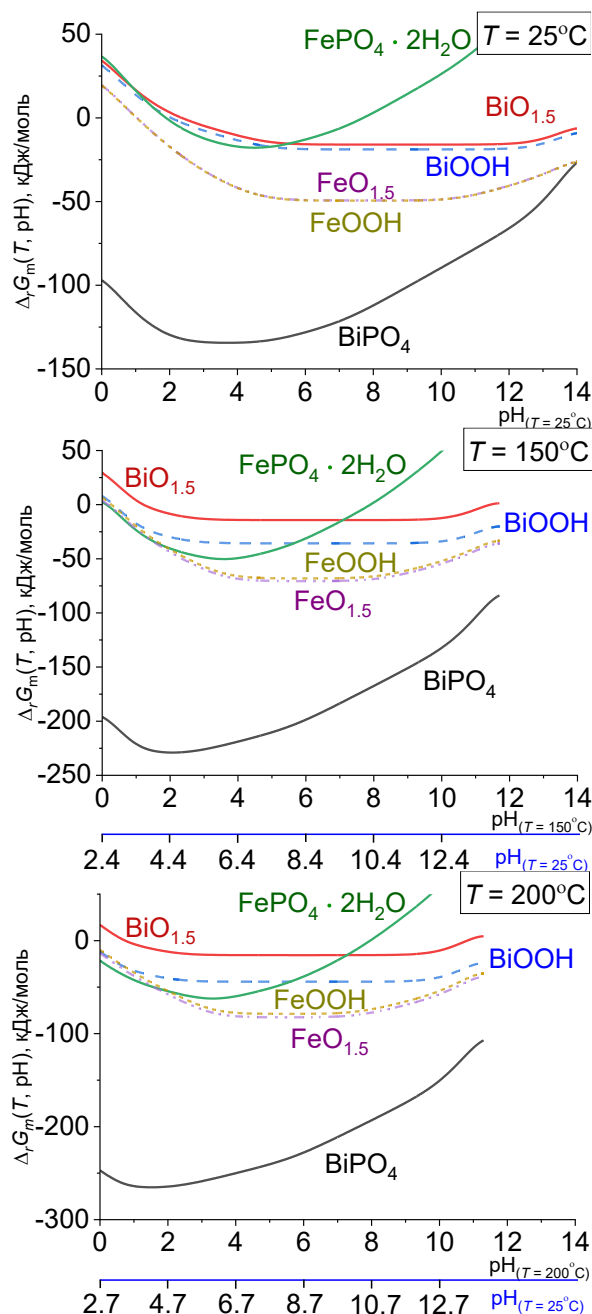


Рисунок 22 – Изменение молярной энергии Гиббса процесса кристаллизации различных соединений из водно-солевого истинного раствора ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$) в зависимости от величины pH при температуре 25, 150 и 200°C

При температуре 150°C, согласно результатам термодинамического анализа, совместное осаждение соединений $\text{FeO}_{1.5}$, FeOOH , $\text{BiO}_{1.5}$ и BiOOH может наблюдаться в диапазоне $\text{pH}_{(T=150^\circ\text{C})} = 1-12$ ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 3-14$), а при 200°C $\text{pH}_{(T=200^\circ\text{C})} = 1-11$ ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 4-14$). Образование BiPO_4 наблюдается во всем диапазоне величины pH и температур, согласно результатам анализа (рис. 22), тогда как для $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ области возможного формирования лежат в диапазоне величин $\text{pH}_{(T=150^\circ\text{C})} = 0.5-7$ ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 3-8$) при 150°C и $\text{pH}_{(T=200^\circ\text{C})} = 0-8$ ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 3-11$) при 200°C.

Для оценки диапазона величин pH устойчивости частиц $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ следует для начала рассмотреть процесс формирования этого соединения из истинного водно-солевого раствора:



Величины мольной энергии Гиббса этого процесса без учета гомогенных равновесий в водно-солевой среде $\Delta_r G_m^\circ(T)$ составляют -720 (25°C), -1235 (150°C), -1473 (200°C) кДж/моль. Анализируя результаты, представленные на рис. 23, можно сделать вывод о том, что мольная энергия Гиббса с учетом гомогенных равновесий в водно-солевой среде такого процесса является отрицательной величиной в диапазоне $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 2-10$ при температуре 25°C.

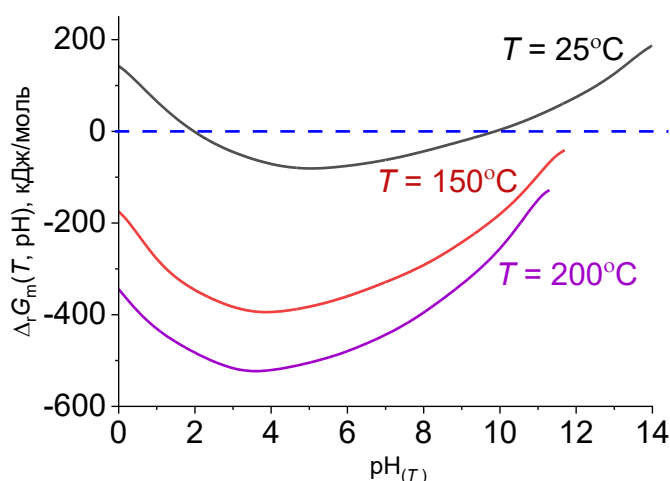


Рисунок 23 – Изменение мольной энергии Гиббса процесса формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ из истинного водно-солевого раствора ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$) в зависимости от величины pH этого раствора при температурах 25, 150 и 200°C

Однако, если рассматривать процесс формирования этого соединения с учетом образования других твердых фаз, в частности BiPO_4 , картина значительно меняется. При температуре 25°C мольная энергия Гиббса процесса формирования BiPO_4 значительно ниже, чем у $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 24) во всем рассмотренном диапазоне pH. Это говорит о том, что на стадии смешения реагентов при комнатной температуре вероятнее всего будет образовываться более устойчивый BiPO_4 , связывая практически все катионы висмута в свою структуру из водно-солевой среды, предотвращая процесс образования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Из оставшихся водорастворимых компонентов, вероятнее всего, будут образовываться твердые $\text{FeO}_{1.5}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 22).

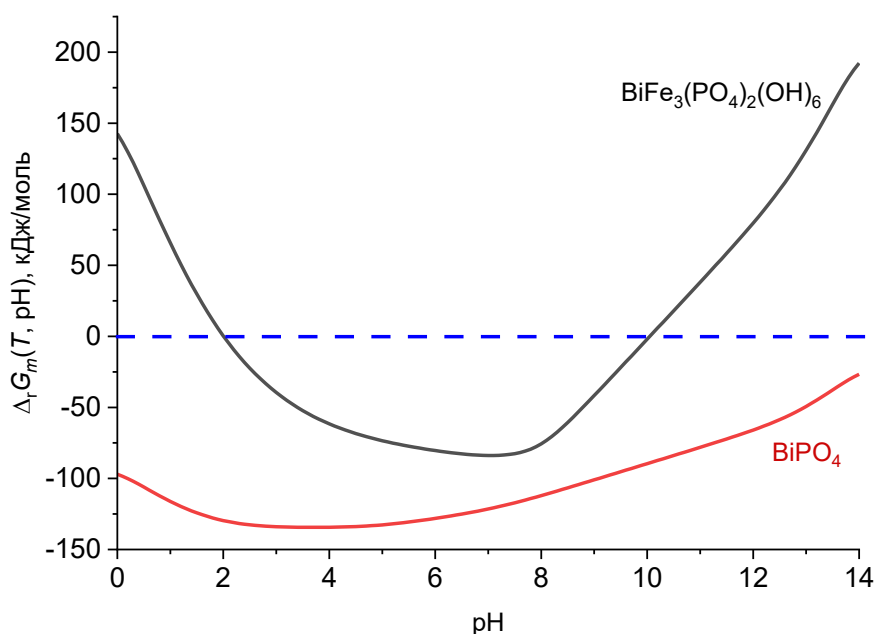
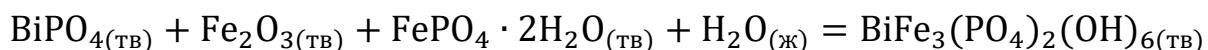


Рисунок 24 – Изменение мольной энергии Гиббса процессов формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и BiPO_4 из истинного водно-солевого раствора ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Fe}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$) в зависимости от величины pH этого раствора при температуре 25°C

Таким образом, на стадии смешения нитратов висмута, железа и фосфатсодержащего компонента с установившимся равновесием в диапазоне величин $\text{pH}_{T=25} = 2-8$ могут образовываться частицы BiPO_4 , $\text{FeO}_{1.5}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а реакцию формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях из водно-

солевой суспензии, содержащей эти частицы, можно представить следующим образом:



Как можно заметить (рис. 25), изменение величины мольной энергии Гиббса такого процесса является положительным вплоть до 170°C. В связи с тем, что данная реакция характеризуется взаимодействием твердых соединений (кроме жидкой воды), учет влияния pH для нее не имеет смысла и даст аналогичную зависимость (рис. 25) в любой точке pH. Однако, опираясь на диапазоны pH возможного формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, BiPO_4 , Fe_2O_3 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 компонентов, можно оценить условия формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ из водно-солевой суспензии при ее гидротермальной обработке. Таким образом, частицы индивидуального соединения $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ могут быть получены при нагревании выше 170°C водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 2-8$, содержащей частицы BiPO_4 , Fe_2O_3 и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

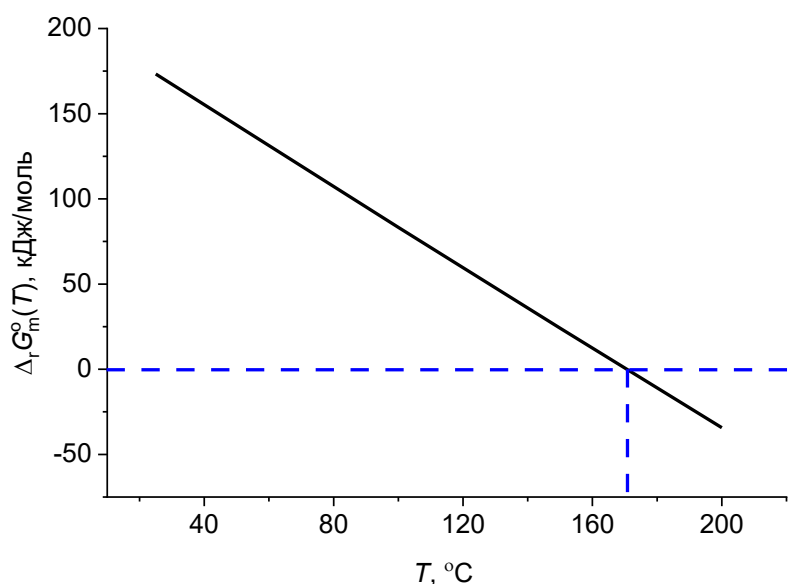


Рисунок 25 – Изменение мольной энергии Гиббса процесса формирования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ из $\text{BiPO}_{4(\text{ТВ})}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$ при различных температурах

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

На основе термодинамического анализа формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и BiPO_4 из истинного водно-солевого раствора в условиях, аналогичных условиям, рассмотренным для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, построена диаграмма (рис. 26), на которой обозначены оси pH_T – величина pH водной среды в автоклаве непосредственно во время изотермической выдержки (при 200°C), $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ – величина pH исходной водно-солевой суспензии при 25°C .

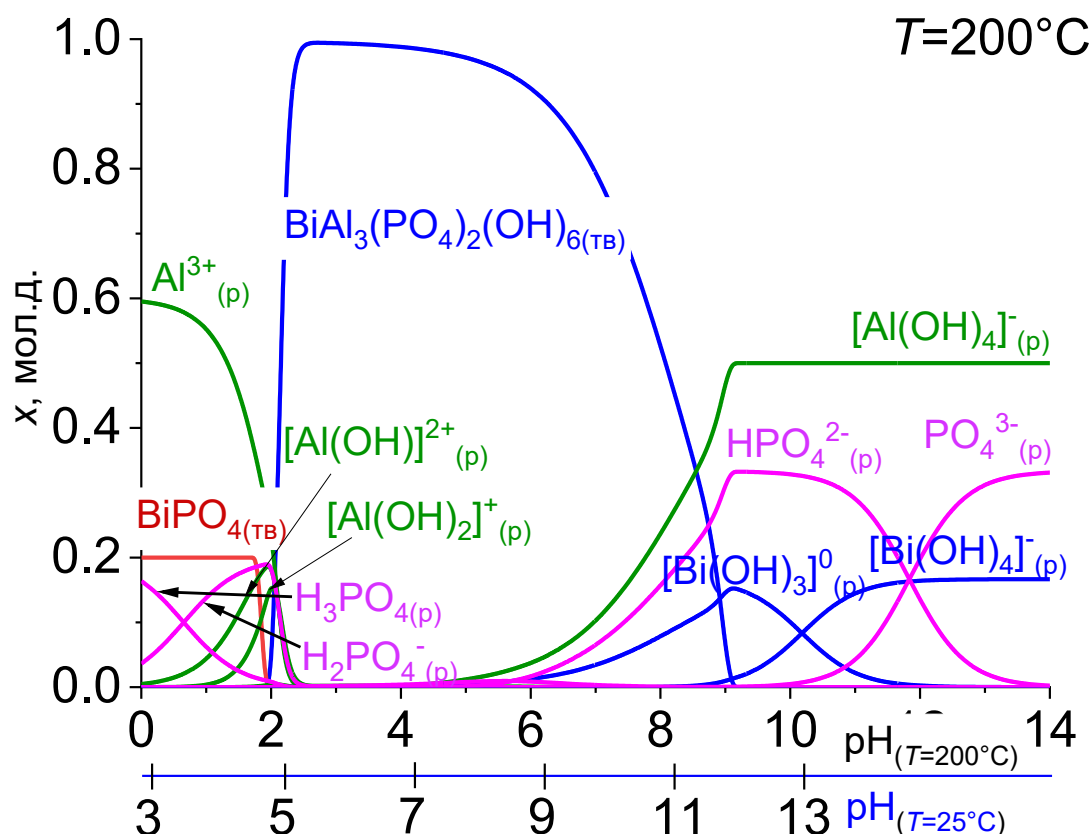
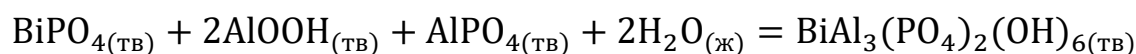


Рисунок 26 – Диаграмма равновесного распределения компонентов в жидкой фазе в водно-солевой гидротермальной системе $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6\text{-BiPO}_4\text{-H}_2\text{O}(\text{HNO}_3, \text{NaOH})$ в зависимости от величины pH при $T = 200^\circ\text{C}$ ($C_{\text{Bi}} = 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Al}} = 3C_{\text{Bi}}$, $C_{\text{PO}_4} = 2C_{\text{Bi}}$)

Анализируя полученную диаграмму фазовых равновесий 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. 26) можно сделать вывод, что наиболее устойчивым соединением является $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в интервале pH исходной водной суспензии 5-6 в условиях гидротермальной обработки при 200°C . Интервал $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ 6-9 характеризуется формированием этого соединения, однако

соединение частично переходит в раствор и находится в равновесии с водным раствором следующего состава: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, Na_2HPO_4 и $[\text{Bi}(\text{OH})_3]^0$. По мере увеличения величины $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ исходной водной суспензии с 9 до 12 равновесная мольная доля $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ заметно уменьшается в связи с большой растворимостью этого соединения в данных условиях, а водный раствор насыщается растворимыми связанными формами алюминия, фосфора и висмута. Ниже величины $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 4.7$ исходной водной суспензии после гидротермальной обработки ее при 200°C соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ по результатам расчета (рис. 26) не образуется. В данных условиях твердая фаза кристаллического фосфата висмута сосуществует с водным раствором сложного состава, представляющим собой связанные формы алюминия (полиядерные гидроксокомплексы) и фосфора (H_3PO_4 , NaH_2PO_4).

Реакцию формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с участием твердых соединений, которые могут образоваться на стадии смешения реагентов при 25°C , можно описать следующим образом:



Таким образом, частицы индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ могут быть получены при гидротермальной обработке водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5-11$, содержащей частицы BiPO_4 , AlOOH и AlPO_4 , при $T > 122^\circ\text{C}$ (рис. 27).

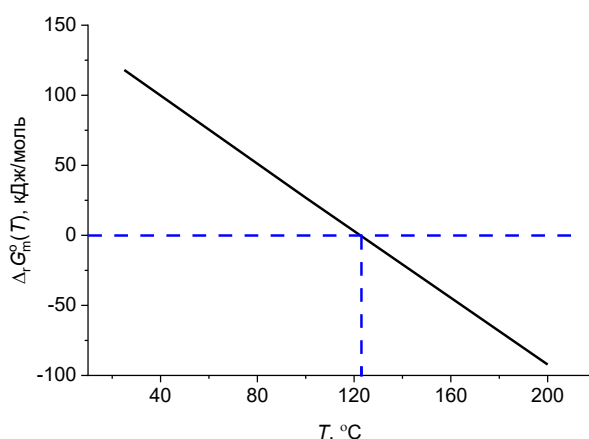


Рисунок 27 — Изменение мольной энергии Гиббса процесса формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ из $\text{BiPO}_{4(\text{ТВ})}$, $\text{AlOOH}_{(\text{ТВ})}$, $\text{AlPO}_{4(\text{ТВ})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$ при различных температурах

ГЛАВА 4 ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С АЛУНИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

4.1 Соединение с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

4.1.1 Влияние величины pH на формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$

Сопоставление данных элементного анализа и количественного рентгенофазового анализа показало, что количество и состав аморфной фазы меняется при синтезе для всех исходных величин $\text{pH}_{T=25}$ водных суспензий по мере продолжительности изотермической выдержки в гидротермальных условиях. При этом в аморфной фазе превалирует оксид алюминия, содержание которого, как правило, повышается по мере увеличения величины $\text{pH}_{T=25}$ исходной водно-солевой суспензии при 25°C в интервале 5-12 и продолжительности гидротермальной обработки (рис. 28). Небольшое количество фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется, по-видимому, вследствие кристаллизации аморфной фазы. Стоит отметить, что области величин $\text{pH}_{T=25}$ формирования соединений $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($\text{pH}_{T=25}$ 5-11) и BiPO_4 ($\text{pH}_{T=25} < 5$) удовлетворительно соответствуют результатам термодинамического анализа (рис. 26).

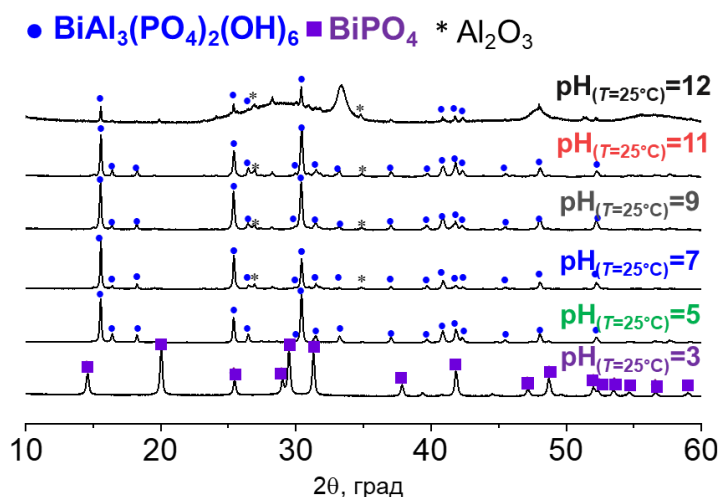


Рисунок 28 – Рентгеновские дифрактограммы образцов после завершения гидротермальной обработки при 200°C при разных величинах $\text{pH}_{T=25}$ исходной водно-солевой суспензии. На рисунке - $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$: 3 (10 суток), 5 (65 ч), 7 (48 ч.), 9 (36 ч), 11 (96 ч.), 12 (10 суток)

Зависимость мольной доли фаз от продолжительности изотермической выдержки, полученная при обработке дифрактограмм методом Ритвельда (рис. 29), показывает, что скорость образования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ убывает в ряду $\text{pH}_{T=25}$ исходной водной суспензии: $9 \rightarrow 7 \rightarrow 5 \rightarrow 11$, при этом наиболее сильное уменьшение скорости образования наблюдается для $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 11$.

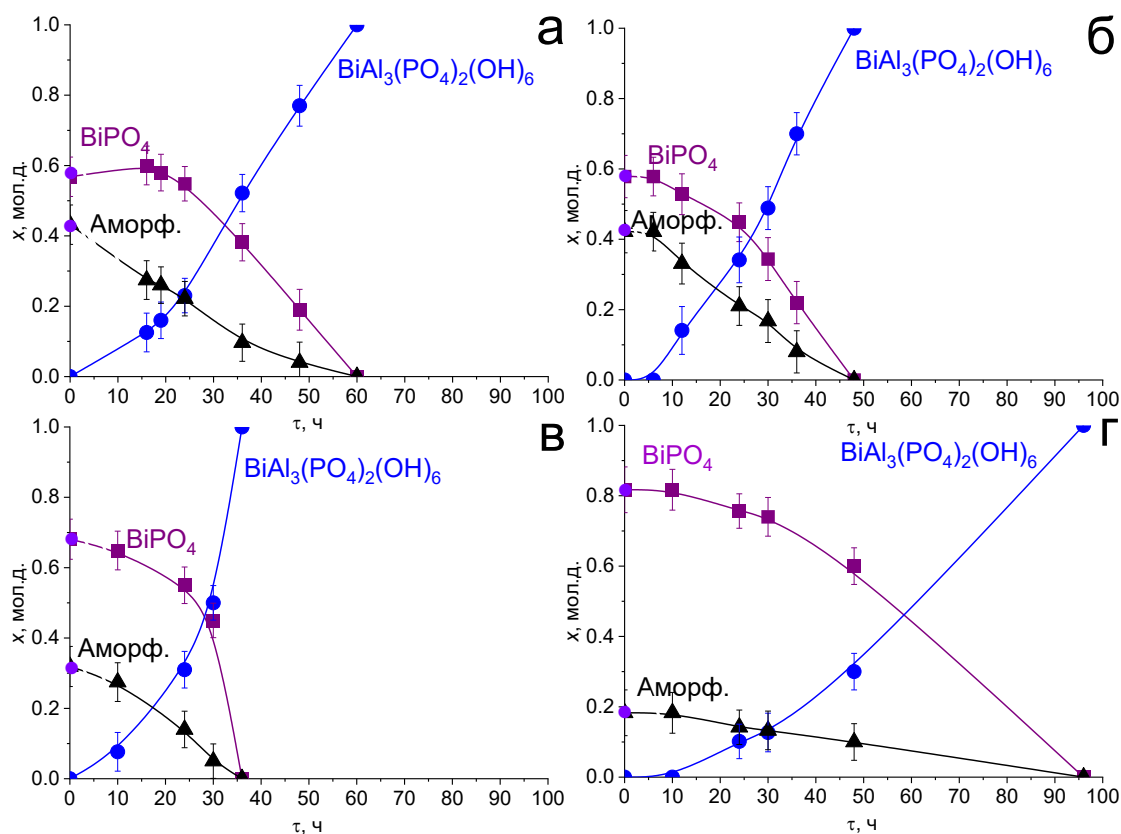


Рисунок 29 – Зависимость мольной доли фаз (x) от продолжительности изотермической выдержки (τ) в гидротермальных условиях при различных $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$: а – 5, б – 7, в – 9 и г – 11 при 200°C . На рисунке «Аморф.» – рентгеноаморфное вещество $[n\text{AlPO}_4 \cdot k\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{H}_2\text{O}]$

Зависимость скорости роста размеров кристаллитов для диапазона $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ 5-9 можно разделить на два участка (рис. 30): до 48 часов наблюдается близкий к прямолинейному участок с высокой скоростью роста кристаллитов ~ 0.8 нм/ч, связанный непосредственно с образованием соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с участием частиц BiPO_4 и рентгеноаморфного вещества $[n\text{AlPO}_4 \cdot k\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{H}_2\text{O}]$ (рис. 29). Увеличение размеров кристаллитов на последнем участке, где степень превращения соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ стремится к 1, определяется процессом перекристаллизации. При этом значения скорости роста при исходных значениях

$pH_{(T=25^{\circ}C)}$ в диапазоне 5-9 примерно сопоставимы. Размеры кристаллитов соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ после завершения гидротермальной обработки и выхода на постоянные значения уменьшаются в ряду $pH_{(T=25^{\circ}C)}$ исходной водной суспензии: $5 \rightarrow 7 \rightarrow 9 \rightarrow 11$. Стоит отметить, что соединение $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ не образуется при гидротермальной обработке суспензии с исходным значением $pH_{(T=25^{\circ}C)} = 3$ даже в течение 336 часов, что согласуется с результатами термодинамического анализа (рис. 26). При этом образовавшиеся на начальном этапе синтеза частицы кристаллического фосфата висмута практически не изменяют свои геометрические параметры (размеры частиц и кристаллитов).

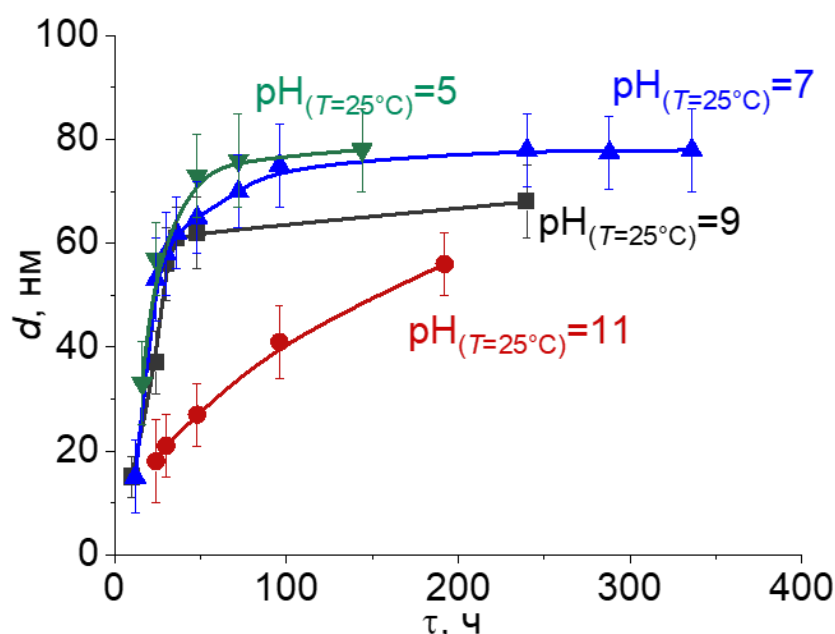


Рисунок 30 – Зависимость размеров кристаллитов (d) соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ от продолжительности изотермической выдержки (τ) водно-солевых суспензий с различной величиной $pH_{(T=25^{\circ}C)}$ в гидротермальных условиях при $200^{\circ}C$

Анализируя данные РЭМ (рис. 31), можно сделать вывод о том, что морфология образующихся частиц в диапазоне $pH_{(T=25^{\circ}C)}$ 5-9 существенным образом отличается только на стадии формирования соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$. Для примера на рис. 31 приведены микрофотографии и распределения частиц $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ по длине (L) для $pH_{(T=25^{\circ}C)} = 7, 9$ и 11 исходной водной суспензии. Значения скорости роста частиц в длину (рис. 32), как и скорости роста кристаллитов мало отличаются на этапе формирования соединения

$\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (до 48 часов) и составляют ~ 0.7 мкм/ч, однако средняя длина частиц-агрегатов увеличивается в ряду $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$: $11 \rightarrow 5 \rightarrow 7 \rightarrow 9$ (рис. 32).

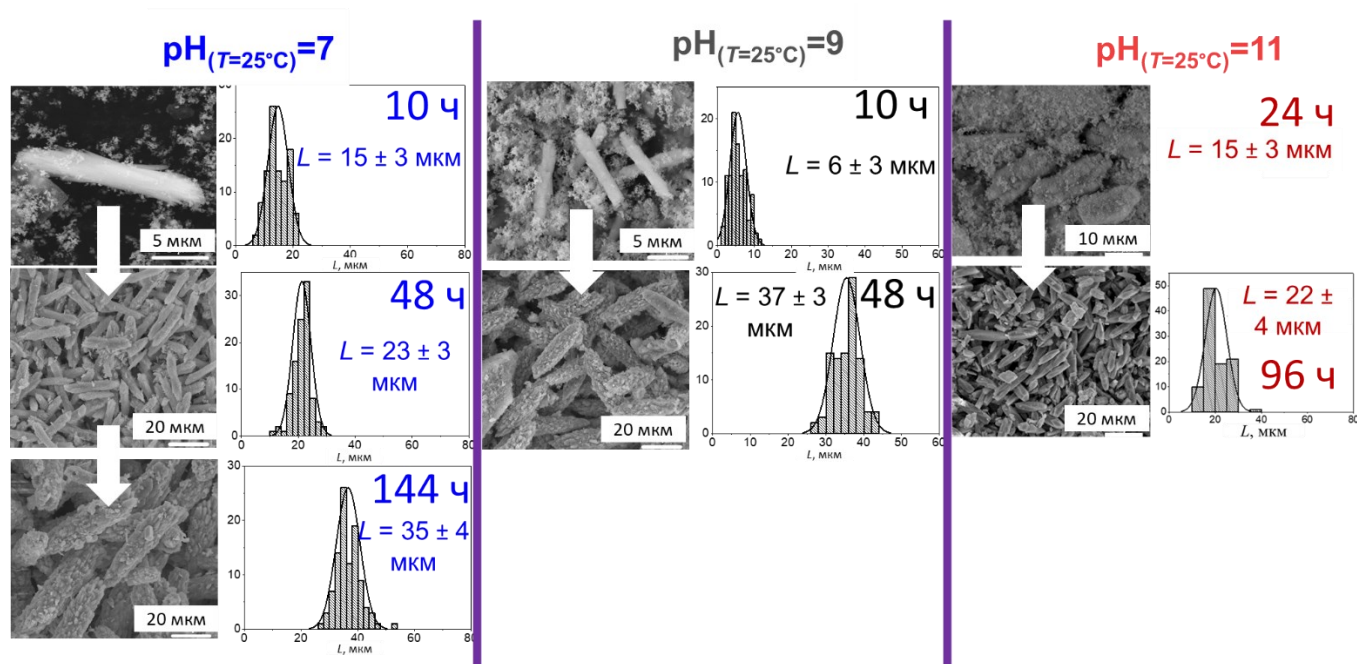


Рисунок 31 – Микрофотографии и распределение частиц по длине (L) образцов после изотермической выдержки при 200°C водно-солевой суспензии с различной величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$

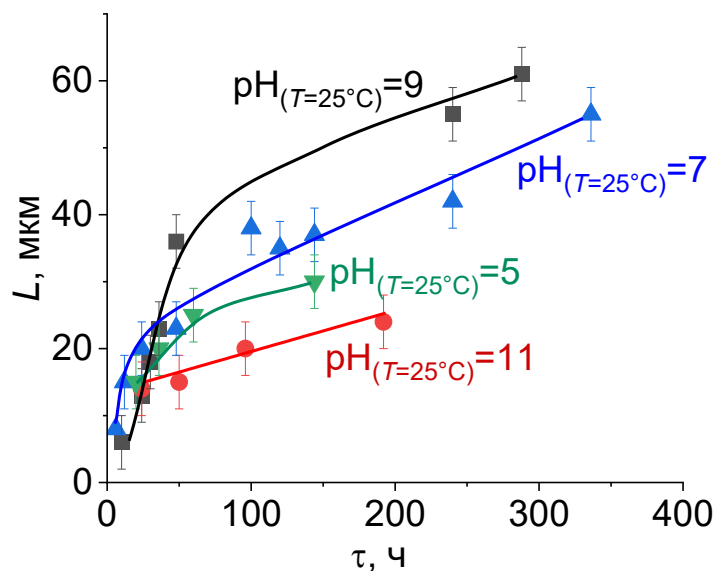


Рисунок 32 – Зависимость средней длины частиц (L) от продолжительности изотермической выдержки (τ) при различных $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$ исходной водной суспензии

Морфология частиц соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ при обработке исходной суспензии с $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 11$ несколько отличается от морфологии частиц, полученных при значениях $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$, лежащих в диапазоне 5-9, однако сохраняет

свою палочковидную структуру (рис. 33). Первые частицы, напоминающие по своей морфологии частицы соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, удалось обнаружить на снимках РЭМ только спустя 48 часов изотермической выдержки (рис. 33а), однако по рентгенодифракционным данным рефлексы кристаллического $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ появляются уже через 24 ч. По-видимому, частицы соединения со структурой вейлендита при данных условиях гидротермальной обработки трудно заметить на микрофотографиях из-за большого содержания кристаллического фосфата висмута и рентгеноаморфного вещества, а также малого количества и размера частиц $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

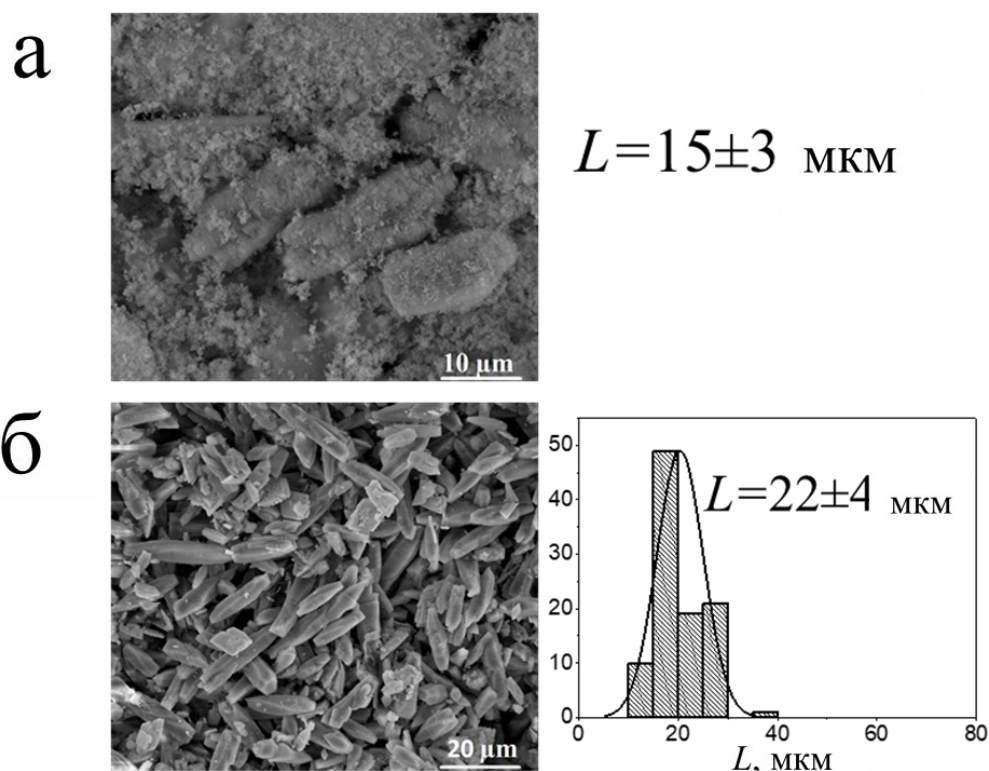


Рисунок 33 – Микрофотографии и распределение частиц по длине (L) образцов после гидротермальной обработки при 200°C исходной суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 11$: а – 48, б – 96 часов

4.1.2 Уточнение кристаллической структуры соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$

Рентгенодифракционные исследования порошка, содержащего частицы соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученного спустя 14 суток гидротермальной

обработки при 200°C, показали, что большинство наблюдаемых рефлексов, в том числе все рефлексы с большой интенсивностью, по наблюдаемым углам Брэгга могут быть отнесены к соединению со структурой вейлендита (тригональная сингония, карты PDF-2 00-013-0267 и 00-061-0545 для минерала) [236,237]. Кроме рефлексов, относимых к фазе со структурой вейлендита, на дифрактограмме наблюдались очень слабые по интенсивности рефлексы, которые проиндцировать не удалось. Большинство из этих непроиндцированных рефлексов характеризуются наблюдаемой максимальной интенсивностью $I_{\max} < 1.75 \cdot I_{\text{bkgr}}$, где I_{bkgr} - интенсивность фона, что соответствует относительной интенсивности менее, чем 2.00% от максимальной интенсивности I_{10-11}^{Wyl} рефлекса $10\bar{1}1 \text{ BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Только 9 непроиндцированных рефлексов (с углами Брэгга $2\theta = 15.098^\circ, 19.576^\circ, 26.634^\circ, 26.971^\circ, 28.261^\circ, 31.812^\circ, 34.899^\circ, 39.491^\circ$ и 41.591°) характеризуются интенсивностью в пределах $1.75 < I_{\max} / I_{\text{bkgr}} < 3.00$ и, соответственно, $2.00 < I_{\max} / I_{10-11}^{\text{Wyl}} < 6.00$.

Для рассматриваемого образца методом наименьших квадратов по углам Брэгга наблюдаемых рефлексов с помощью программы «Celsiz» были посчитаны параметры гексагональной элементарной ячейки кристаллического соединения со структурой вейлендита. После введения угловых поправок достигнутая точность значений параметров $a = 6.9953(8) \text{ \AA}$, $c = 16.1467(29) \text{ \AA}$ достаточно высокая и хорошо согласуется с наблюдаемыми в литературе значениями параметров ячейки для природных минералов (табл. 2), что подтверждает отнесение наблюдаемых рефлексов к этому кристаллическому соединению.

Чтобы окончательно убедиться, что наблюдаемые рефлексы могут быть отнесены к соединению со структурой вейлендита, была осуществлена подгонка дифрактограммы образца методом Ле-Бейла. Для подгонки методом Ле-Бейла была использована пространственная группа $R\bar{3}m$ (166) в гексагональной установке, подтвержденная в [1] на основе рентгенодифракционного исследования структуры природного вейлендита на монокристалле. В качестве исходных для уточнения были использованы параметры элементарной ячейки, определенные на предыдущем этапе программой «Celsiz», и угловые поправки из измерений в смеси

образца с порошковым стандартом. В подгонке методом Ле-Бейла последовательно уточнялись фактор шкалы, параметры фона и профиля рефлексов, угловые поправки, и, в заключение, параметры элементарной ячейки. Циклы уточнения повторялись до остановки изменений параметров. Был достигнут весовой профильный фактор $R_{wp} = 11.17\%$ (см. определение факторов согласия, приводимых здесь и далее, в [238]), профили всех рефлексов фазы со структурой вейлендита с достаточно большой интенсивностью подогнались удовлетворительно.

Однако визуальная инспекция графических результатов подгонки показала, что, чтобы уменьшить R_{wp} , программа подняла уровень фона выше многих непроиндицированных рефлексов со слабой интенсивностью. Чтобы избежать этого эффекта и повысить качество подгонки рентгенодифракционной картины, была предпринята следующая процедура. Фон был вручную описан полиномом нулевого порядка (константой) таким образом, чтобы на всем угловом диапазоне не превышал наблюдаемую интенсивность экспериментального фона. Гиперболическая часть модельного фона также подогнана так, чтобы описывала малоугловую область экспериментального фона. Во всех угловых позициях 2θ , не совпадающих с угловыми позициями рефлексов соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, где наблюдались слабые непроиндицированные рефлексы, были заданы рефлексы и подогнаны их угловые позиции и профили в модели «pV-TCHZ» попеременно с уточнением методом Ле-Бейла соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. На заключительном этапе в уточнение включены параметры фона в виде полинома Чебышева 5-ого порядка, как и ранее, которые уточнялись с параметрами профилей в отдельных циклах. В результате профили всех наблюдаемых рефлексов как соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, так и слабых непроиндентифицированных рефлексов, были подогнаны с фактором $R_{wp} = 4.95\%$ (рис. 34).

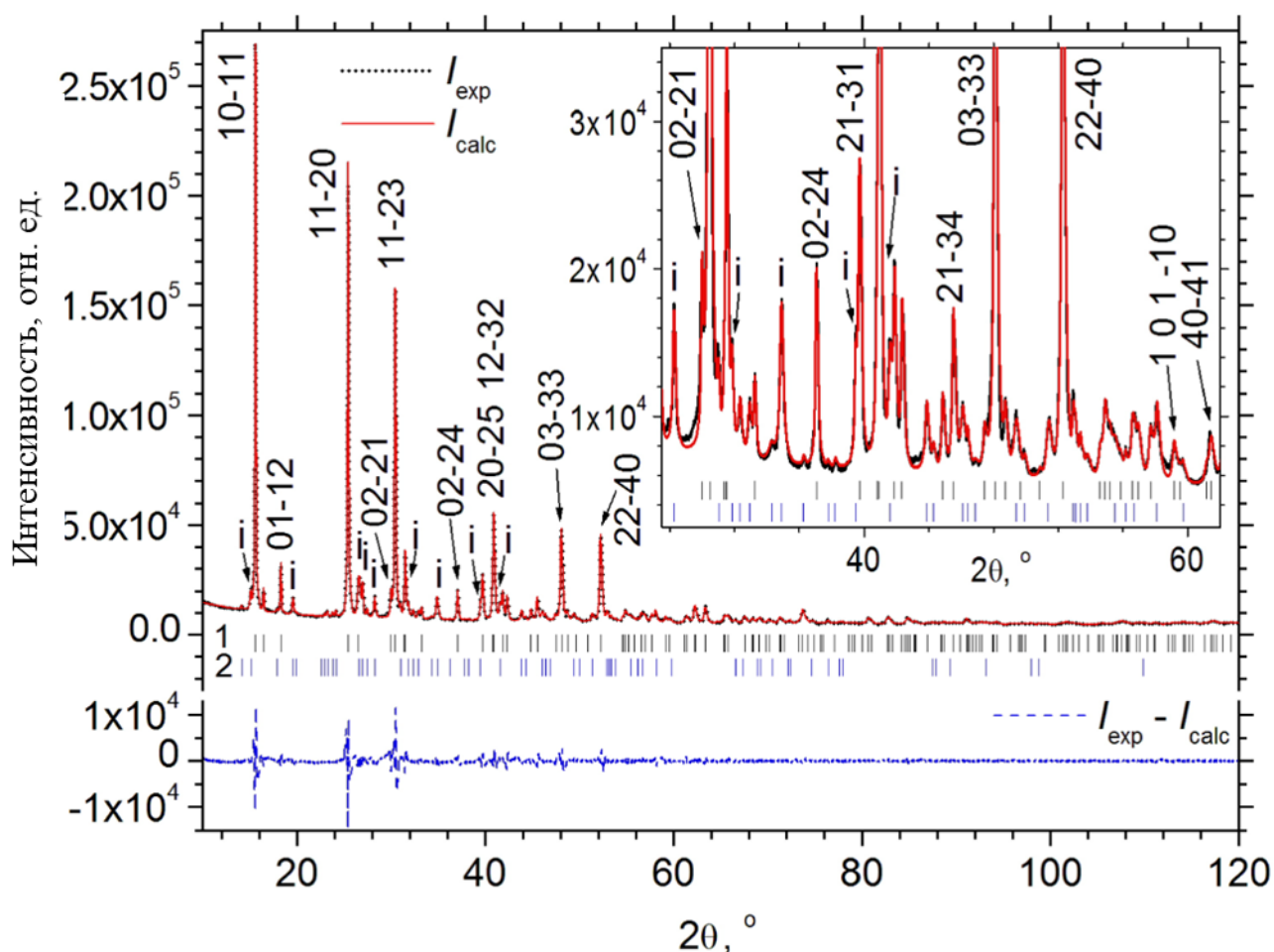


Рисунок 34 – Графические результаты подгонки методом Ле-Бейла порошка, содержащего $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (пространственная группа $R\bar{3}m$ (166) в гексагональных осях; параметры гексагональной элементарной ячейки $a = 6.99585(3) \text{ \AA}$, $c = 16.1496(3) \text{ \AA}$; $R_{wp} = 4.95\%$, профильный фактор $R_p = 3.22\%$). Индексы Миллера-Браве hkl некоторых избранных рефлексов $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ указаны. На рисунке «1» - рефлексы вейлендита, «2» - непроиндицированные рефлексы. Только 9 непроиндицированных рефлексов имеют интенсивность в пределах 2 – 6% относительно максимальной интенсивности $I_{\max}$ рефлекса $10\bar{1}1$. Эти непроиндицированные рефлексы обозначены на рисунке буквенным символом «i»

На следующем этапе было проведено уточнение структуры фазы вейлендита и подгонки симулированной дифрактограммы к экспериментальной дифрактограмме исследуемого образца методом Ритвельда [198]. В качестве стартовых были взяты координаты атомов и их тепловые факторы из [1], зафиксировав коэффициенты заполнения всех позиций соответствующими

атомами, равными единице (без дефектов замещения или вакансий). Все остальные параметры дифрактограммы были экспортированы из результатов подгонки Ле-Бейла. Параметры «pV-TCHZ» профилей непроиндицированных рефлексов на первых этапах Ритвельдовской подгонки не уточнялись. После уточнения параметров фона, угловых поправок и параметров профиля рефлексов фазы со структурой вейлендита весовой профильный фактор составил $R_{wp} = 18.55\%$, а Брэгговский фактор согласия $R_B = 18.71\%$. Большие значения факторов согласия были обусловлены повышенной интенсивностью некоторых типов рефлексов, очевидно, в результате влияния эффектов преимущественной ориентации.

Учет эффекта преимущественной ориентации вдоль кристаллографического направления $[11\bar{2}0]$ в рамках модели Марч-Долласа (March-Dollase) привел к падению факторов до $R_{wp} = 9.55\%$ и $R_B = 7.56\%$. Программа «*TOPAS*» позволяет учитывать два направления преимущественной ориентации в рамках модели Марч-Долласа. Из других возможных направлений преимущественной ориентации, наибольшее падение факторов согласия до $R_{wp} = 8.86\%$ и $R_B = 6.16\%$ дало направление $[02\bar{2}1]$. Остальные направления преимущественной ориентации были учтены в рамках модели сферических гармоник 8-ого порядка [239], что после уточнения привело к $R_{wp} = 7.75\%$ и $R_B = 2.71\%$. Окончательные значения параметров преимущественной ориентации Марч-Долласа вдоль направлений $[11\bar{2}0]$ и $[02\bar{2}1]$, $r_{[11-20]} = 0.28(1)$ и $r_{[02-21]} = 0.38(1)$ при долях 12(1) % и 88(1)% соответственно.

На следующем шаге проводилось несколько циклов уточнения структурных параметров (изотропных температурных факторов B_{iso} и координат x, y, z атомов) с промежуточным уточнением параметров элементарной ячейки a и c , неструктурных параметров по той же методике, как описана в подгонке Ле-Бейла, и параметров преимущественной ориентации. Для уменьшения корреляций при уточнении, угловые поправки и параметры элементарной ячейки, а также структурные параметры и параметры преимущественной ориентации уточнялись отдельно. Уточнялись индивидуальный температурный фактор тяжелого атома Bi и общие температурные изотропные факторы легких атомов Al и P, а также атомов

О и Н ($B_{\text{iso}}^{\text{P}} = B_{\text{iso}}^{\text{Al}}$, $B_{\text{iso}}^{\text{H}} = B_{\text{iso}}^{\text{O}}$). При уточнении координат атомов накладывалось условие на расстояния P – O (не менее 1.495 Å и не более 1.575 Å) и O – H (не менее 0.77 Å и не более 1.10 Å). После нескольких циклов уточнения улучшение факторов согласия прекратилось при достижении величин $R_{\text{wp}} = 7.31\%$ и $R_{\text{B}} = 2.48\%$.

На финальном этапе проведено уточнение угловых позиций (углов Брэгга 2θ) и профильных параметров непроиндифицированных рефлексов, за которым последовало несколько циклов подгонки дифрактограммы (уточнения параметров, не связанных со структурой) и уточнения параметров структуры анализируемого соединения по вышеописанной методике до остановки изменения факторов согласия. Попытка уточнения коэффициентов заполнения p позиций Bi, Al и P привела к величинам p , отличающимся от единицы (полного заполнения), только в 3-ем знаке после десятичной точки, поэтому в окончательном варианте коэффициенты заполнения были оставлены равными единице.

Окончательные достигнутые факторы согласия составили $R_{\text{wp}} = 6.74\%$ и $R_{\text{B}} = 2.18\%$. Графические результаты подгонки методом Ритвельда представлены на рис. 35. Как видно, профили некоторых из рефлексов соединения со структурой вейлендита ($hkil = 02\text{-}21, 1\ 0\ \bar{1}\ 10, 40\text{-}41$ на вкладке к рис. 35, а также групп рефлексов 04-45 и 23-52 с углами Брэгга $2\theta \approx 68.4^\circ$ и 42-65, 15-62 и $2\ 0\ \bar{2}\ 14$ около $2\theta \approx 91.1^\circ$) подогнались методом Ритвельда неудовлетворительно, хотя методом Ле-Бейла их подгонка была удовлетворительной. При расчете без преимущественной ориентации все эти рефлексы характеризуются очень низкой относительной интенсивностью $I_{\text{rel}} = 0.24 - 1.30\%$ [240] (за исключением рефлекса $10\bar{1}10$ с несколько большей относительной интенсивностью 3.9%). В случае Ле-Бейла подгонки интенсивность рефлексов экстрагируется из их экспериментального профиля, и, если по углу Брэгга рефлексы соответствуют параметрам элементарной ячейки, то профили этих рефлексов подгоняются удовлетворительно. В случае же метода Ритвельда, интенсивность рефлексов рассчитывается из параметров структуры и преимущественной ориентации. Вероятно, даже наличие преимущественной ориентации вдоль $[02\bar{2}1]$ не позволило получить достаточно значимую интенсивность для подгонки наблюдаемого

профиля рефлекса $02\bar{2}1$ (хотя профиль рефлекса $04\bar{4}2$, характеризуемого $I_{\text{rel}} = 5.7\%$, описался удовлетворительно после ввода преимущественной ориентации вдоль $[02\bar{2}1]$). По-видимому, в наблюдаемые величины интенсивностей рефлексов, профили которых не удалось описать в подгонке методом Ритвельда, дают вклад рефлексы неидентифицированной фазы.

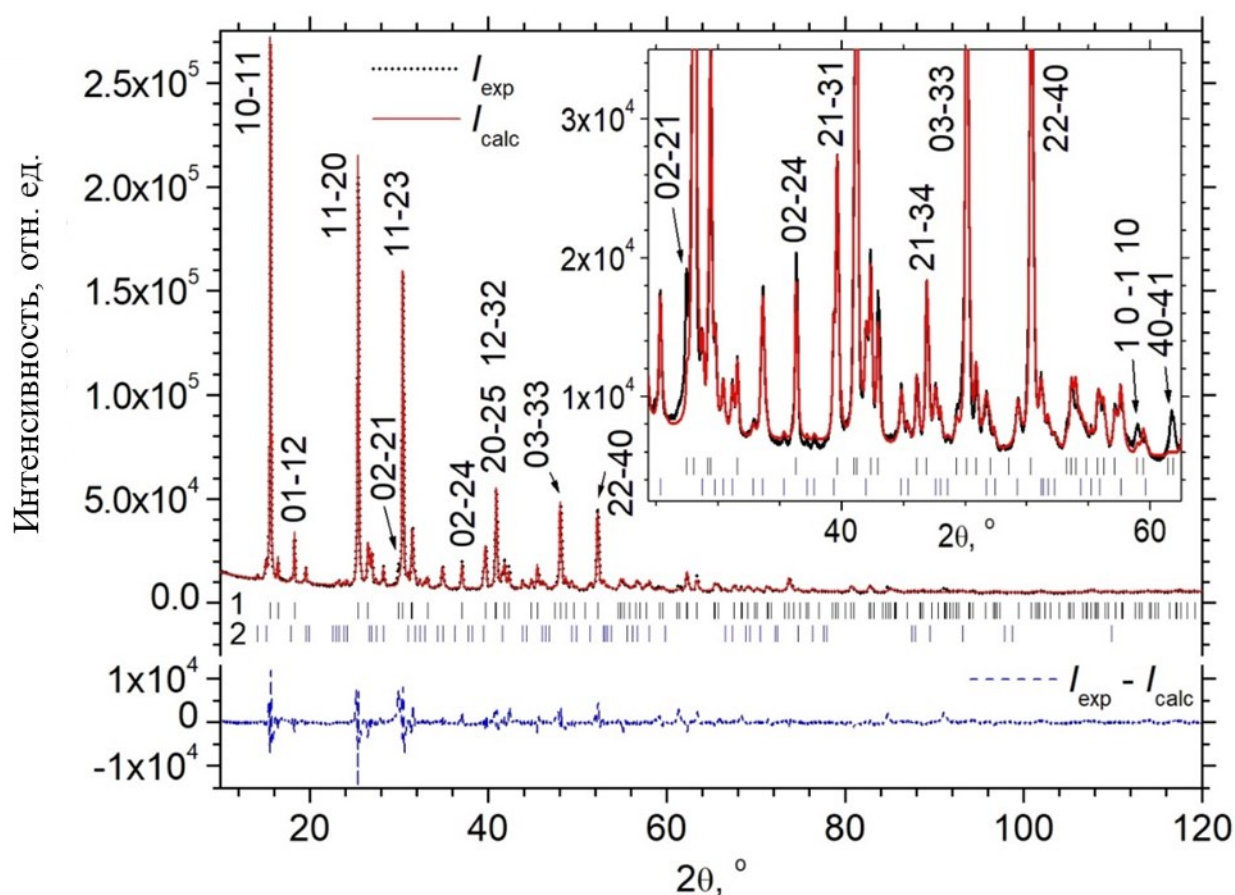


Рисунок 35 – Графические результаты подгонки методом Ритвельда синтезированного порошкового образца вейлендита. Индексы Миллера hkl избранных рефлексов вейлендита указаны. На рисунке «1» - рефлексы $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, «2» - непроиндицированные рефлексы (только 9 непроиндицированных рефлексов имеют интенсивность в пределах 2% – 6% относительно максимальной интенсивности I_{max} рефлекса $10\bar{1}1$)

Количественные результаты уточнения структуры соединения со структурой вейлендита методом Ритвельда представлены в табл. 5. Значения параметров элементарной ячейки соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученные уточнением

методом Ритвельда (табл. 5), хорошо согласуются с результатами промежуточных этапов анализа (вычисление программой «Celsiz» и уточнение методом Ле-Бейла). Избранные межатомные расстояния, рассчитанные на основе данных из табл. 5 представлены в табл. 6. На основе этих данных получен CIF-файл уточненной структуры соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Таблица 5 – 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; $a = 6.99608(5) \text{ \AA}$, $c = 16.1495(4) \text{ \AA}$; $R_{wp} = 6.74\%$, $R_p = 4.43\%$, $R_B = 2.18\%$). Параметры структуры: относительные координаты атомов x/a , y/b , z/c ; изотропные температурные факторы B_{iso} ; коэффициенты p заполнения позиций атомами.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	p	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Bi	$3a$	0	0	0	1.000(1)	3.41(2)
Al	$9d$	1/2	1/2	1/2	1.000(1)	2.73(6)
P	$6c$	0	0	0.3107(3)	1.000(5)	B_{iso}^{Al}
O1	$6c$	0	0	0.4036(5)	1	2.98(7)
O2	$18h$	0.2118(3)	$-x/a$	0.9431(4)	1	B_{iso}^{O1}
O3	$18h$	0.1283(2)	$-x/a$	0.1356(4)	1	B_{iso}^{O1}
H	$18h$	0.1862(24)	$-x/a$	0.1149(39)	1	B_{iso}^{O1}

Рассчитанная рентгеновская плотность соединения составила $4.24 \pm 0.02 \text{ г/см}^3$. Экспериментально измеренная пикнометрическая плотность $4.1 \pm 0.1 \text{ г/см}^3$ по величине близка к рентгеновской в пределах погрешности метода.

Таблица 6 – Избранные межатомные расстояния ($\text{\AA}$) в $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, согласно данным о структурной модели из табл. 5.

Bi	-O2 x6	2.726(3)	O1	-O2 x3	2.527(9)
	-O3 x6	2.685(5)		-O3 x3	2.700(4)
	Сред.	2.705(21)		Сред.	2.614(95)
Al	-O2 x2	1.855(6)	O2	-O1 x1	2.527(9)

	-O3 x4	1.899(2)		-O2 x2	2.551(3)
	Сред.	1.884(23)		-O3 x2	2.575(5)
Р	-O1 x1	1.500(9)		-O2 x2	2.733(8)
	-O2 x3	1.573(4)		Сред.	2.606(88)
	Сред.	1.555(36)		O3	-O2 x2
Н	-O3 x1	0.78(3)	-O3 x2		2.681(4)
	-O1 x1	1.92(3)	-O3 x2		2.691(2)
			-O1 x1		2.700(4)
			-O2 x2		2.733(8)
			Сред.	2.673(59)	

4.1.3 Влияние продолжительности изотермической выдержки на процессы формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях

Влияние продолжительности изотермической выдержки на процессы формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ было исследовано для образцов, полученных в условиях гидротермальной обработки ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 7$ МПа) водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 7$. Данная водно-солевая суспензия содержит частицы кристаллического BiPO_4 и рентгеноаморфное вещество $[n\text{AlPO}_4 \cdot k\text{AlOOH} \cdot c\text{H}_2\text{O}]$, которые формируются в процессе смешения реагентов.

По данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 36) до гидротермальной обработки в образце присутствует кристаллический BiPO_4 (тригональная сингония, карта PDF-2 01-080-0208) и рентгеноаморфное вещество. С использованием внутреннего стандарта ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) было определено соотношение кристаллических соединений и рентгеноаморфного вещества в образцах на разных этапах синтеза (рис. 37). Рефлексы соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой обнаруживаются после 12-часовой изотермической выдержки в гидротермальных условиях при $T = 200^\circ\text{C}$, $P = 7$ МПа водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})}$

= 7, а формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ практически заканчивается после 48-часовой гидротермальной обработки (рис. 37).

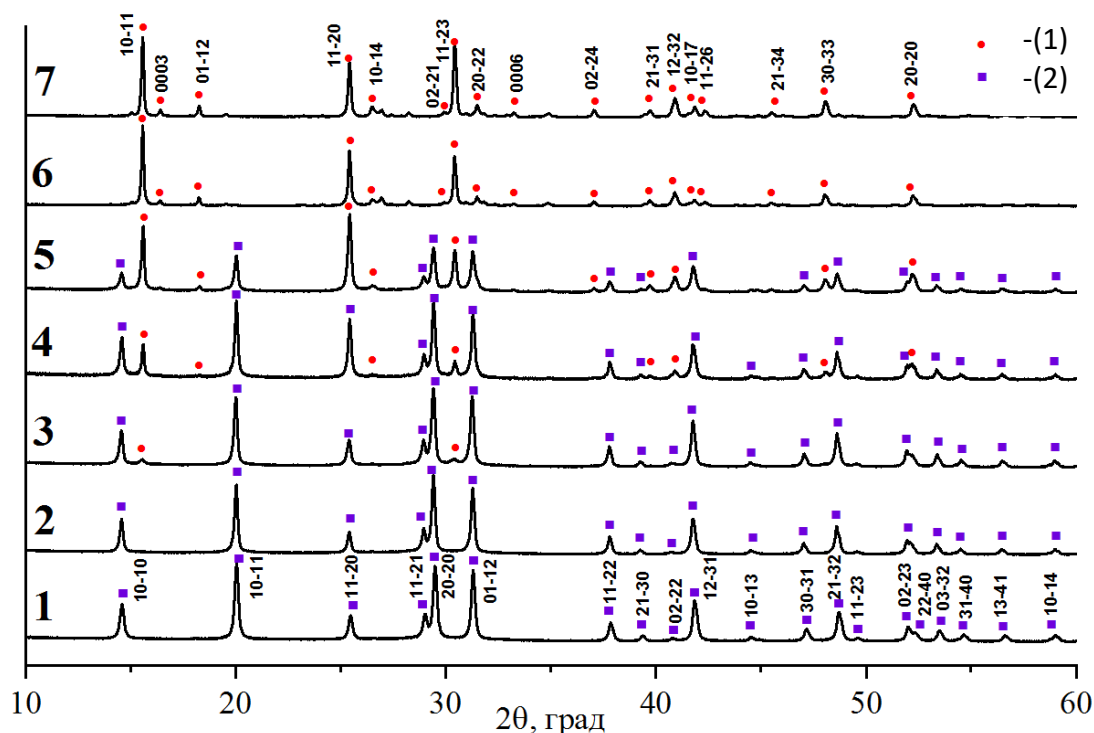


Рисунок 36 – Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных с разной продолжительностью гидротермальной обработки водно-солевой суспензии ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 7$) при 200°C : 1 – 0 часов, 2 – 6 часов, 3 – 12 часов, 4 – 24 часа, 5 – 30 часов, 6 – 48 часов, 7 – 14 суток; (1) – $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, (2) – BiPO_4

Соотношение массовых долей рентгеноаморфного вещества и кристаллического BiPO_4 до гидротермальной обработки суспензии и на протяжении всего процесса их взаимодействия приблизительно соответствует 3:2 (рис. 37) с погрешностью определения соотношения фаз 5 мол.%, что хорошо удовлетворяет стехиометрии реакции образования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ из BiPO_4 и рентгеноаморфного вещества, предположительно следующего состава $[n\text{AlPO}_4 \cdot k\text{AlOOH} \cdot c\text{H}_2\text{O}]$ ($c \approx 6$; количество воды может варьироваться по сравнению со стехиометрическим ее содержанием в $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ вследствие адсорбции).

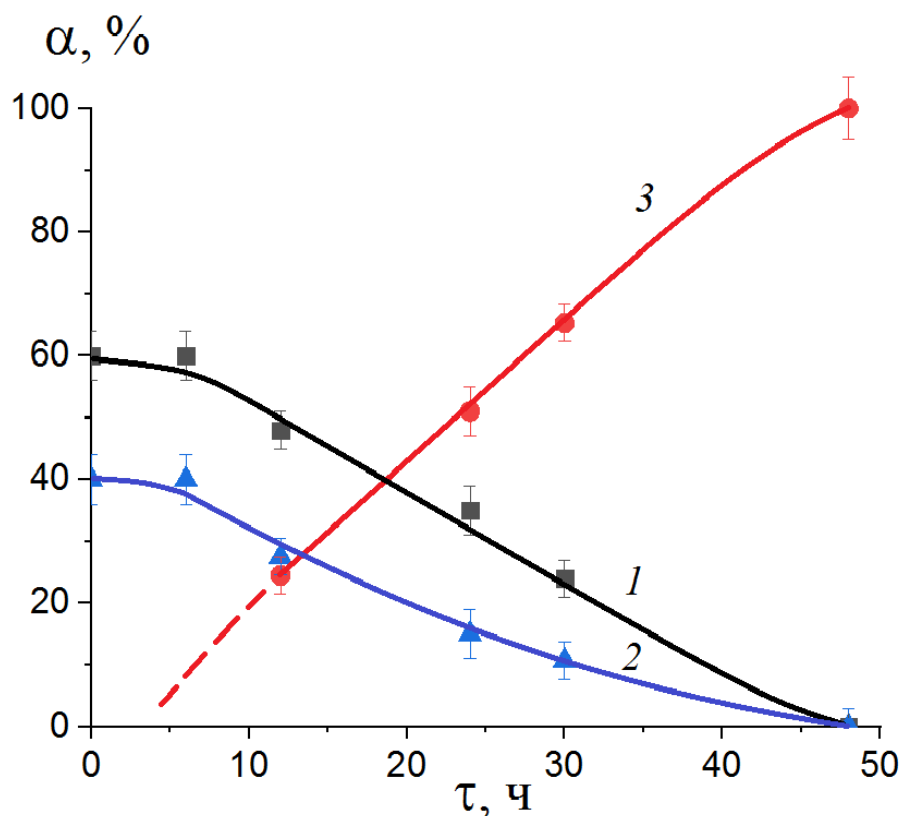


Рисунок 37 – Зависимость мольного содержания соединений (α) от продолжительности изотермической выдержки (τ) водно-солевой суспензии ($\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 7$) в гидротермальных условиях при 200°C . 1 – BiPO_4 , 2 – рентгеноаморфное вещество, 3 – $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$

Результаты анализа данных РЭМ показывают, что некоторое количество тонких стержнеобразных частиц, которые по морфологии и составу напоминают частицы соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, обнаруживаются уже после 6 ч синтеза (рис. 38а). Однако доля таких частиц настолько мала, что на рентгеновской дифрактограмме рефлексы данного кристаллического соединения, по-видимому, не могут быть зафиксированы (рис. 36).

Приведенная на рис.38в микрофотография может служить подтверждением данных рентгеновской дифракции, показавших, что после 48 ч изотермической выдержки исходной водно-солевой суспензии формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ практически завершилось. Дальнейшая эволюция образцов при их гидротермальной обработке состоит в росте частиц соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, которые представляют собой слоистые агломераты, состоящие

из более мелких агломератов со средним размером $\sim 1-3$ мкм, которые в свою очередь состоят из кристаллитов размером 60-70 нм.

Зависимость средней длины частиц (L_m) фазы со структурой вейлендита от продолжительности гидротермальной обработки можно представить состоящей из двух близких к прямолинейным участков (рис. 39). До 48 ч (2 сут.) изотермической выдержки в гидротермальных условиях – участок более быстрого роста частиц (~ 10 мкм/сут.), от 2 суток до 14 суток – участок более медленного роста частиц (~ 2 мкм/сут.). Такое резкое изменение в скорости роста, по-видимому, связано с завершением процесса формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ после изотермической выдержки в течение 2 суток.

На ИК-спектрах образцов (рис. 40) процессы формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ проявляются в наличии и отсутствии определенных полос поглощения в зависимости от продолжительности изотермической выдержки в гидротермальных условиях. В образце 1, в котором по данным рентгеновской дифрактометрии присутствуют рентгеноаморфное вещество и кристаллический фосфат висмута BiPO_4 (рис. 36), наблюдается широкая интенсивная полоса 1045 см^{-1} , которая соответствует симметричным колебательным модам $[\text{PO}_4]^{3-}$. В образце 6, состоящем в основном из частиц соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 36), эта полоса расщепляется на несколько полос, которые соответствуют симметричным (956 см^{-1} , 1100 см^{-1}) и асимметричным (1228 см^{-1}) валентным колебаниям связи $\text{P} - \text{O}$ в тетраэдрическом звене $[\text{PO}_4]^{3-}$. Похожие полосы были отмечены и для фосфатсодержащего соединения с алуниноподобной структурой, приближенного к составу $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (967 см^{-1} , 1109 см^{-1} и 1223 см^{-1}) [241]. Вокруг широкого пика (605 см^{-1}), по-видимому, наблюдаются асимметричные колебания связи $\text{P} - \text{O}$. Широкая полоса 3450 см^{-1} и полоса 1620 см^{-1} указывают на присутствие связанных молекул H_2O в образцах 1 – 5, содержащих кристаллический фосфат висмута и рентгеноаморфное вещество (рис. 36, рис. 37).

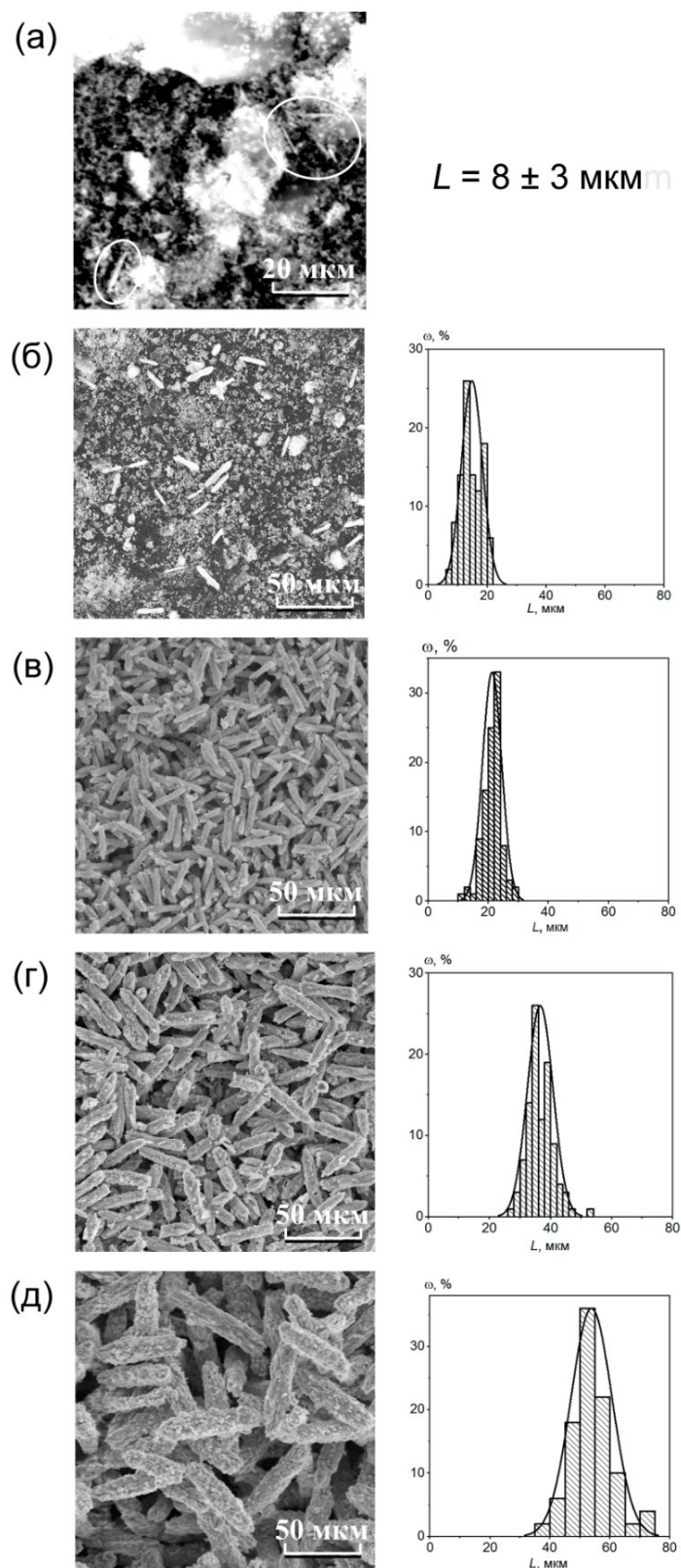


Рисунок 38 – Микрофотографии РЭМ и распределение частиц по длине для образцов после изотермической выдержки при 200°С (L – длина частиц): а) 6 часов; б) 12 часов; в) 48 часов; г) 6 сут.; д) 14 суток

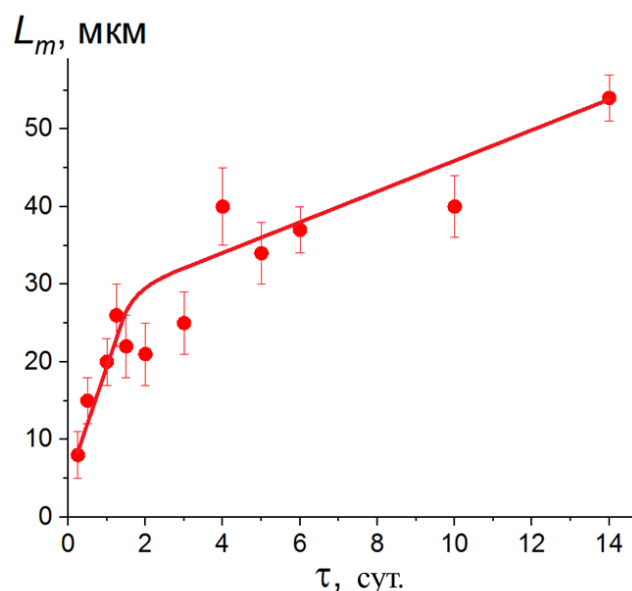


Рисунок 39 – Зависимость длины частиц (L_m) соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой от продолжительности (τ) изотермической выдержки при 200°C

Малоинтенсивная полоса 1400 см^{-1} , присутствующая в образцах, содержащих рентгеноаморфное вещество и кристаллический фосфат висмута, отвечает валентным колебаниям связи $\text{P}=\text{O}$ [242], которые также были отмечены в работах для кристаллических фосфатов алюминия и висмута [243-245]. Почти полное отсутствие этих пиков на спектрах образцов 6 и 7, содержащих только частицы $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, свидетельствует о том, что колебания связей $\text{P}=\text{O}$ присущи рентгеноаморфному веществу и/или BiPO_4 . Широкая полоса около 3000 см^{-1} в образцах 6, 7 соответствует валентным колебаниям изолированных групп $\text{O}-\text{H}$ [2], а полосы в областях $\sim 3450\text{ см}^{-1}$ и 1620 см^{-1} практически полностью отсутствуют, что позволяет говорить об отсутствии молекулярной воды в структуре для соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, в отличие от соединений $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [246], $\text{NaMgAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [246], $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [247] и других подобных фосфатсодержащих соединений [248,249] для которых характерны данные полосы. Стоит также упомянуть полосы $\sim 1496\text{-}1550\text{ см}^{-1}$ (отсутствующие на рис. 40), которые приписывают к деформационным колебаниям $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ в работах [247-249]. Вследствие этого подобные соединения зачастую записывают в таком виде:

$\text{MAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$. Однако в некоторых работах указывалось на отсутствие полос в области $\sim 1496\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ с одновременным наличием полос $\sim 3450\text{ см}^{-1}$ и 1620 см^{-1} [246]. Эта неоднозначность может быть связана с тем, что в этих работах изучались минералы [246-249], а в работах, посвященных изучению синтетических фосфатсодержащих аналогов, такая информация не представлена [65-68]. Полосы 440 см^{-1} и 498 см^{-1} в этих образцах отвечают колебаниям связи $\text{Al}\text{--}\text{O}$ октаэдрического звена $[\text{AlO}_6]$ в структуре [250,251]. Таким образом, химическая формула рассматриваемого соединения с алуниноподобной структурой не противоречит представленным данным (рис. 40) и может быть записана в виде $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

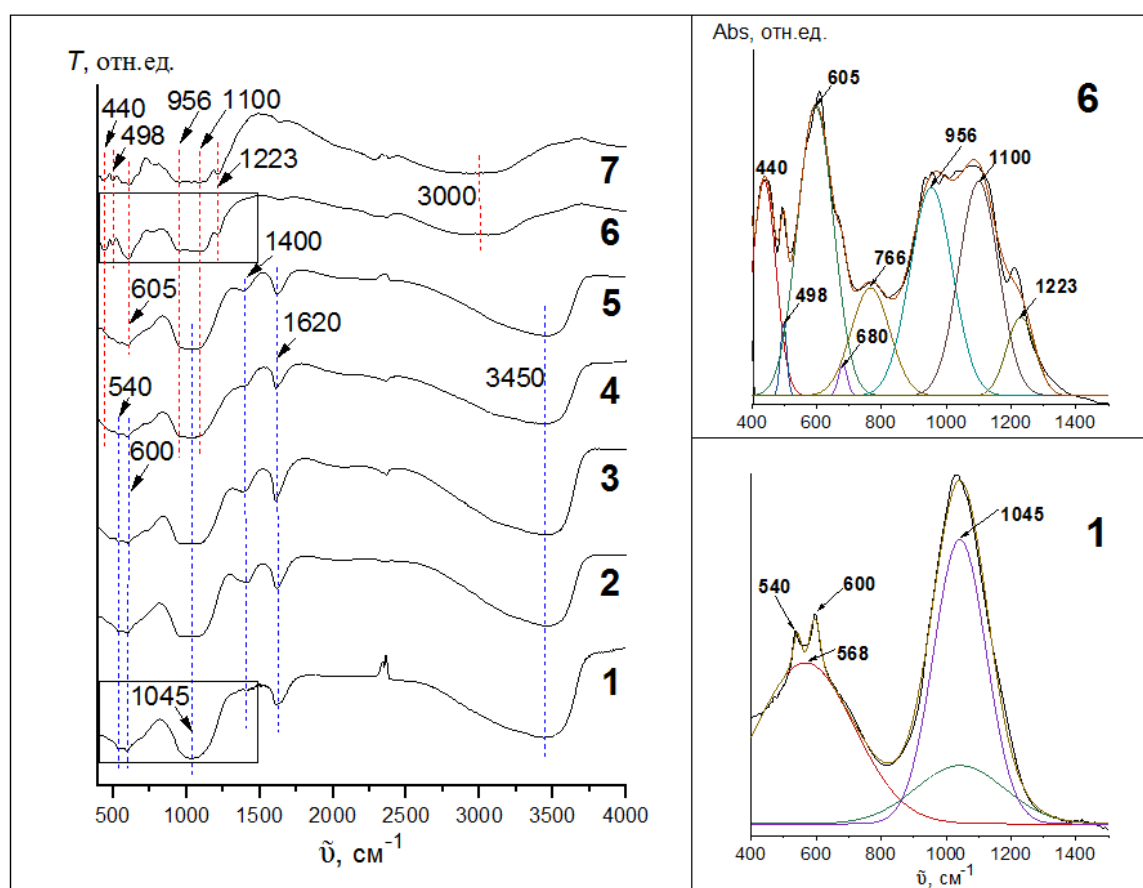


Рисунок 40 – ИК спектры образцов с разной продолжительностью изотермической выдержки при 200°C : 1 – 0 часов, 2 – 6 часов, 3 – 12 часов, 4 – 24 часа, 5 – 30 часов, 6 – 48 часов, 7 – 14 суток

4.1.4 Механизм формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$

Частицы соединения с алуниноподобной структурой могут формироваться в виде вытянутых призматических или конических частиц, представляющих собой агломераты, состоящие из более мелких частиц (рис. 41).

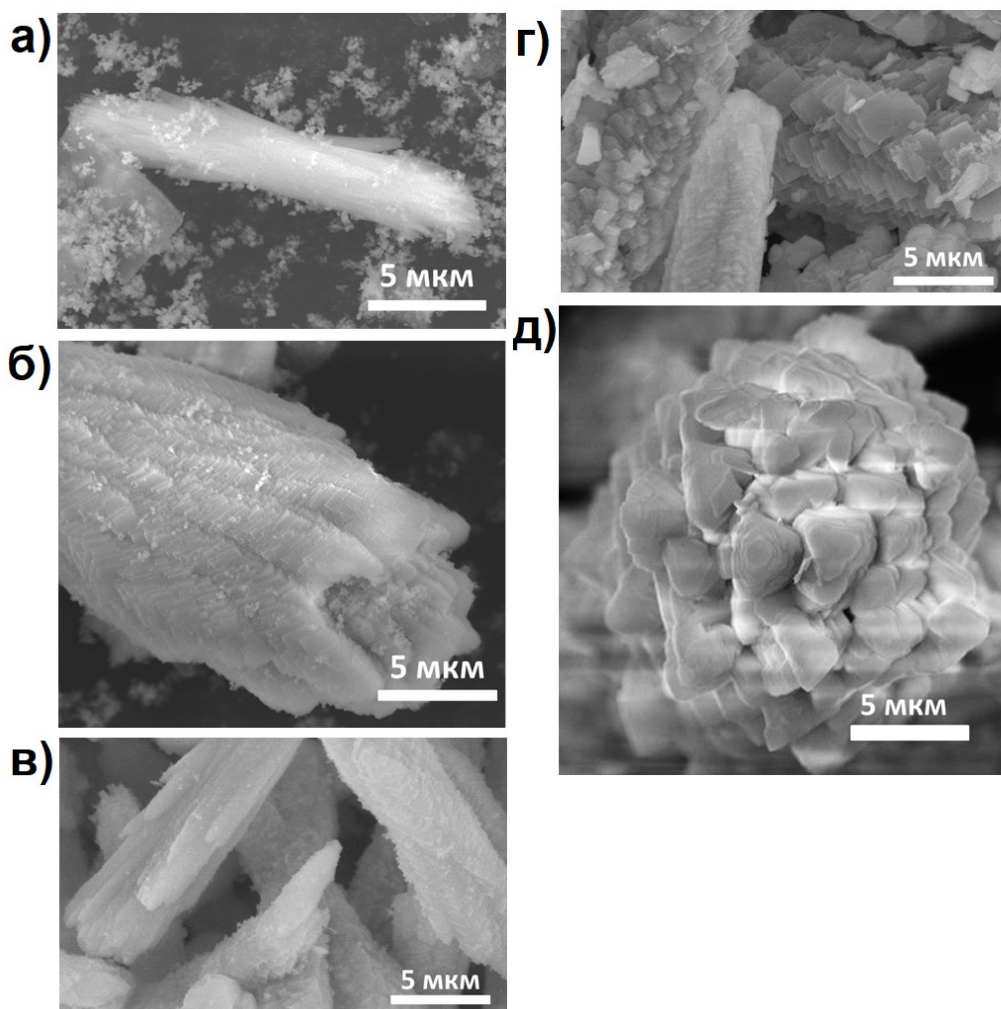


Рисунок 41 – Микрофотографии РЭМ образцов, полученных в условиях гидротермальной обработки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 7$ при различной продолжительности изотермической выдержки при 200°C а) 12 часов; б) 30 часов; в) 3 суток; г) 5 суток; д) 14 суток

Образец, полученный в условиях величины $\text{pH}=9$ после 10 часов изотермической выдержки, был исследован на растровом и просвечивающем электронных микроскопах. По данным растровой электронной микроскопии поликристаллические частицы соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ имеют средние параметры длины 6-7 мкм и толщины 1.5-2 мкм (рис. 42а). Эти частицы

недостаточно прозрачны для электронного пучка просвечивающего электронного микроскопа и не дают картины электронной дифракции, из которой можно было бы оценить направление осей «*a*» и «*c*» элементарной ячейки. Частицы представляют собой слоистые агломераты, состоящие из игольчатых частиц (рис. 42б). Эти игольчатые частицы состоят из более мелких частиц, средний размер которых составляет 6-8 нм и сопоставим со средним размером кристаллитов соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \sim 12$ нм, полученного при малых продолжительностях (до 16 ч) изотермической выдержки и в количествах, различных для рентгенодифракционного анализа (рис. 30).

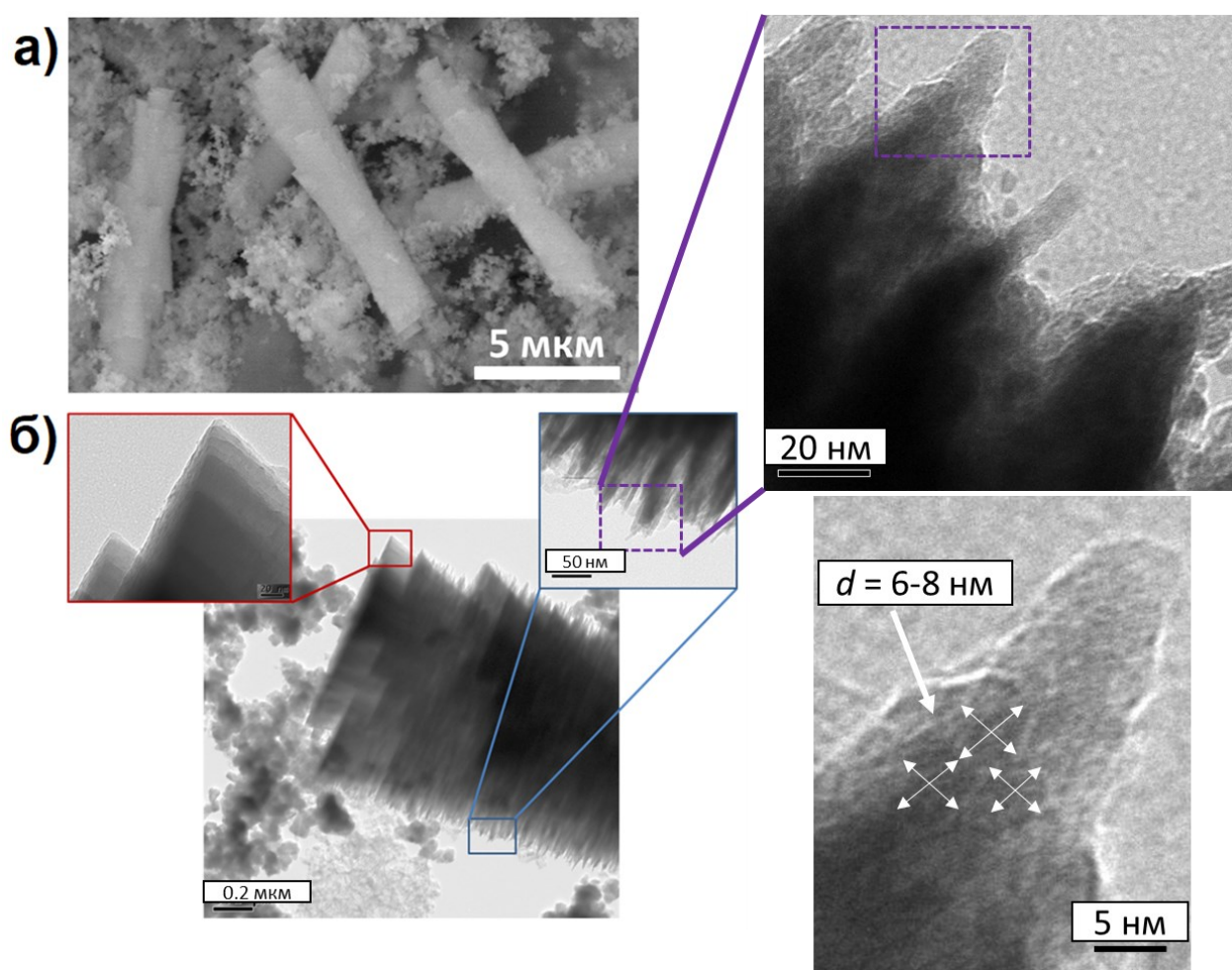


Рисунок 42 – Микрофотографии образца, в условиях гидротермальной обработки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 9$ в течение 10 часов при 200°C : а) микрофотография РЭМ, б) снимки ПЭМ. Фиолетовым цветом обозначено, по-видимому, скопление кристаллитов $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$

Помимо микрочастиц-агломератов, по морфологии и составу напоминающих частицы соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, в образце, полученном в ходе гидротермальной обработки суспензии с $\text{pH}=9$ после 10 часов изотермической выдержки, наблюдаются наноразмерные эллипсоидные частицы со средним размером ~ 80 нм (рис. 43а). Данный размер удовлетворительно сопоставим со средним размером кристаллитов BiPO_4 (~ 60 нм). Кроме того, на поверхности этих эллипсоидных частиц наблюдаются более мелкие сферические частицы диаметром ~ 5 нм (рис. 43б). Эти частицы по данным ПЭМ имеют величину межплоскостного расстояния ~ 4.1 Å, близкую к величине для орторомбической ($I = 100\%$, $d = 4.082$ Å) и моноклинной ($I = 88\%$, $d = 4.133$ Å) модификации AlPO_4 . Однако по данным рентгенодифракционного анализа рефлексы кристаллического соединения AlPO_4 не выявлены (рис. 36). Это может быть обусловлено малым содержанием и малыми размерами кристаллитов, а также перекрытием рентгенодифракционных рефлексов более интенсивными рефлексами BiPO_4 , характеризующихся большей рассеивающей способностью (за счет атомов Bi). Распределение наночастиц AlPO_4 и BiPO_4 по размерам представлено на рис. 44.

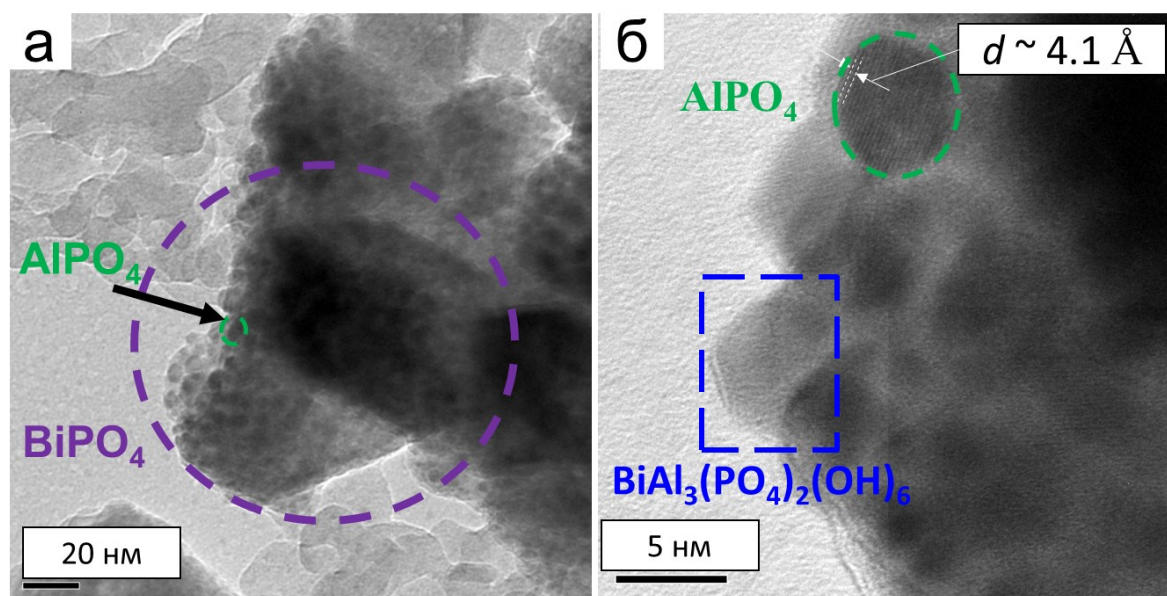


Рисунок 43 – Наночастицы BiPO_4 (а), на поверхности которых распределены частицы AlPO_4 (б) и возможный кристаллит $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (синяя область) в образце, полученном в условиях гидротермальной обработки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 9$ в течение 10 часов при 200°C

По-видимому, частицы $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ формируются через стадию гетерогенного взаимодействия BiPO_4 , AlPO_4 и реакционной среды на поверхности реакционно-активных агрегатов $\text{BiPO}_4\text{-AlPO}_4$. В пределах таких агрегатов, вероятно, реализуется локальная перестройка структуры с последующим зародышеобразованием $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. На рис.43б наблюдаются пластины, локализованные преимущественно по периферии агрегатов $\text{BiPO}_4\text{-AlPO}_4$, со средним размером $\sim 8\text{-}14$ нм (рис. 42, рис. 43б).

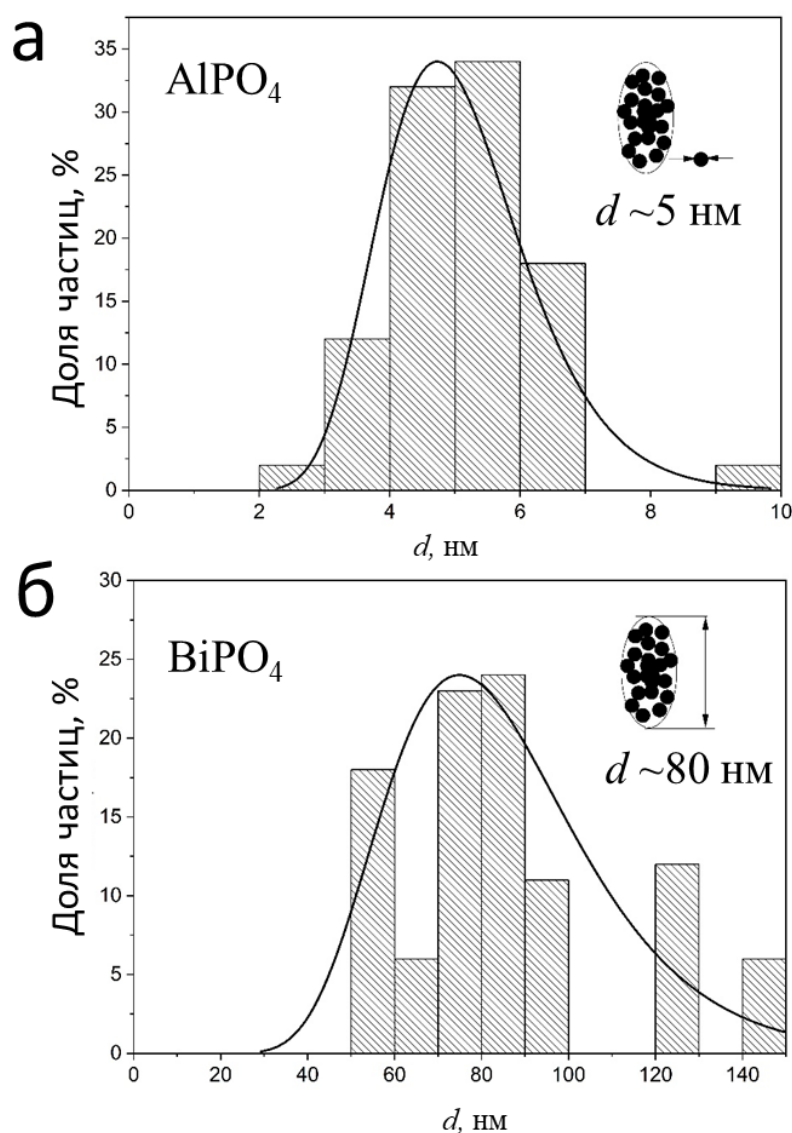


Рисунок 44 – Распределение наночастиц AlPO_4 (а, черные частицы) и эллипсоидных частиц BiPO_4 (б) по размерам, содержащихся в образце, полученном в условиях гидротермальной обработки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 9$ в течение 10 часов при 200°C

При этом кристаллиты $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, представляющие собой тригональные пластины размером 8-14 нм, имеют ограничение в росте и достигают своих предельных размеров спустя ~ 50 часов (рис. 30), тогда как агломераты продолжают свой рост (рис. 32) за счет дальнейшего срастания тригональных пластин. Вероятно, после достижения предельных значений (около 60-70 нм) дальнейший рост кристаллитов становится термодинамически менее выгодным, чем их срастание с последующим формированием более крупных пластин (рис. 41б,г) с микронным размером ($\sim 1-2$ мкм), которые аналогичным образом срастаются с образованием агломератов в виде палочек длиной ~ 30 мкм (рис. 32).

Наиболее интенсивный рост как частиц-агломератов (рис. 32), так и кристаллитов (рис. 30), приходится на первые часы изотермической выдержки (в среднем до 30 ч). Однако, приведенные зависимости мольной доли $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ от продолжительности изотермической выдержки для всех рассмотренных случаев (рис. 29) демонстрируют замедленный рост величины доли соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ до 20 часов изотермической выдержки, а после – практически линейный рост этой величины. Такие зависимости отличаются от классических зависимостей, характерных для нуклеации и роста, при которых максимальная скорость этих процессов достигается на начальных стадиях. Такая нетипичная картина, по-видимому, связана с изменением механизма формирования частиц. Так, на ранних стадиях (до 20-30 ч) процесс формирования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ преимущественно ограничен процессами образования реакционно-активных агрегатов $\text{BiPO}_4\text{-AlPO}_4$, что приводит к относительно низкой скорости роста мольной доли соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в системе $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6\text{-BiPO}_4\text{-AlPO}_4\text{-рентгеноаморфная фаза-H}_2\text{O}$. По мере увеличения зародышей $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ на поверхности агрегатов $\text{BiPO}_4\text{-AlPO}_4$ возрастает число кристаллографически согласованных поверхностей, эффективная площадь их контакта и вероятность срастания. В результате, по-видимому, реализуется автокаталитический механизм роста (начиная в среднем с 30 ч изотермической выдержки), при котором уже сформированные частицы-агломераты способствуют ускорению зародышеобразования и срастанию новых

пластин, что приводит к увеличению скорости роста мольной доли $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ по мере продолжительности изотермической выдержки (рис. 29).

Таким образом, механизм формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях с участием частиц BiPO_4 , AlPO_4 и AlOOH включает в себя последовательные стадии (рис. 45): 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 «твердые частицы – подвижная среда», гетерогенная нуклеация, срастание и рост частиц $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ на поверхности частиц-предшественников.

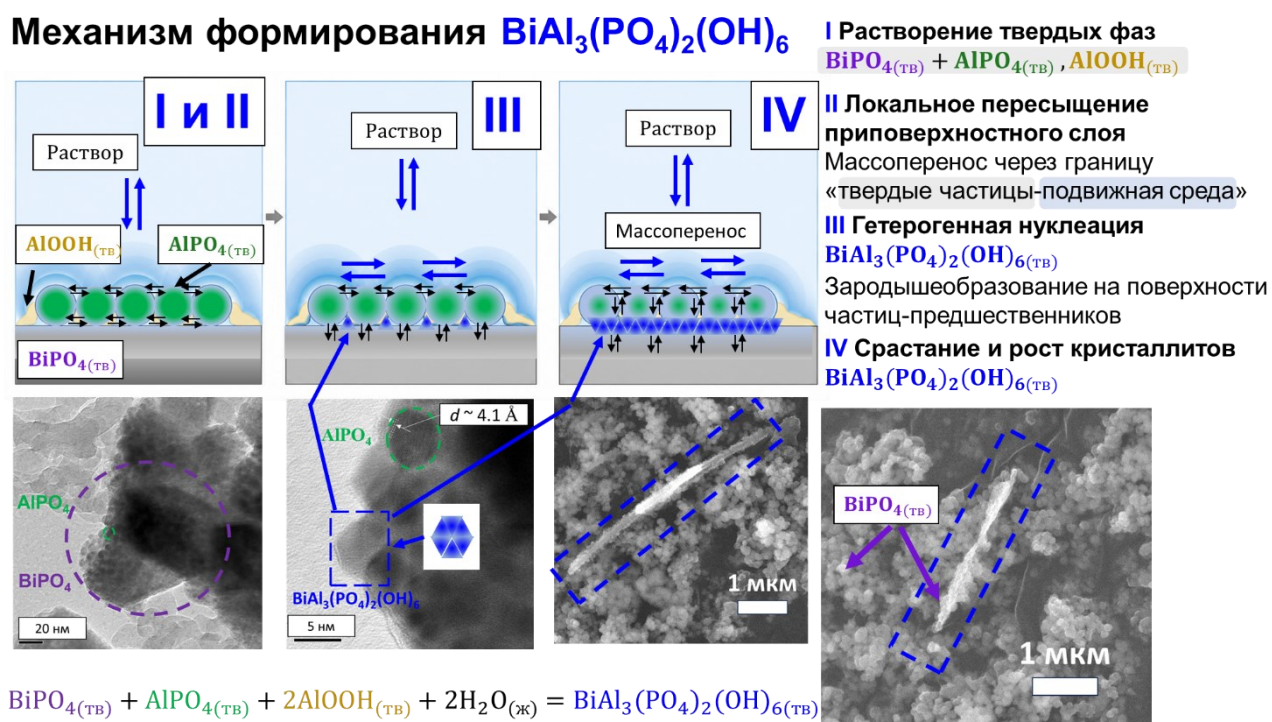


Рисунок 45 – Схема механизма формирования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях с участием частиц BiPO_4 , AlPO_4 и AlOOH

4.2 Соединения с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

4.2.1 Формирование соединений переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях

Формирование соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ исследовалось для образцов, полученных в условиях

гидротермальной обработки ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $P = 6$ МПа) водно-солевых суспензий с величиной $\text{pH}_{(T=25^{\circ}\text{C})} = 5$. Данные водно-солевые суспензии получали аналогичным образом, как и в случае системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, за исключением того, что на стадии смешения реагентов варьировалось содержание железосодержащего компонента.

Результаты элементного анализа образцов, пронумерованных от 1 до 10 (табл. 7), показывают 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).

Элементный состав образцов, полученных в условиях заданного содержания железа $x_0 = 0.5$ при различной продолжительности (8-90 сут.) изотермической выдержки, также удовлетворяет экспериментально определенным значениям относительного содержания железа.

Количество кислорода было определено для образцов 1-7 по балансу заряда исходя из химической формулы алунитоподобного соединения с учетом того, что кислород полностью входит в группу (PO_4) , а оставшийся кислород входит в OH- группы. Для образцов 8-10 количество кислорода было определено по балансу заряда оксидных форм.

Таблица 7 – 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 алунитоподобной 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 в условиях отсутствия железа ($x = 0$) наблюдаются рефлексы соединения с алуниноподобной структурой, которое было описано ранее в работе (см. рис. 28). По мере повышения концентрации железа (x) от 0.12 до 0.47 наблюдается тенденция смещения рентгенодифракционных рефлексов этих соединений в сторону меньших углов 2θ по сравнению с образцом 1. При этом рентгенодифракционная картина образцов, полученных при содержании железа (x) 0.41 и 0.47, характеризуется расщеплением рефлексов (рис. 46, дифрактограммы 4-5). Такое расщепление, по-видимому, может быть связано с наличием в этих образцах как минимум двух соединений с алуниноподобной структурой различного состава. Для образцов, полученных при содержании железа в системе $x = 0.61$ и 0.69 характерно незначительное смещение этих рефлексов по сравнению с образцом 1 (рис. 46, дифрактограммы 6-7). При дальнейшем повышении содержания железа в системе (0.83 и 0.91) на дифрактограммах присутствуют только рефлексы, соответствующие соединению $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [42]. Для образца, в котором ионы алюминия полностью заменены ионами железа на начальной стадии осаждения ($x = 1$), формирование кристаллических фаз не наблюдается (рис. 46, дифрактограмма 10). Следует отметить, что на дифрактограммах образцов, полученных в условиях содержания железа в системе x от 0.61 до 1, обнаруживается повышение фона и существование гало, свидетельствующие о наличии в образцах рентгеноаморфного вещества.

Смещение рефлексов, характерных для соединений с алуниноподобной структурой, свидетельствует об изменении параметров элементарной ячейки. В данном случае это связано с изоморфным замещением алюминия на железо в алуниноподобной структуре, т.е. с образованием соединений переменного состава. Смещение этих рефлексов в сторону меньших углов объясняется бóльшей величиной эффективного ионного радиуса Fe^{3+} (0.645 Å), находящегося в высокоспиновом состоянии (d^5 , $L=0$, $S=5/2$) и октаэдрическом кислородном окружении (согласно данным магнитным данным о состоянии железа в алуниноподобной структуре [180,181]) и данным мессбауровской спектроскопии [193], по сравнению с эффективным ионным радиусом для Al^{3+} (0.535 Å) [185,186].

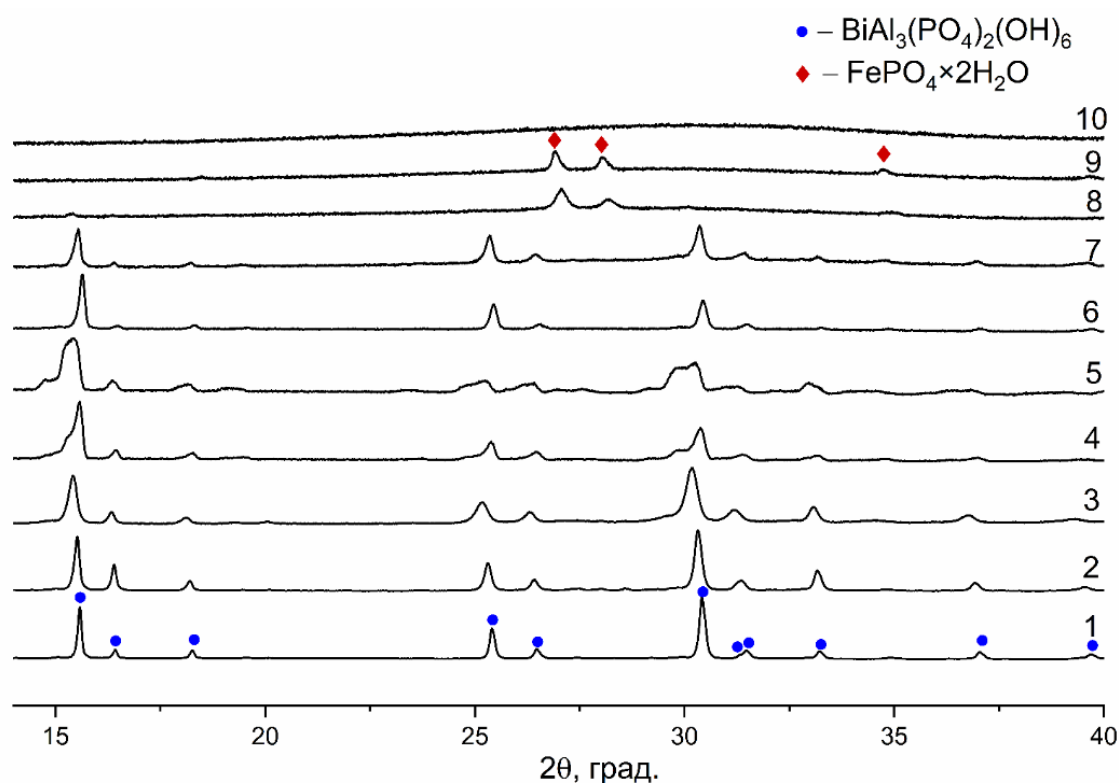


Рисунок 46 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 – 10 (табл. 7) после изотермической выдержки в гидротермальных условиях при 160°C, давлении ~ 6 МПа в течение 10 суток

Обработка водно-солевых суспензий, полученных на начальной стадии осаждения с заданным содержанием железа ($x_0 = 0.5$), при различной продолжительности (от 8 до 90 сут.) изотермической выдержки при 160°C приводит к изменениям формы рентгенодифракционных рефлексов (рис. 47).

Уширение и асимметрия этих рефлексов даже спустя 90 суток изотермической выдержки свидетельствует о том, что вклад в общую ширину рефлексов с большой вероятностью вносит наличие двух или более соединений переменного состава, а не малые размеры кристаллитов. Изменение соотношения интенсивностей рефлексов двух твердых растворов по мере продолжительности изотермической выдержки (рис. 47), по-видимому, связано с изменением соотношения фаз и составов сосуществующих твердых растворов.

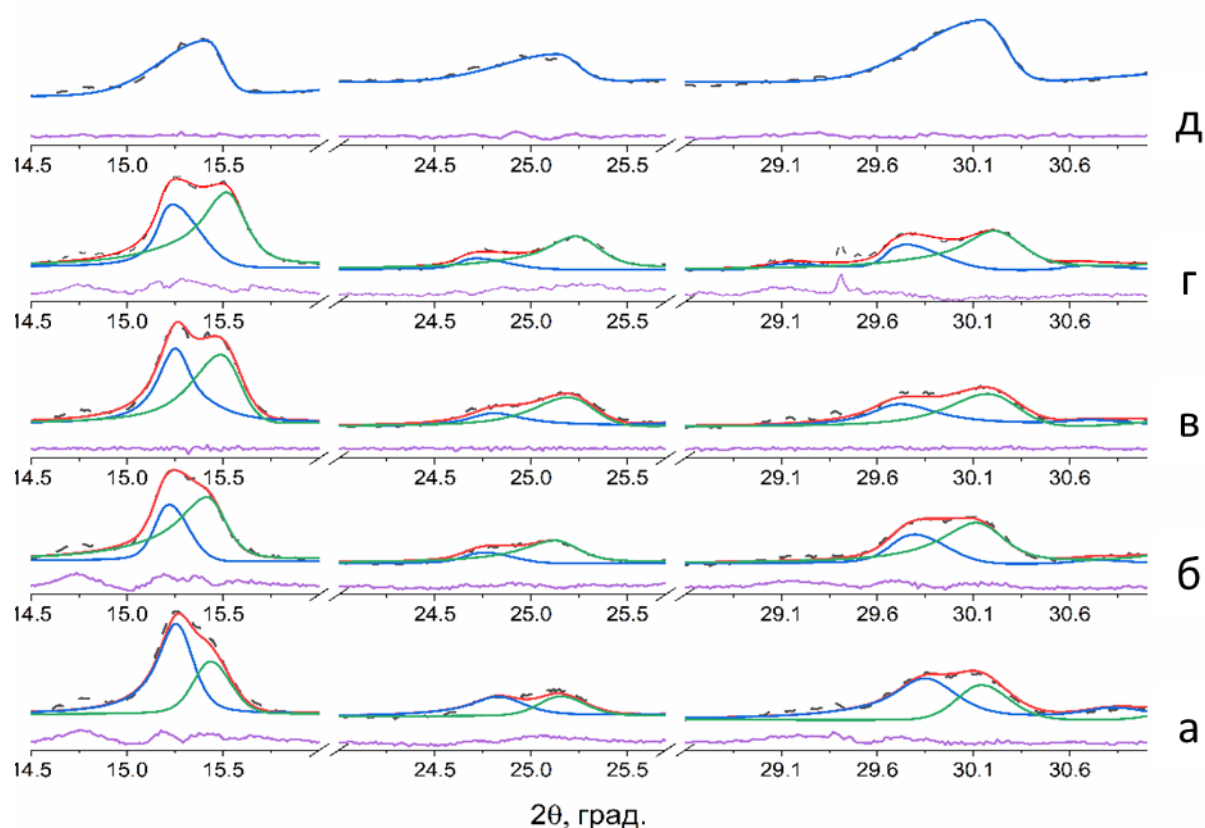


Рисунок 47 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при различной продолжительности изотермической выдержки водно-солевой суспензии с заданной стехиометрией элементов для формирования соединения переменного состава в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, где $x_0 = 0.5$: а – 8 сут., б – 14 сут., в – 23 сут., г – 30 сут., д – 90 сут. Обозначения линий на рисунке по цвету: красный – расчет, черный – эксперимент, фиолетовый – разница между расчетом и экспериментом, синий – структура состава I, зеленый – структура состава II

Для определения относительной мольной доли железа (x), непосредственно вошедшего в алунитоподобную структуру, методом Ритвельда уточнялись параметры элементарной ячейки. При этом, уточнение параметров для образца 5 осуществлялось для двух алунитоподобных структур (рис. 46, рис. 47): с бóльшим и меньшим содержанием железа в структуре. Для образцов 1, 6 и 7 уточнение параметров проводилось для твердого раствора одного состава. Конечный профильно-взвешенный R_{wp} -фактор для всех дифрактограмм составил в среднем около 6 %.

Анализируя полученную зависимость объема элементарной ячейки алунитоподобной структуры (V) от содержания в ней железа (рис. 48) и сопоставляя данные элементного анализа (табл. 7) по относительному валовому содержанию железа с данными о содержании железа в структуре, полученными в результате уточнения методом Ритвельда для серии составов 1 – 4 (рис. 46), можно сделать вывод об их удовлетворительном совпадении в пределах погрешности. Для образца 7, расположение рефлексов которого мало отличается от образца 1 (рис. 46), несоответствие этих данных может свидетельствовать о том, что железо в данном образце содержится в основном в рентгеноаморфном веществе, кристаллизация которого, по-видимому, наблюдается в образцах 8 и 9 в виде $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 46).

Можно отметить удовлетворительное совпадение среднего содержания железа в образце 5 (номинального состава $x_0 = 0.5$), определенного элементным анализом образца ($x = 0.47 \pm 0.02$) и вычисленного по данным рентгеновской дифракции ($x = 0.44 \pm 0.03$).

Анализируя рис. 47, рис 48 и выше перечисленные данные, можно сделать вывод о том, что при температуре 160°C образуются два твердых раствора с алунитоподобной структурой $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Содержание железа в этих соединениях переменного состава соответствует следующим значениям x : 0.16 ± 0.02 и 0.67 ± 0.02 , которые были получены среднеарифметическим усреднением в областях наибольшей плотности точек (рис. 48) по двум составам. Разброс составов вблизи содержания железа в структуре с $x = 0.1$ на рис. 48,

несколько отличающихся от среднего значения 0.16, может быть связан с погрешностью описания широких рентгенодифракционных рефлексов (рис. 47).

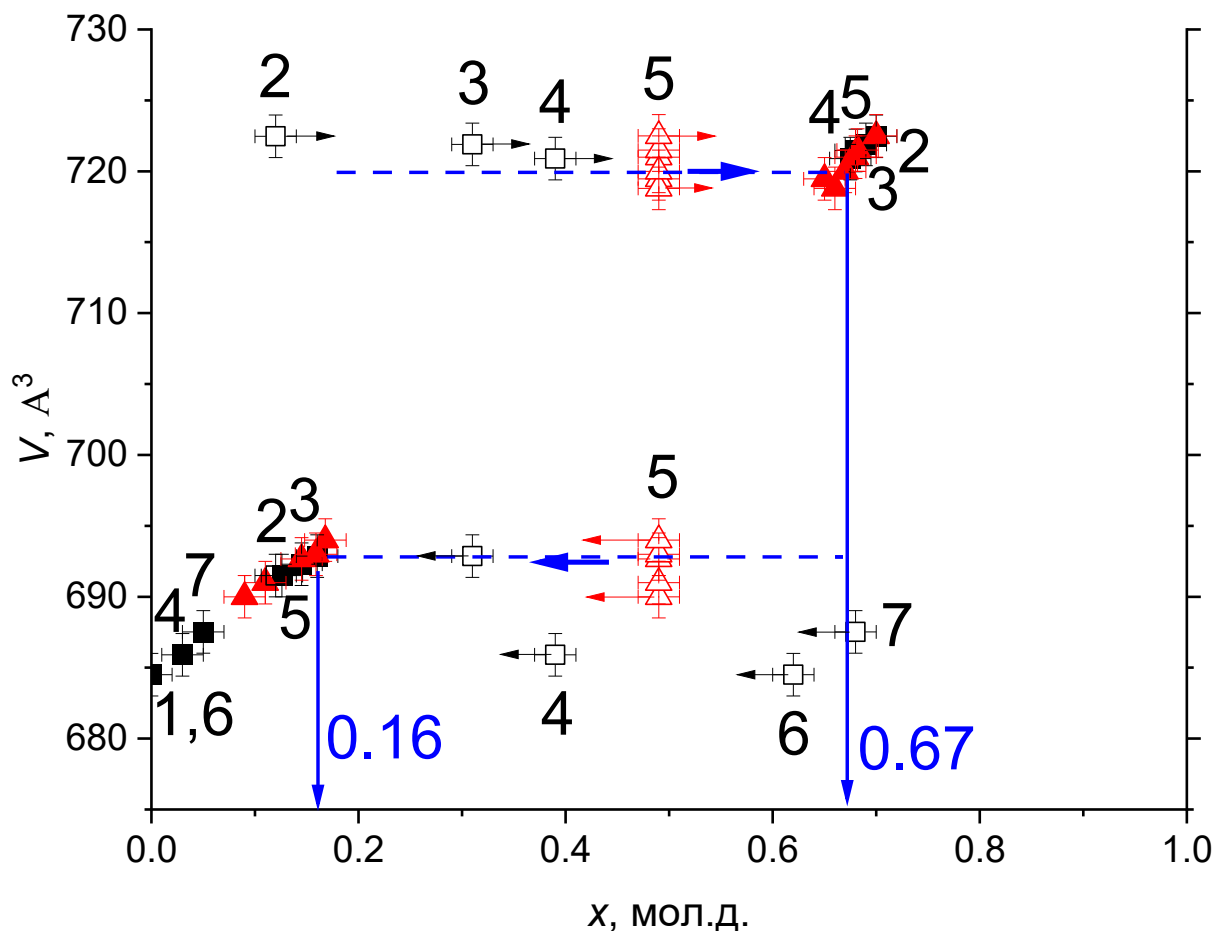


Рисунок 48 – Зависимость объема элементарной ячейки (V) твердых растворов $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой от содержания железа в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Черные 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. 7) 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

Таким образом, в гидротермальных условиях при температуре 160°C и давлении ~ 6 МПа в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ образуется фаза переменного состава $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой. В этих условиях эта фаза претерпевает распад в области $0.16 \pm 0.02 \leq x \leq 0.67 \pm 0.02$.

4.2.2 Влияние содержания железа на морфологию образующихся в гидротермальных условиях частиц

Анализируя данные РЭМ (рис. 49), можно сделать вывод о том, что содержание железа в исходной водно-солевой суспензии ($x_0 = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al})$) с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$ в значительной степени оказывает влияние на морфологию частиц, формирующихся в ходе изотермической выдержки таких суспензий в течение 10 суток при $T = 160^\circ\text{C}$. Так, в условиях $x_0 = 0.05$ частицы представляют собой агломераты длиной $\sim 20\text{-}25$ мкм, состоящие из пластин (расстояние между противоположными гранями $\sim 7\text{-}10$ мкм, толщина пластины ~ 1.5 мкм), которые в свою очередь состоят из кристаллитов со средним размером ~ 60 нм. Формирование таких частиц, по-видимому, происходит в результате ориентированного срастания пластин вдоль направления роста, соответствующего оси «с» элементарной ячейки.

В условиях $x_0 = 0.1\text{-}0.3$ формируются схожие по морфологии частицы, которые представляют собой сферические агломераты диаметром $\sim 15\text{-}25$ мкм и агломераты с треугольным сечением, с элементами симметрии тригонального скаленоэдра, со средним размером $\sim 8\text{-}12$ мкм (рис. 49). 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. 49).

В условиях $x_0 = 0.6$ образуются палочковидные частицы длиной $10\text{-}15$ мкм и по своей морфологии и составу схожие с агломератами соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Эти агломераты окружены рентгеноаморфным веществом, содержащим катионы висмута и железа.

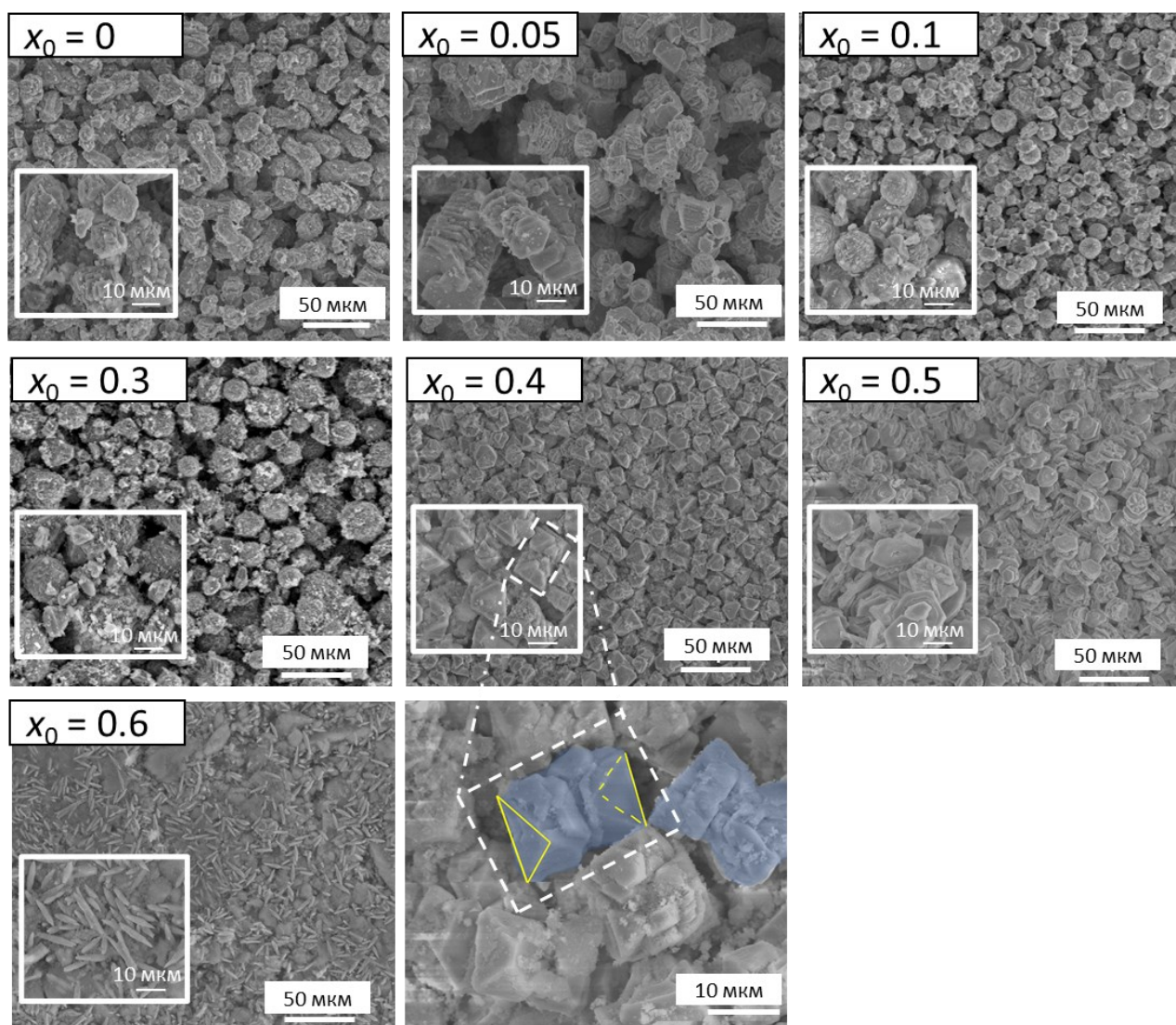


Рисунок 49 – Микрофотографии частиц, образующихся в условиях изотермической выдержки водно-солевых суспензий с величиной $pH_{(T=25^{\circ}C)} = 5$ и с различным содержанием железа ($x_0 = Fe/(Fe+Al)$) в течение 10 сут. при $T = 160^{\circ}C$ и давлении ~ 6 МПа

Для образца с $x_0 = 0.5$ (образец 5 из табл.7), для которого наиболее ярко выражен распад соединений переменного состава с алунитоподобной структурой на два состава $Bi(Al_{1-x}Fe_x)_3(PO_4)_2(OH)_6$ ($x = 0.16 \pm 0.02$ и 0.67 ± 0.02), наблюдается образование агломератов сложной геометрической формы. Частицы напоминают катушки без ниток или колесную пару (рис. 50). Отдельные области частицы, которые будут упоминаться далее в тексте, обозначены как «Пластина», «Звезда» - внутренняя часть «пластины», «Стержень» - относительно тонкий стержень, соединяющий две «пластины».

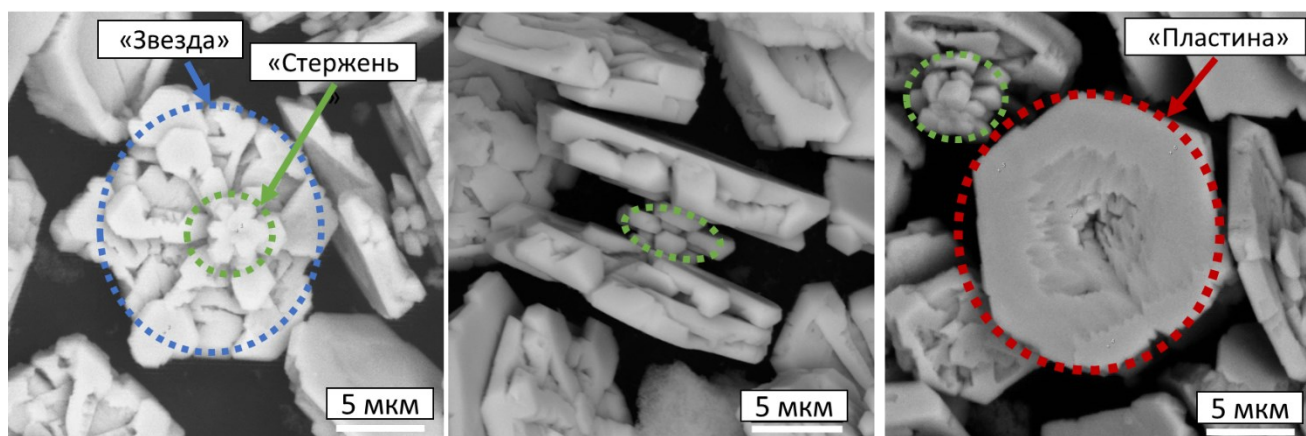


Рисунок 50 – Микрофотографии частиц образца 5 (табл.7), полученного в ходе гидротермальной обработки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$ в течение 10 суток при 160°C , давлении ~ 6 МПа

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен неоднородный состав в различных областях частиц. 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. 51). Стоит отметить, что краевые составы данных частиц (рис. 52), полученные методом спектрального анализа, удовлетворительно соответствуют составам двух соединений переменного состава, определенным из данных рентгенодифракционного анализа (0.16 ± 0.02 и 0.67 ± 0.02 мол.д.) (рис. 48). 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.

Неоднородность состава частиц связана, по-видимому, с неоднородными локальными распределениями зерен фаз, близких к равновесным составам $\text{Bi}(\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ вдоль частицы (рис. 51).

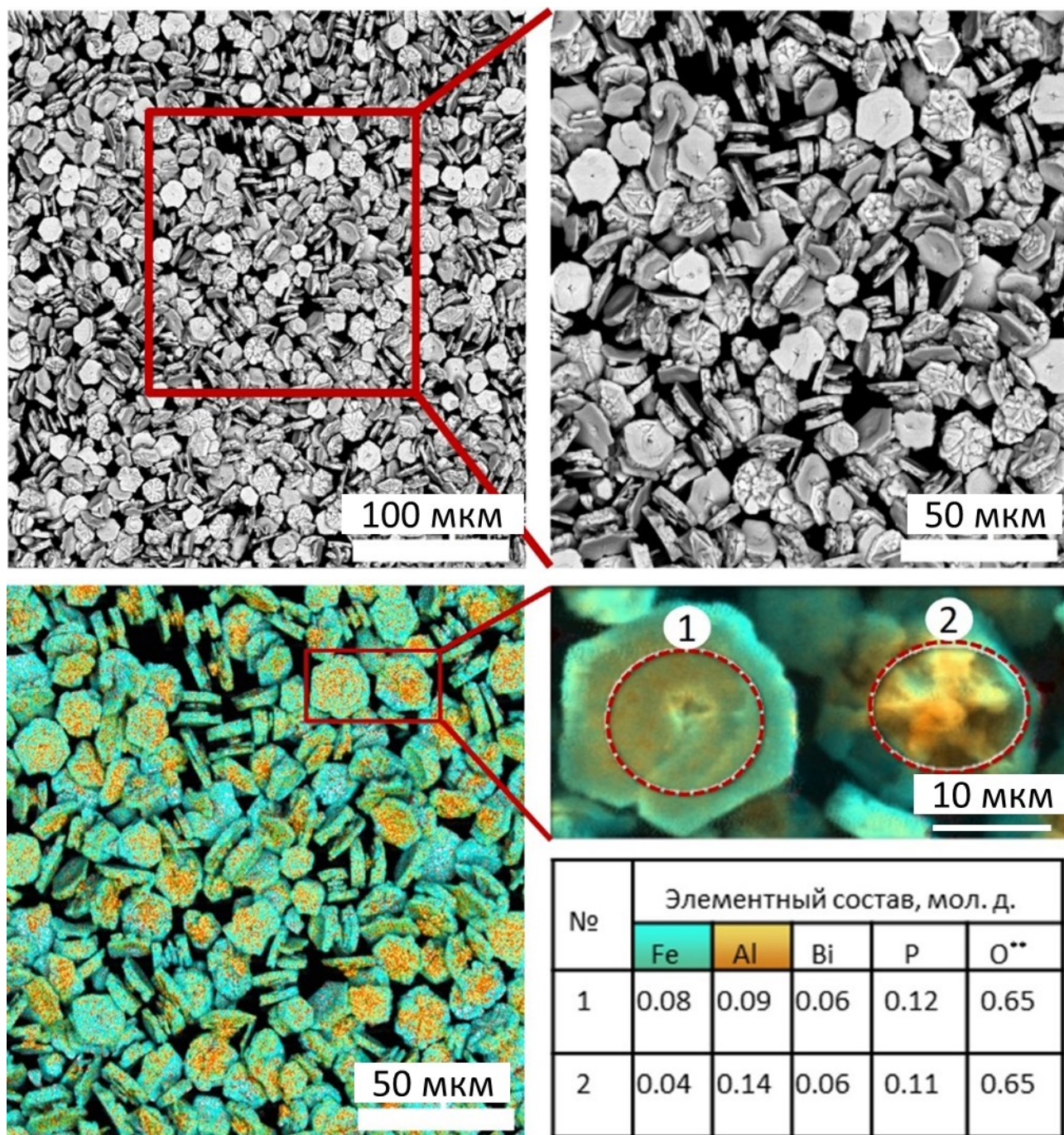
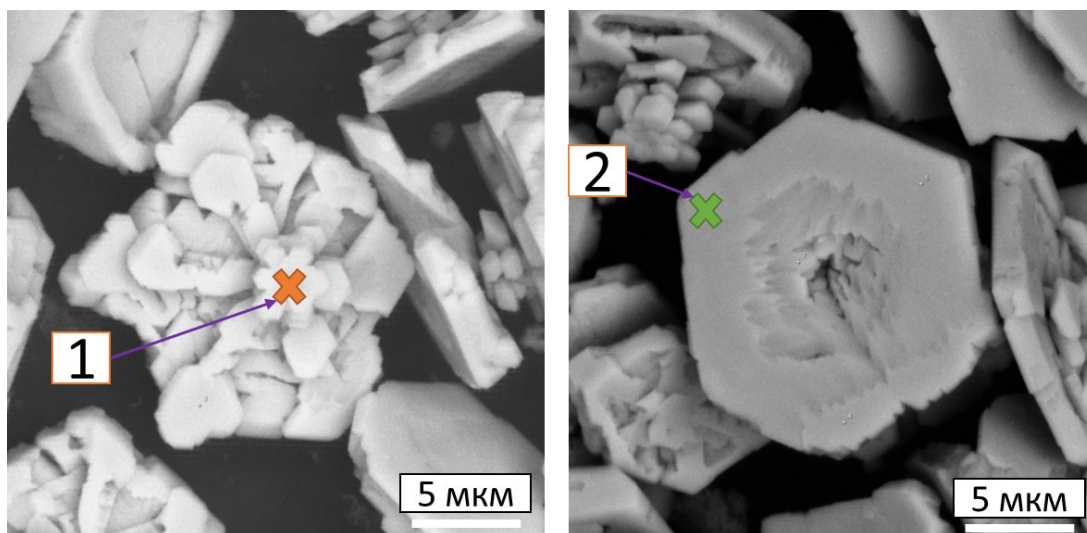


Рисунок 51 – BSE-микрофотографии и результаты EDS-картирования (для Fe и Al) частиц образца 5, полученного после изотермической выдержки водно-солевой суспензии в гидротермальных условиях при 160°C, давлении ~ 6 МПа в течение 10 сут. На рисунке представлен средний элементный состав области «пластины» и «звезды»



Метка спектра	Элементный состав, мол.д.				
	Fe	Al	Bi	P	O
Спектр 1	0.03	0.17	0.06	0.11	0.63
Спектр 2	0.13	0.07	0.06	0.11	0.63

Рисунок 52 – Краевые составы частиц, содержащихся в образце 5, полученном после изотермической выдержки водно-солевой суспензии в гидротермальных условиях при 160°C, давлении ~ 6 МПа в течение 10 сут. Спектр 1 соответствует $x \sim 0.15 \pm 0.03$, спектр 2 – $x \sim 0.65 \pm 0.03$

Анализ морфологии частиц и неравномерности распределения зерен фаз в них в совокупности с данными о фазообразовании в данной системе позволяет предложить схему их формирования. На начальных стадиях осаждения в реакционной среде происходит относительно быстрое формирование рентгеноаморфного оксида железа Fe_2O_3 . Образование этой метастабильной фазы приводит к кинетическому лимитированию процесса формирования железосодержащего соединения с алуниноподобной структурой в гидротермальных условиях. В результате водно-солевой раствор практически не содержит водорастворимого железа, что приводит к тому, что кинетически более предпочтительным процессом становится зародышеобразование $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и срастание тригональных пластин на его основе, что похоже на механизм формирования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. По мере протекания процесса происходит растворение Fe_2O_3 , массоперенос железа и внедрение его в структуру с образованием пластин соединений переменного состава, приближенных к составу $\text{Bi}(\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. По мере срастания этих

кристаллитов и формирования пластин, по-видимому, происходит процесс массопереноса между ними и реакционной средой, что приводит к смещению концентрации железа от центра инверсии агломерата к его латеральным сторонам. По мере уменьшения содержания алюминия в водно-солевой среде, по-видимому, движущая сила процесса кристаллизации $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ снижается или становится сопоставимой с таковым процессом для $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Это приводит к тому, что на латеральных сторонах палочковидных агломератов в большей степени выражен процесс кристаллизации и срастания пластин $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с ярко выраженным центром симметрии. Последующие процессы нарастания, перераспределения железа между зернами фаз $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, а также насыщения водно-солевой среды аквакатионами железа (вследствие растворения рентгенофаморфной фазы) и обеднения аквакатионами алюминия (вследствие формирования алюминий-обогатченных зерен), приводят к формированию пластин почти гексагональной формы на концах стержня, имеющих признаки слоевого нарастания (рис. 51, рис. 52). Таким образом, смена морфологии от палочковидных агломератов к сложной морфологии, характеризующейся наличием «стержня» и выросших на нем двух пластин почти гексагональной формы, а также неоднородным фазовым распределением, отражает эволюцию состава реакционной среды по мере продолжительности изотермической выдержки: от стадии, лимитированной массопереносом железа в жидкой среде, к стадии его вхождения в кристаллическую решетку за счет процессов растворения Fe_2O_3 и массопереноса.

В ходе локального рамановского картирования (рис. 53) были изучены три морфологически различные области частиц: периферийная почти гексагональная «пластина» с наружной стороны частицы, центральный «стержень» и переходная область «звезда», расположенная на границе смены морфологии на внутренней части частицы (эти области также показаны на рис. 50-52). Для количественной оценки структурных различий этих трех областей были выбраны четыре спектральных диапазона. В каждом диапазоне рассчитана интегральная

интенсивность (площадь под кривой) и оценены величины ширины на полувысоте (FWHM) (табл. 8).

Таблица 8 – Интегральная интенсивность и FWHM в характерных диапазонах рамановских спектров образца 5 ($x_0 = 0.5$) после обработки водно-солевой суспензии с величиной $pH_{(T=25^{\circ}C)} = 5$ в гидротермальных условиях при температуре $160^{\circ}C$, давлении ~ 7 МПа в течение 10 сут.

Диапазон, см ⁻¹	Предполагаемые колебательные моды	Интегральная пл., отн. ед. FWHM, см ⁻¹		
		«Пластина»	«Стержень»	«Звезда»
218–290	Внешние колебания решетки (Bi-O, деформационные моды октаэдров Al/Fe-O)	98 200 ~ 18	86 500 ~ 22	72 100 ~ 28
360–432	Деформационные колебания PO ₄ (ν_2) и смешанные моды M-O	76 800 ~ 16	68 400 ~ 20	58 900 ~ 26
545–667	Деформационные колебания PO ₄ (ν_4) и валентные колебания M-O (чувствительны к замещению Al на Fe)	112 500 ~ 20	98 200 ~ 24	81 600 ~ 32
875–970	Составные колебания, обертоны, комбинационные моды (предвестники основных валентных колебаний P–O)	62 500 ~ 25	53 800 ~ 30	44 200 ~ 38

Анализ приведенных данных выявил некоторую закономерность: во всех представленных диапазонах в ряду «пластина»-«стержень»-«звезда» величина интегральной площади убывает, а величина ширины рефлекса возрастает. «Пластина», обогащенная зернами железосодержащей фазой, характеризуется максимальной величиной площади и минимальной величиной ширины пиков (16-

25 см⁻¹), что может свидетельствовать о высокой степени кристалличности и упорядоченности структуры. Это связано, по-видимому, с тем, что данная область формируется и растет на завершающей стадии процесса, наиболее близкой к стадии равновесия. «Стержень», в котором наблюдается наибольшая плотность зерен алюминий-обогащенной фазы, занимает промежуточное положение между «пластиной» и «звездой»: интегральная интенсивность снижается на 12-14 %, а ширина пиков возрастает на 4-6 см⁻¹. Переходная зона в агломерате – «звезда» – демонстрирует минимальные значения величин интегральной площади (уменьшение на 26-30 %, по сравнению с «пластиной») и максимальное уширение рефлексов (29-38 см⁻¹). Это может быть связано с наличием локальных напряжений.

Стоит отметить наличие узких пиков, наблюдаемых в спектре «стержня» в областях максимальной интенсивности ~ 250, 392 и 520 см⁻¹. Интенсивность для этих пиков превышает значения в переходной зоне («звезда»), а также в «пластине». Данный эффект может быть обусловлен упорядоченностью структуры зерен алюминий-обогащенной фазы вдоль оси роста «стержня», что при фиксированной поляризации лазерного излучения приводит к резонансному усилению этих колебательных мод и/или отсутствием заметного разупорядочивающего влияния изовалентного замещения.

Таким образом, анализ трех морфологически различных областей в одной частице приводит к выводу о наличии закономерного ряда по степени структурной упорядоченности: «пластина» (наиболее упорядоченная, с узкими рефлексами и их максимальной интенсивностью) → «стержень» (структура с наличием некоторой дефектности, но с сохранением ориентации роста) → «звезда» (наиболее разупорядоченная структура, что связано с фазовой неоднородностью).

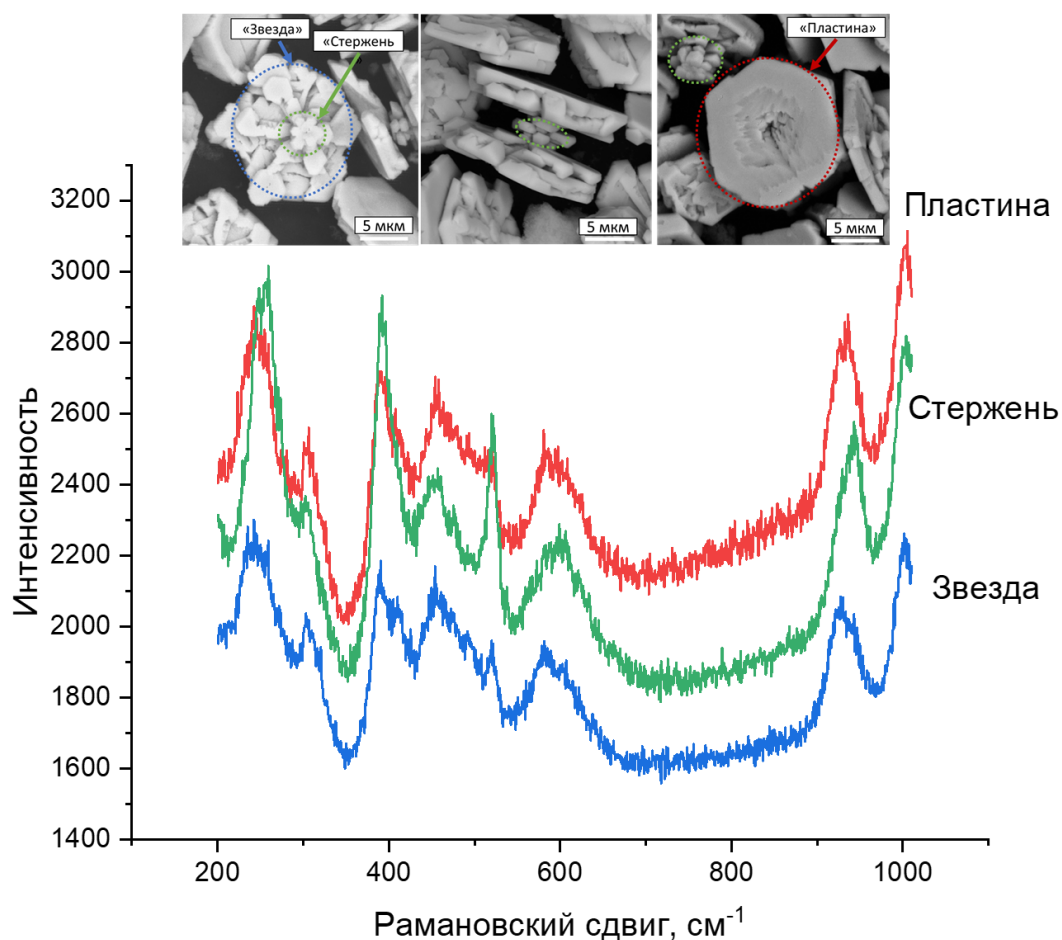


Рисунок 53 – Рамановские спектры образца 5 ($x_0 = 0.5$), полученного путем гидротермальной обработки при температуре 160°C, давлении ~ 7 МПа в течение 10 суток

Данный тип неоднородных агломератов представляет интерес с точки зрения термодинамической устойчивости, поскольку их формирование, по-видимому, протекает в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своим механизмом. Процесс может протекать от стадии, лимитированной устойчивостью Fe_2O_3 , к стадии снижения движущей силы процессов формирования фазы с низким содержанием железа в структуре за счет снижения концентрации аквакатионов алюминия в водно-солевой среде по мере продолжительности изотермической выдержки. Дальнейшая эволюция данных частиц в гидротермальных условиях должна сопровождаться, по-видимому, организацией фазовой однородности. Это может привести к существенной перестройке морфологии, или, в нашем случае, распаду на несколько соединений, которые характеризуются различными составами и морфологиями агломератов (рис. 54).

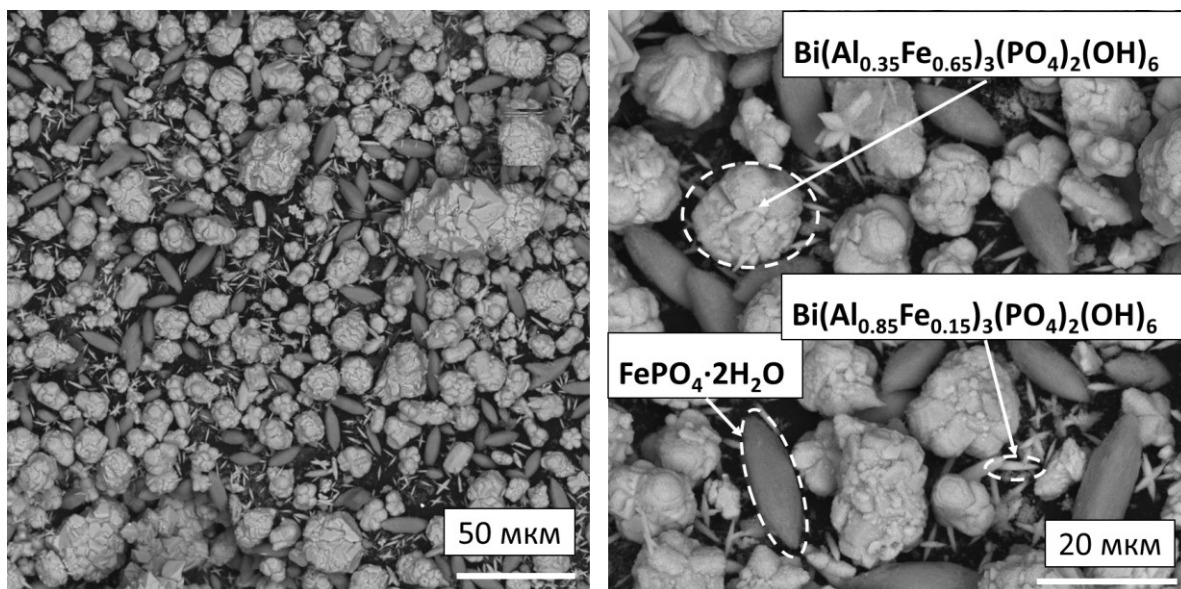


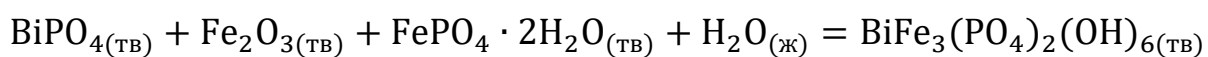
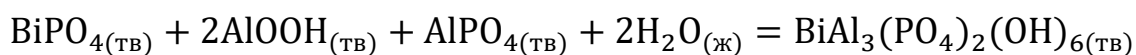
Рисунок 54 – Микрофотографии частиц образца ($x_0 = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al}) = 0.5$), полученного в условиях изотермической выдержки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$ в течение 90 суток при $T = 160^\circ\text{C}$ и давлении ~ 6 МПа

Так, спустя 90 суток изотермической выдержки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 5$, агломераты, представленные на рис. 51, отсутствуют. Однако, наблюдается формирования агломератов с широким распределением по размерам $\sim 10\text{-}40$ мкм и практически идентичным составом $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35\pm 0.03}\text{Fe}_{0.65\pm 0.03})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 0.65\pm 0.03$), сопоставимым с краевым составом «пластины» ($x = 0.65\pm 0.03$, рис. 52), а также палочковидных агломератов со средней длиной 6-8 мкм и составом $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85\pm 0.03}\text{Fe}_{0.15\pm 0.03})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 0.15\pm 0.03$), сопоставимым с составом для области «стержня» ($x = 0.15\pm 0.03$, рис. 52). Длина этих палочковидных агломератов сопоставима со средней длиной «стержня» на рис. 50 и рис. 51 ($\sim 5\text{-}8$ мкм), что подтверждает вывод о смене механизма роста, вследствие срастания фаз различных составов, массопереноса между ними (вследствие процессов перекристаллизации) и водно-солевой средой. Кроме того, наблюдается наличие агломератов со средним размером ~ 18 мкм и составом, соответствующем химической формуле $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. А агломераты со сложной морфологией, представленные на рис. 50, являются метастабильными и, по мере увеличения продолжительности изотермической выдержки, претерпевают ряд морфологических изменений с образованием других двух типов агломератов, преимущественно состоящих из частиц $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35\pm 0.03}\text{Fe}_{0.65\pm 0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и

$\text{Bi}(\text{Al}_{0.85\pm0.03}\text{Fe}_{0.15\pm0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 54), соответственно. При этом величина содержания железа в этих фазах близка к равновесным значениям в структуре по рентгенодифракционным данным для двух соединений переменного состава (рис. 48).

4.2.3 Термодинамический анализ границ устойчивости $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях

Из P - T диаграммы состояния Al_2O_3 - H_2O известно, что в диапазоне температур 100 – 300°C достаточно устойчивой кристаллической модификацией является γ - AlOOH [252]. На стадии осаждения при 25°C по результатам термодинамического анализа (рис. 24) и экспериментальным данным (рис. 36) образуется устойчивый в данных условиях гексагональный BiPO_4 , а при высоком содержании железа вероятно образование $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 22). Для расчета образования $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в качестве второго железосодержащего компонента был взят аморфный оксид Fe_2O_3 . Также стоит отметить, что в системе Fe_2O_3 - H_2O в условиях осаждения и гидротермального синтеза аморфный оксид Fe_2O_3 является устойчивой метастабильной фазой, которая встречается во многих неравновесных системах [253,254]. Соединение AlPO_4 было использовано для расчета исходя из его возможного формирования на стадии осаждения и в гидротермальных условиях (рис. 43), что также показано в работах [255,256]. Исходя из этого, химические реакции образования соединений $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой можно представить следующим образом:



На основании экспериментальных данных были определены параметры модели субрегулярных растворов энергии Гиббса смешения для пар величин x_1 и x_2 , полученных рентгенодифракционным анализом (рис. 48) ($x_1 = 0.16\pm0.02$, $x_2 = 0.67\pm0.02$, $Q_1 = 6.40$ кДж/моль и $Q_2 = 8.99$ кДж/моль) и на основании рентгеноспектрального микроанализа катионного состава частиц (рис. 54) ($x_1 = 0.15\pm0.04$, $x_2 = 0.65\pm0.03$, $Q_1 = 5.98$ кДж/моль и $Q_2 = 9.10$ кДж/моль). Для

дальнейшего термодинамического анализа были приняты усредненные значения параметров взаимодействия – $Q_1 = 6.2 \pm 0.2$ кДж/моль и $Q_2 = 9.0 \pm 0.1$ кДж/моль. Эти параметры позволили построить кривые спинодального и бинодального распада твердых растворов на основе соединений с алуниноподобной структурой в этой системе (рис. 55в).

$$G_m^M = y(1 - y)(Q_1y + Q_2(1 - y)) + RT(y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)),$$
 где G_m^M – мольная энергия Гиббса смешения фазы с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}(\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, Q_1 и Q_2 – параметры модели, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Параметры термодинамической модели были определены методом общей касательной. По полученным данным рассчитаны кривые бинодального и спинодального распада твердого раствора с алуниноподобной структурой (рис. 55в).

Расчетные данные энергии Гиббса реакции образования соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ показывают возможность образования этих соединений в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в интервале содержания железа в системе $0 \leq x \leq 0.8$ (мол. д.) при $T = 160^\circ\text{C}$ (рис. 55а), что также подтверждается экспериментальными данными (рис. 46). Индивидуальное соединение $\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ может образоваться при температуре выше 170°C (рис. 25), а $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ выше 122°C (рис. 27), что также показано на рис.55в. Стоит отметить, что вклад мольной энергии Гиббса смешения в величину энергии Гиббса образования соединений с алуниноподобной структурой в данном случае незначителен (рис. 55а,б).

Была проведена оценка эмпирических констант c_1 и c_2 , характеризующих связь между параметрами субрегулярной модели (Q_1 и Q_2) и относительным различием длин связей, или, в данном случае, ионных радиусов в кислородном октаэдрическом окружении $\text{Al}^{3+}\text{-O}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$. Расчет проводили с использованием уравнений, опирающихся на соотношения в работе [257], связывающих параметры Q_1 и Q_2 в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($Q_1 = 6.2 \pm 0.2$ кДж/моль, $Q_2 = 9.0 \pm 0.1$ кДж/моль) с эффективными ионными радиусами катиона Fe^{3+} в

высокоспиновом состоянии (d^5 , $L=0$, $S=5/2$), характерном для алунитоподобной структуры по магнитным данными [180,181] и результатам мессбауэровской спектроскопии [193] ($R_{Fe} = 0.645 \text{ \AA}$ [185]), и катиона Al^{3+} ($R_{Al} = 0.535 \text{ \AA}$ [185]):

$$Q_1 = c_1 \left(\frac{\Delta R}{R_{Fe}} \right)^2 ; Q_2 = c_2 \left(\frac{\Delta R}{R_{Al}} \right)^2$$

Полученные значения $c_1 = 213 \pm 7$ кДж/моль, $c_2 = 213 \pm 3$ кДж/моль близки между собой. Это указывает на то, что вклад параметров Q_1 и Q_2 в энергию смещения Гиббса главным образом определяется структурными особенностями и слабо зависит от природы замещающих катионов. Это позволяет рассматривать параметр c (213 ± 7 кДж/моль) как характерный для данного структурного типа и использовать его для оценки параметров субрегулярной модели в других системах $AB_I^{3+}{}_3(PO_4)_2(OH)_6$ - $AB_{II}^{3+}{}_3(PO_4)_2(OH)_6$ при изовалентном замещении (B_I^{3+} - B_{II}^{3+}). В этом случае различие параметров Q_1 и Q_2 определяется преимущественно различием ионных радиусов в кислородном окружении B_I^{3+} и B_{II}^{3+} .

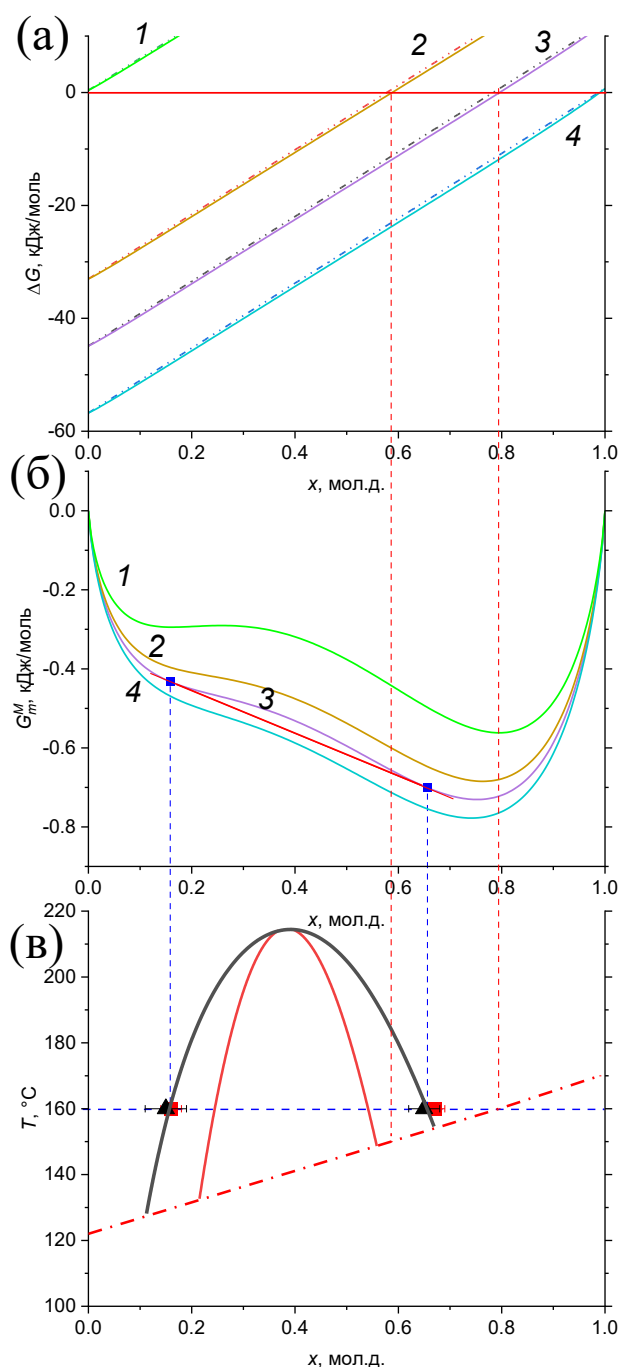


Рисунок 55 – Зависимости энергии Гиббса образования соединений с алунитоподобной структурой в системе $(1-x)\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 - x\text{BiFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (а, сплошные линии) и энергии Гиббса смешения (б) от температуры и содержания железа в системе и кривые бинодального и спинодального распада фазы с алунитоподобной 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

ГЛАВА 5 ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

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

Термические исследования проводили на порошке, содержащем частицы $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученные путем гидротермальной обработки водно-солевой суспензии с величиной $\text{pH}_{(T=25^\circ\text{C})} = 7$ при $T = 200^\circ\text{C}$. Элементный анализ показал, что соотношение висмута, алюминия и фосфора в исходных образцах соответствует стехиометрии индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с погрешностью определения элементного состава до 5 ат.%. Практически все рефлексы на рентгеновской дифрактограмме (рис. 56) соответствуют соединению $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой, а средний размер кристаллитов составляет ~ 65 нм.

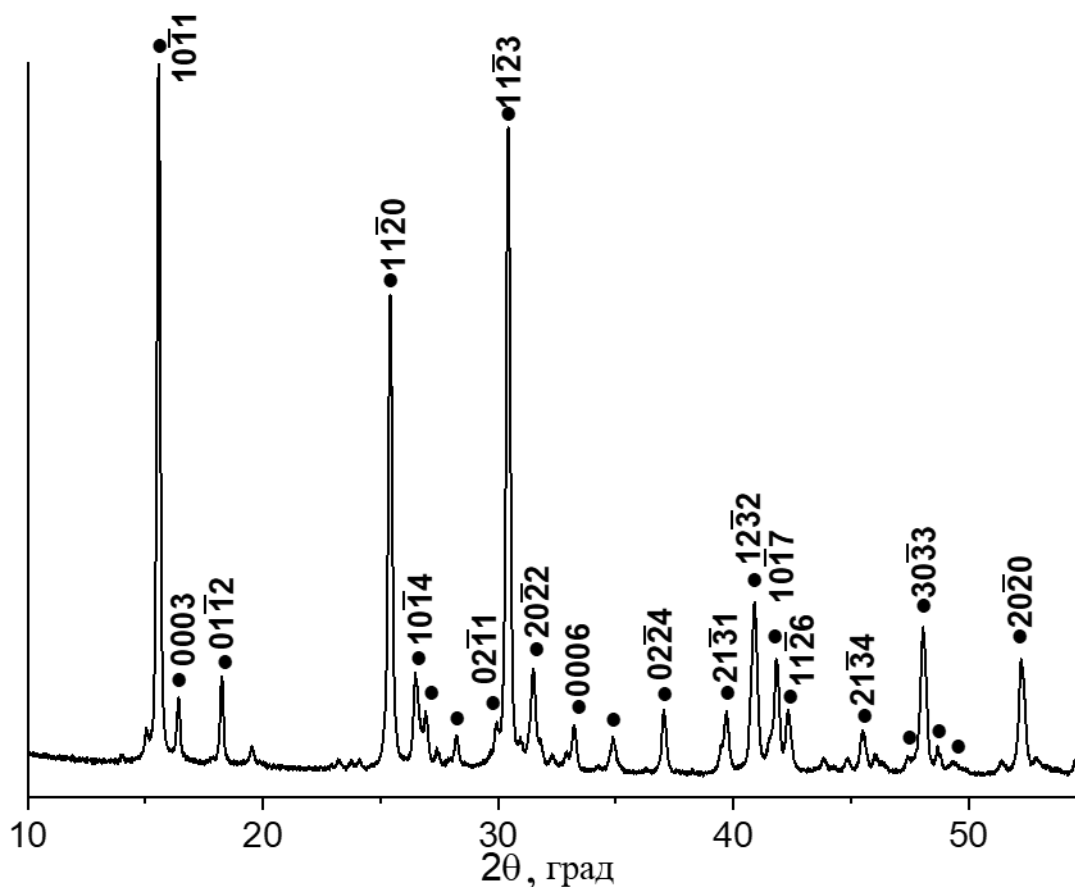


Рисунок 56 – Рентгеновская дифрактограмма соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, синтезированного в гидротермальных условиях. На дифрактограмме указаны индексы Миллера–Браве hkl наиболее интенсивных рефлексов соединения с алуниноподобной структурой

По данным РЭМ (рис. 57) можно видеть, что частицы соединения до термообработки представляют собой палочкообразные агрегаты, состоящие из более мелких частиц. При нагревании образца до 1000°C морфология частиц меняется незначительно, а в интервале 1000-1200°C происходит резкое изменение морфологии (рис. 56).

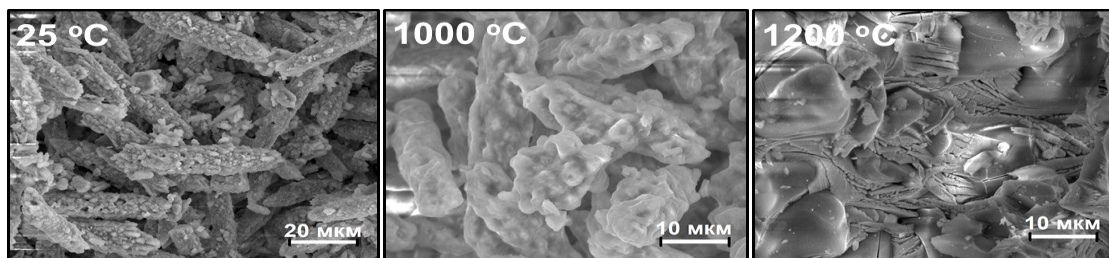


Рисунок 57 – Микрофотографии РЭМ образцов до и после термообработки при 1000 и 1200°C

По данным синхронного термического анализа с использованием масс-спектрометрии можно отметить четыре области выделения воды из образца (рис. 58).

Первая область (80–318°C), характеризующаяся потерей ~1 мас.%, связана с удалением адсорбированной на поверхности частиц воды. По данным о термическом поведении $MeAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ($Me = Pb, Ba, Sr, Ca$) [67, 68] эндотермический эффект в температурном интервале 100-200°C был связан с потерей воды с поверхности частиц. Вторая область (318–498°C), характеризующаяся потерей ~ 3.5 мас.% воды, сопряжена с хорошо выраженным на термограмме эндотермическим эффектом и связана с удалением части воды из соединения $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$. При этом, по данным рентгеновской дифрактометрии, исходная структура сохраняется (рис. 59). Это согласуется с данными о процессах удаления структурной воды для $MeAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ($Me = Pb, Ba, Sr, Ca$) при 300-450°C [67] и для $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ при 320°C [68] с сохранением структуры. Третья (498-597°C) и четвертая области (597-600°C), трудно отделяющиеся друг от друга как по данным термогравиметрии, так и по результатам дифференциального термического анализа, и характеризующиеся потерей массы ~ 3.2 и ~ 2.4 мас.% соответственно, связаны с процессом

дегидратации оставшейся воды в структуре с последующей аморфизацией соединения. По данным работ [67,68] полная аморфизация фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой наблюдается в температурном интервале 440-500°C, что не совсем согласуется с температурным интервалом начала процесса аморфизации 500-540°C для $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 58) в практически аналогичных условиях продолжительности изотермической выдержки. По оценкам потери массы образцом на каждую из областей № 2 и 3 (рис. 57) приходится удаление по одной молекуле H_2O на формульную единицу. Однако, область 3 характеризуется аморфизацией соединения (рис. 58). По-видимому, суммарная потеря двух молей H_2O на формульную единицу приводит к разрушению структуры и последующей аморфизации. К сожалению, в работах [67,68] не представлено подробных рассуждений об этих стадиях потерь воды для корректного сравнения данных.

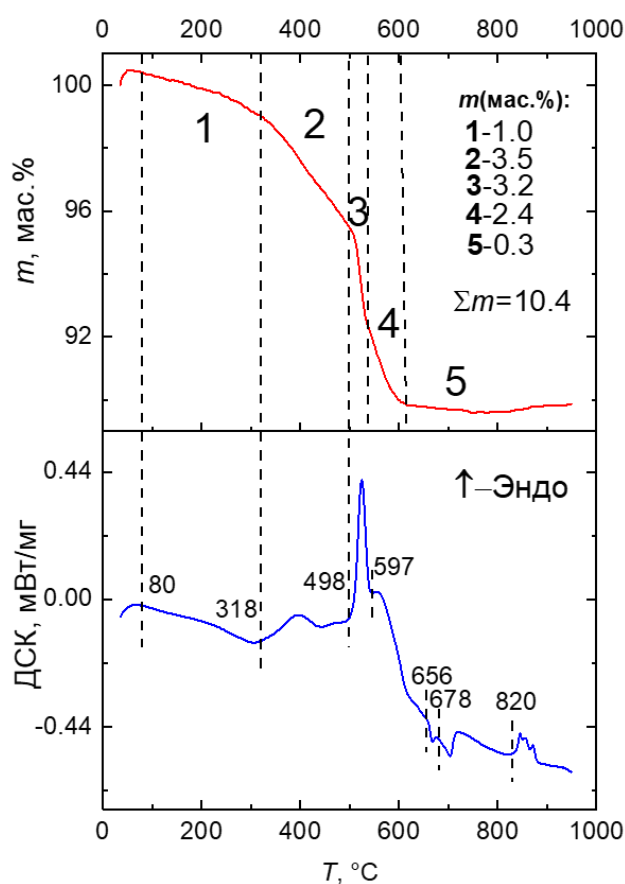


Рисунок 58 – Данные синхронного термического анализа нанокристаллического $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученного в гидротермальных условиях

Таким образом, в данных условиях нагрева можно выделить только одну стадию, характеризующуюся потерей воды с последующим сохранением структуры:



Начало разложения соединения с алунитоподобной структурой, связанное с появлением рефлексов фазы состава $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ по данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, наблюдается при температурах около 500°C (рис. 59). При изотермической выдержке образца в течение около 20 минут при температуре 540°C рефлексы соединения с алунитоподобной структурой почти не проявляются на дифрактограмме, и можно заметить кроме рефлексов соединения $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ появление следовых количеств кристаллического AlPO_4 (рис. 59). Некоторое смещение по температуре эффектов фазовой трансформации по данным высокотемпературной дифрактометрии в область более низких температур по сравнению с данными синхронного термического анализа объясняется различием в условиях нагрева образцов. Более высокие значения температуры эффектов, фиксируемые методом синхронного термического анализа, объясняются термической инерцией системы, всегда проявляющейся в условиях постоянной скорости нагрева образцов. Фиксируемые на кривой экзотермические эффекты в области температур $656\text{--}720^\circ\text{C}$ (рис. 58) связаны, по-видимому, с процессом кристаллизации из рентгеноаморфного вещества, образующегося при дегидратации $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, соединений $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, Bi_2O_3 и AlPO_4 . При температуре около 800°C по данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии процесс кристаллизации этих соединений можно считать практически полностью завершенным (рис. 59). Эндотермические эффекты в области $810\text{--}885^\circ\text{C}$ на кривой ДТА (рис. 58) связаны, как можно заключить на основе литературных данных [258-260], с процессом эвтектического плавления Bi_2O_3 и, возможно, фазовыми переходами в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$.

Следует отметить, что по рентгенодифракционным данным размеры кристаллитов соединения с алунитоподобной структурой во всем интервале температур его существования (25 – 500 °С) остаются постоянными ($\sim 65 \pm 5$ нм).

Анализ данных высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (рис. 59) и элементного анализа образцов, показавшего резкое уменьшение содержания висмута при температурах их обработки выше 900°С, свидетельствуют о том, что при этих температурах происходит разложение алюмината висмута $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, сопровождающееся плавлением и испарением оксида висмута Bi_2O_3 , что согласуется с известными данными [258-260].

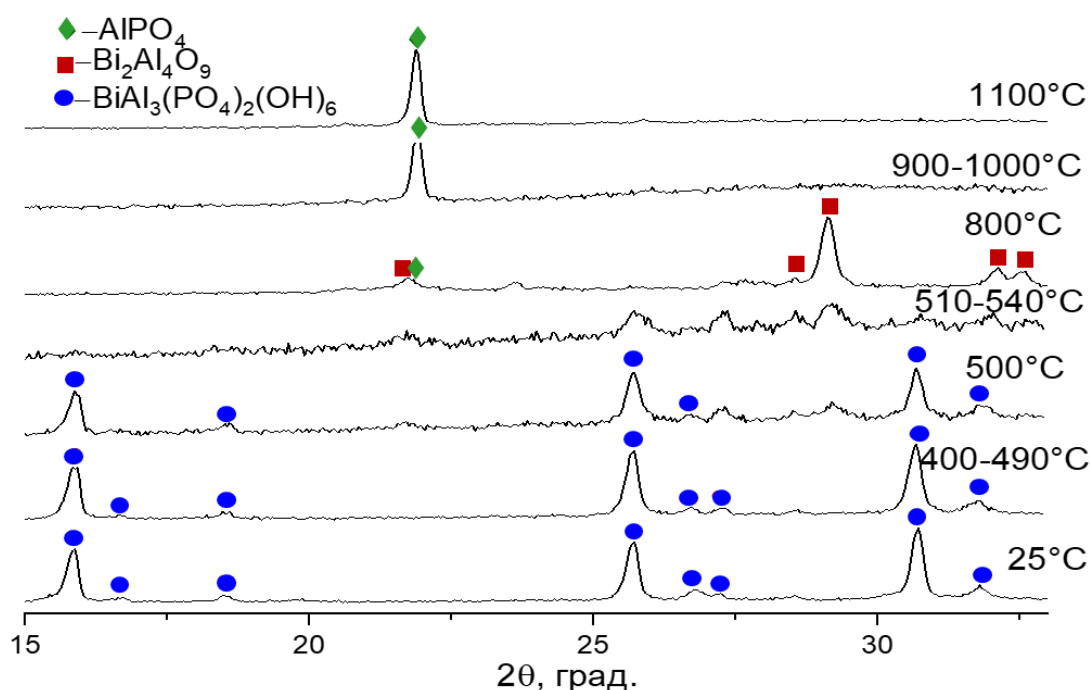
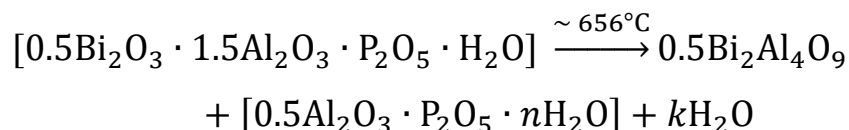
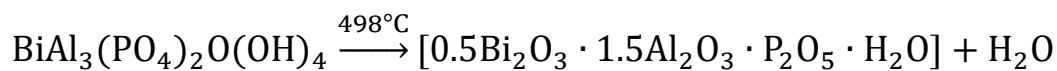
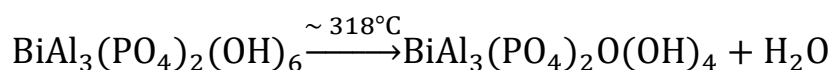
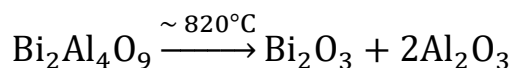
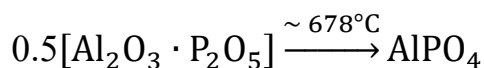


Рисунок 59 – Данные высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии нанокристаллического $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученного в гидротермальных условиях

Таким образом, все описанные процессы в зависимости от температуры (рис. 58, рис. 59) можно представить в следующем виде:





Для более явного обозначения температурных интервалов, соответствующих потерям воды из алунитоподобной структуры, были дополнительно проведены термические исследования в двух режимах нагревания: нагрев со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ (рис. 60а) и нагрев со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ с изотермическими выдержками в областях температур начала процессов потери воды (рис. 60б).

Анализ результатов синхронного термического анализа соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, проведенного в двух различных режимах, показывает многостадийный процесс удаления воды в температурном интервале от 30 до 467°C (рис. 60).

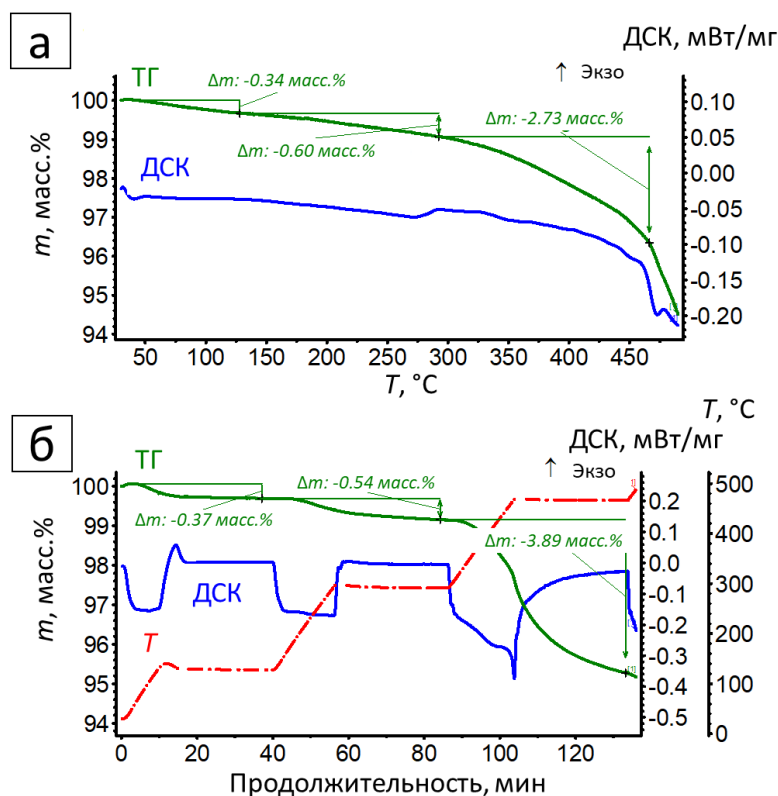


Рисунок 60 – Данные синхронного термического анализа соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, полученные в условиях скорости нагрева $2^\circ/\text{мин}$ (а) и $10^\circ/\text{мин}$ с шагом изотермической выдержки 30 минут (б)

Так, в условиях относительно медленного нагрева со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ наблюдаются три области потери массы (рис. 60а). Первая область (30 - 128°C) характеризуется незначительными потерями – $0.34 \text{ масс.}\%$, что соответствует

удалению ~ 0.11 молекул воды на формульную единицу. Эта область характеризуется процессом десорбции и испарения воды с поверхности частиц и внутри пор. Суммарная потеря в интервале 300-467°C соответствует ~ 1 молекуле H_2O на формульную единицу исходного соединения. Из этого можно сделать вывод о том, что процесс дегидратации, сопровождающийся удалением 1 молекулы H_2O , начинается при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$:



В условиях относительно быстрого нагрева ($10^\circ/\text{мин}$) с 30-минутными изотермическими выдержками, условия осуществления которых подобраны на основе полученных данных (рис. 60а), общая картина по потерям воды несколько изменяется (рис. 60б). Области характеризуются количественными отличиями потерь воды, что обусловлено различиями в скоростном режиме нагревания. Суммарная потеря массы в области 300-467°C возрастает до 3.89 мас.%, что эквивалентно 1.26 молекулам H_2O на формульную единицу соединения. По-видимому, 0.26 молекулам H_2O приходится на предыдущую стадию, связанную с удалением воды с поверхности и из пор агломератов. Из-за относительно быстрого нагрева эта область накладывается на основную область 300-467°C, что приводит к несколько завышенному значению. В связи с этим результат, полученный в режиме относительно медленного нагрева (рис. 60а), более достоверен.

Таким образом, согласно данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (рис. 59) и термического анализа можно говорить об устойчивости соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ниже 467°C , несмотря на процесс дегидратации, сопровождающийся потерей 1 молекулы H_2O на формульную единицу соединения с последующим формированием $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_4$. При этом, соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_4$ с алуниноподобной структурой является устойчивым в узком температурном интервале 300-467°C (рис. 58, рис. 59).

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

Аналогичным образом были проведены исследования термического поведения образца, содержащего неоднородные по компонентному составу частицы, характеризующиеся наличием $\text{Bi}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 52) в соотношении $\sim 1:1$ (51 и 49 ± 5 мол.д, соответственно) (по данным рис. 46). Этот образец был выбран для анализа вследствие наличия твердых растворов, близких к равновесным крайним составам (рис. 48, рис.52), а также из-за отсутствия примесных соединений.

Результаты синхронного термического анализа образца, содержащего частицы соединения переменного состава с алуниноподобной структурой (рис. 61), показывают существенное изменение термического поведения по сравнению с образцом, который содержит частицы индивидуального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис.60). Основные отличия выражаются в повышении общей потери массы в исследованном интервале температур $30\text{-}490^\circ\text{C}$, а также смещению процессов дегидратации в более низкотемпературную область. Это может говорить о тенденции снижения термической устойчивости соединений переменного состава по сравнению с индивидуальным соединением $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Вывод о том, что индивидуальное соединение $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ устойчивее, чем твердые растворы с железом на его основе, был сделан ранее на основании термодинамического анализа (рис. 55).

В условиях медленного нагрева ($2^\circ/\text{мин}$) наблюдаются три области потери массы. Первые две ($30\text{-}297^\circ\text{C}$ и $297\text{-}373^\circ\text{C}$) сравнительно сопоставимы по потерям воды ~ 1.1 и ~ 1.4 мас. % (рис. 61а) и характеризуются удалением адсорбированной воды и, по-видимому, началу процесса дегидратации.

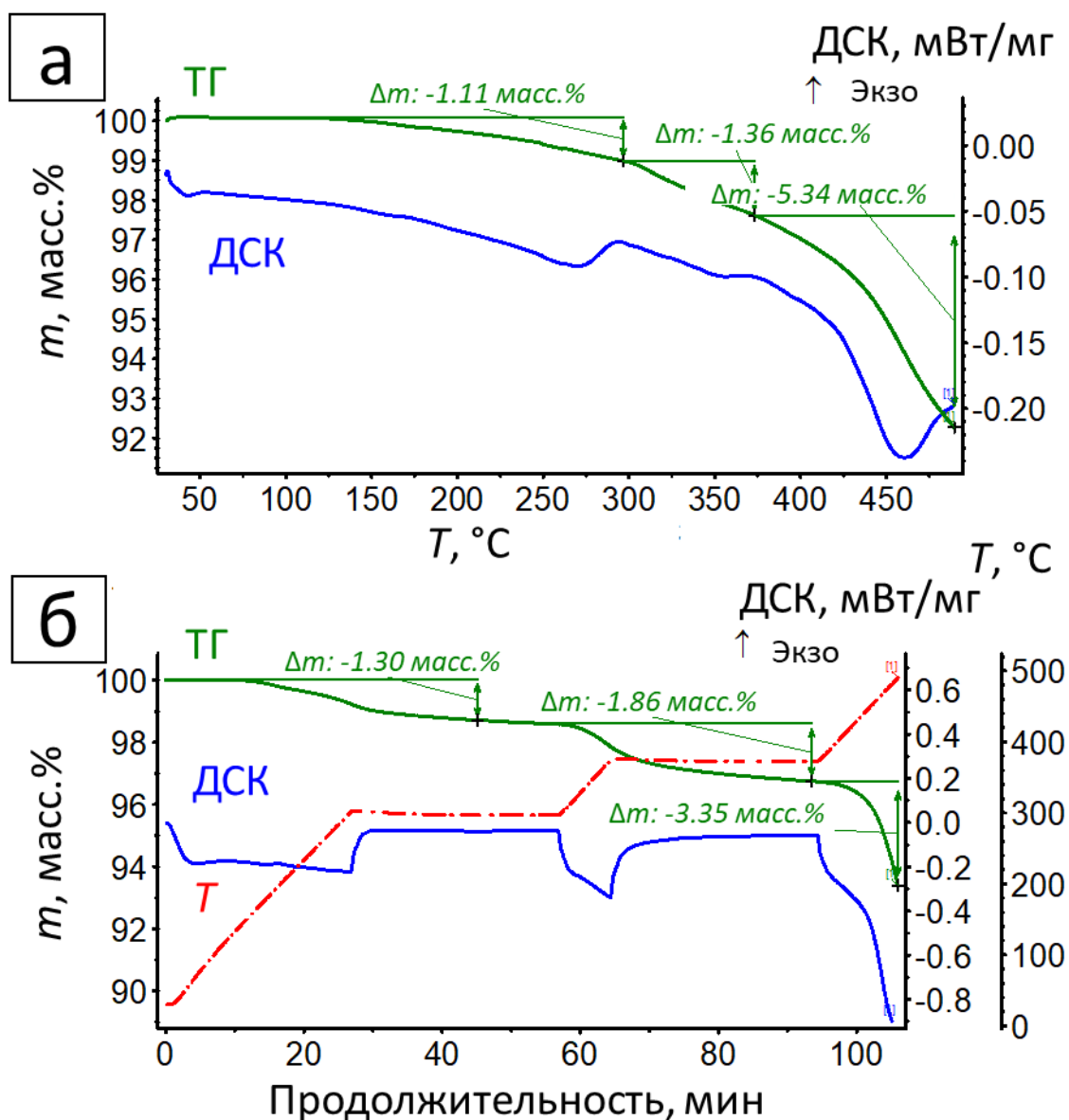


Рисунок 61 – Данные синхронного термического анализа агломератов (рис. 51): скорость нагрева 2 °/мин (а) и 10°/мин с шагом изотермической выдержки 30 минут (б)

Основная потеря воды наблюдается в третьей области (373-490°C) и составляет 5.34 мас.%. В пересчете на 1 моль исходного соединения это соответствует ~ 2 молекулам H_2O на формульную единицу соединения. Совместно с предыдущими ступенями суммарная потеря воды достигает ~ 7.8 мас.%, что эквивалентно удалению ~ 3 молекул H_2O на формульную единицу соединения. Такая потеря массы свидетельствует о процессе полной дегидратации структуры.

В режиме быстрого нагрева ($10^{\circ}/\text{мин}$) с изотермическими выдержками по 30 минут общая картина качественно сохраняется, однако количественные данные, как и в случае с $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, сильно меняются (рис. 61б). Наиболее существенное отличие – снижение потери массы в высокотемпературной области до 3.35 мас.% (~ 1.2 молекулы H_2O на формульную единицу), в то время как потери в первых двух ступенях возрастают. Суммарная потеря составляет ~ 6.5 мас.% (~ 2.3 молекулы H_2O на формульную единицу). Это указывает, по-видимому, на сложную кинетику процессов: изотермические выдержки способствуют более полному протеканию дегидратации на ранних стадиях ($297\text{--}373^{\circ}\text{C}$), что может приводить к частичной стабилизации структуры и, как следствие, к менее интенсивной потере массы на последующей ступени. Данный эффект подчеркивает метастабильный характер промежуточных продуктов дегидратации в системе, содержащей железо.

Таким образом, изовалентное замещение Al^{3+} на Fe^{3+} в алуниноподобной 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. Это, по-видимому, выражается в значительном снижении термической стабильности фосфатного каркаса в присутствии железа, что приводит к смещению основной стадии дегидратации в область более низких температур, а также из-за возможной стабилизации метастабильных промежуточных продуктов делает процесс зависящим от кинетических параметров нагревания. Данный факт необходимо учитывать при оценке перспектив применения подобных неоднородных по составу частиц в качестве функциональных материалов или матриц для иммобилизации токсичных элементов, особенно в условиях, предполагающих термическое воздействие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно заключить, что 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 алуниноподобной 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 этих соединений в гидротермальных условиях в зависимости от величины pH и температуры, а также описать стадии дегидратации этих соединений.

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 алуниноподобной 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 алуниноподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Так, скорость образования соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в кислой (pH = 5) и щелочной (pH = 11) средах заметно ниже (вследствие наличия конкурирующего процесса перехода твердой фазы в раствор), чем в нейтральной (pH = 7) и слабощелочной (pH = 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) показаны 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 $T = 160^\circ\text{C}$ ($\text{Bi}(\text{Al}_{0.85\pm 0.03}\text{Fe}_{0.15\pm 0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{Bi}(\text{Al}_{0.35\pm 0.03}\text{Fe}_{0.65\pm 0.03})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$), и на основании данных о распаде 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).

Полученные результаты расширяют представления о гидротермальных процессах формирования сложных оксидных соединений в многокомпонентных водно-солевых системах, в том числе соединений с алуниноподобной структурой. К перспективным направлениям развития тематики можно отнести термодинамический анализ устойчивости ряда других соединений с алуниноподобной структурой и твердых растворов на их основе, построение термодинамически оптимизированных фазовых диаграмм, оптимизация термодинамических моделей, способных предсказывать свойства, поведение и условия формирования соединений с алуниноподобной структурой, получение новых функциональных материалов на основе фосфатсодержащих соединений с алуниноподобной структурой.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи:

- A1. Еловигов, Д.П. Формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита в гидротермальных условиях / Д.П. Еловигов, 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. Еловигов, 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. Еловигов, О.В. Проскурина, В.В. Гусаров // Журнал неорганической химии. - 2025. - Т.70. - №.7. - С.867-675.

Тезисы докладов:

- T1. Еловигов, Д.П. Синтез вейлендита $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях / Д.П. Еловигов, 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. Еловигов, Д.П. Влияние условий гидротермального синтеза на фазообразование вейлендита $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ / Д.П. Еловигов // 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. Еловигов, Д.П. Синтез и термодинамический расчет границ устойчивости соединений с алунитоподобной структурой в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ / Д.П. Еловигов // XVI Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 30 июня - 4 июля. 2025 г., г. Санкт-Петербург. - С.60.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Mills, S.J. The crystal structure of waylandite from Wheal Remfry, Cornwall, United Kingdom / S.J. Mills, A.R. Kampf, M. Raudsepp, M.D. Birch // Mineral. Petrol. - 2010. - Vol.100. - №.3. - P.249.
2. Repina, S.A. Florencite-(Sm)-(Sm,Nd) $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$: A new mineral species of the alunite-jarosite group from the subpolar urals / S.A. Repina, V.I. Popova, E.I. Churin, E.V. Belogub, V.V. Khiller // Geology of Ore Deposits. - 2011. - Vol.53. - №.7. - P.564-574.
3. Mills, S.J. The crystal structure of Ga-rich plumbogummite from Tsumeb, Namibia / S.J. Mills, A.R. Kampf, M. Raudsepp, A.G. Christy // Mineralogical Magazine. - 2009. - Vol.73 - №.5. - P.837-845.
4. Blount, A.M. The crystal structure of crandallite / A.M. Brout // Amer. Mineral. - 1974 - Vol.59. - P.41-47.
5. Frost, R.L. Raman spectroscopic study of the hydroxy-phosphate mineral plumbogummite $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ / R.L. Frost, S.J. Palmer, Y. Xi, J. Čejka, J. Sejkora, J. Plášil // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2013. - Vol.103. - P.431-434.
6. Kolitsch, U. Hinsdalite and plumbogummite, their atomic arrangements and disordered lead sites / U. Kolitsch, E.R. Tiekink, P.G. Slade, M.R. Taylor, A. Ping // European Journal of Mineralogy. - 1999. - Vol.11. - P.513-520.

7. Kolitsch, U. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals / U. Kolitsch, A. Pring // J. Mineralog. And Petrolog. Sci. - 2001. - Vol.96. - P.67.
8. Kato, T. The crystal structure of florencite / T. Kato // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. - 1990. - №.5. - P.227-231.
9. Lefebvre, J.J. Florencite, an occurrence in the Zairian copperbelt / J.J. Lefebvre, C. Gasparrini // The Canadian Mineralogist. - 1980. - Vol.18. - №.3. - P.301-311.
10. Fitzpatrick, J. Powder x-ray diffraction data of florencite-(Nd) / J. Fitzpatrick // Powder Diffraction. - 1986. - Vol.1. - №.4. - P.330-330.
11. Kato, T. Further refinement of the goyazite structure / T. Kato // Mineralogical Journal. - 1987. - Vol.13. - №.6. - P. 390-396.
12. Grey, I.E. The crystal chemical role of Zn in alunite-type minerals: Structure refinements for kintoreite and zincian kintoreite / I.E. Grey, W.G. Mumme, S.J. Mills, W.D. Birch, N.C. Wilson // American Mineralogist. - 2009. - Vol.94. - №.5-6. - P.676-683.
13. Kolitsch, U. Springcreekite, $\text{BaV}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$, a new member of the crandallite group, from the Spring Creek mine, South Australia: the first natural V^{3+} -member of the alunite family and its crystal structure / U. Kolitsch, M.R. Taylor, G.D. Fallon, A. Pring // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte. - 1999. - Vol.12. - P.529-544
14. Morimitsu, Y. Zäirite in quartz veins from Ishidera area, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan / Y. Morimitsu, Y. Shirose, S. Enju, K. Tsuruta, N. Shimobayashi // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. - 2021. - Vol.116. - №.2. - P.104-107.
15. Von Knorring, O. Westgrenite and waylandite, two new bismuth minerals from Uganda / O. Von Knorring, M.E. Mrose // Abstr. Amer. Mineralogist. - 1962. - Vol.48. - P.156A-157A.
16. Clark, A.M. Waylandite: new data, from an occurrence in Cornwall, with a note on 'Agnesite' / A.M. Clark, A.G. Couper, P.G. Embrey, E.E. Fejer // Mineralogical Magazine. - 1986. - Vol.50. - №.358. - P.731-733.

17. Bayliss, P. X-ray powder data for nissonite and waylandite / P. Bayliss // Powder Diffraction. - 1986. - Vol.1. - №.4. - P.331-333.
18. Novák, F. Chemické složení crandalitu, goyazitu a waylanditu z Krásna u Horního Slavkova / F. Novák, P. Pauliš, C. Süsser // Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz.(Praha). - 2001. - Vol.9. P.230-234.
19. Losertová, L. Waylandit a petitjeanit, dva nové fosfáty pro lokalitu Cetoraz u Pacova (Česká republika) / L. Losertová, Z. Buřival, Z. Losos // Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz (Praha). - 2014. - Vol.22. - №.2. - P.269-274.
20. Прибавкин, С.В. Самородный висмут, вейлендит и бейерит-первая находка в аллювиальных золотоносных россыпях Заангарья енисейского края / С.В. Прибавкин, П.С. Козлов, С.В. Мазур, И.А. Готтман, Д.А. Замятин, С.Г. Суставов // Минералогия. - 2017. - Т.3. - №.2. - С.3-13.
21. Livage, J. Vers une chimie écologique. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole / J. Livage // Le monde. - 1977. - Vol.26. - P.515-519.
22. Livage, J. Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry / J. Livage // New Journal of Chemistry. - 2001. - Vol.25. - №.1. - P.1-1.
23. Gai, S. Recent Progress in Rare Earth Micro/Nanocrystals: Soft Chemical Synthesis, Luminescent Properties, and Biomedical Applications / S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin // Chemical Reviews. - 2013. - Vol.114. - №.4. - P.2343-2389.
24. Jambor, J.L. Nomenclature of the alunite supergroup / J.L. Jambor // The Canadian Mineralogist. - 1999. - Vol.37. - №.6. - P.1323-1341.
25. Cruells, M. Jarosites: Formation, Structure, Reactivity and Environmental / M. Cruells, A. Roca // Metals. - 2022. - Vol.12. - №.5. - P.802.
26. Drouet, C. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites / C. Drouet, A. Navrotsky // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2003. - Vol.67. - №.11. - P.2063-2076.
27. Forray, F.L. Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite / F.L. Forray, A.M. Smith, C. Drouet, A. Navrotsky, K. Wright, K.A. Hudson-Edwards, W.E. Dubbin // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2010. - Vol.74. - №.1. - P.215-224.

28. Ripmeester, J.A. Hydronium ion in the alunite-jarosite group / J.A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe, J.E. Dutrizac, J.L. Jambor // *The Canadian Mineralogist*. - 1986. - Vol.24. - №.3. - P.435-447.
29. Crabbe, H. Crystallization of jarosite in the presence of amino acids / H. Crabbe, N. Fernandez, F. Jones // *Journal of Crystal Growth*. - 2015. - Vol.416. - P.28-33.
30. Liu, P.F. Crystallization of ammonium jarosite from ammonium ferric sulfate solutions / P.F. Liu, Y.F. Zhang // *Hydrometallurgy*. - 2019. - Vol.189. - P.105133.
31. Buriti, M.S. K-jarosite precipitation kinetics at low-moderate temperatures: Factors affecting mechanism, formation rates, solid morphology and crystallinity / M.S. Buriti, M. Poulain, P. Cézac, L. Casás // *Hydrometallurgy*. - 2025. - Vol.235. - P.106474.
32. Liu, P. Thermodynamics and nucleation mechanism of ammonium jarosite in sulfuric acid solution / P. Liu, Y. Zhang, L. Wang, S. You, J. Bo // *Journal of Crystal Growth*. - 2017. - Vol.478. - P.52-57.
33. Adams, F. Effects of solution sulfate, hydroxide, and potassium concentrations on the crystallization of alunite, basaluminite, and gibbsite from dilute aluminum solutions / F. Adams, B.F. Hajek // *Soil Science*. - 1978. - Vol.126. - №.3. - P.169-173.
34. Stumm, W. Aquatic chemistry: chemical Equilibria and rates in natural waters / W. Stumm, J.J. Morgan // *environmental science and technology*. – Wiley, 1996.
35. Clearfield, A. Inorganic ion exchange materials. / A. Clearfield // Boca Raton, FL : CRC press. - 1982. - Vol.16.
36. Cartwright, P.F.S. Precipitation from homogeneous solution. A Review / P.F.S. Cartwright, E.J. Newman, D.W. Wilson // *Analyst*. - 1967. - Vol.92. - №.1100. - P.663-679.
37. Vilela, H.S. Effect of temperature and pH on calcium phosphate precipitation / H.S. Vilela, M.C. Rodrigues, B.M. Fronza, R.B. Trinca, F.M. Vichi, R.R. Braga // *Crystal Research and Technology*. - 2021. - Vol.56. - №.12. - P.2100094.
38. Chernyaev, A. Fe^{3+} and Al^{3+} removal by phosphate and hydroxide precipitation from synthetic NMC Li-ion battery leach solution / A. Chernyaev, J. Zhang, S. Seisko, M. Louhi-Kultanen, M. Lundström // *Scientific Reports*. - 2023. - Vol.13. - №.1. - P.21445.

39. Palacios, E. Influence of the pH and ageing time on the acid aluminum phosphate synthesized by precipitation / E. Palacios, P. Leret, M.J. de la Mata, J.F. Fernández, A.H. De Aza, M.A. Rodríguez // *CrystEngComm*. - 2013. - Vol.15. - №.17. - P.3359-3365.
40. Roncal-Herrero, T. Precipitation of iron and aluminum phosphates directly from aqueous solution as a function of temperature from 50 to 200 C / T. Roncal-Herrero, J.D. Rodríguez-Blanco, L.G. Benning, E.H. Oelkers // *Crystal Growth & Design*. - 2009. - Vol.9. - №.12. - P.5197-5205.
41. Pierri, E. Ferric phosphate precipitation in aqueous media / E. Pierri, D. Tsamouras, E. Dalas // *Journal of Crystal Growth*. - 2000. - Vol.213. - №.1-2. - P.93-98.
42. Nenonen, V.V. Formation and transformation of Fe (III)-and Ca-precipitates in aqueous solutions and effects on phosphate retention over time / V.V. Nenonen, R. Kaegi, S.J. Hug, J. Götlicher, S. Mangold, L.H. Winkel, A. Voegelin // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2023. - Vol.360. - P.207-230.
43. Perwitasari, D.S. A kinetic and structural analysis of the effects of Ca-and Fe ions on struvite crystal growth / D.S. Perwitasari, S. Muryanto, W.W. Schmahl, J. Jamari, A.P. Bayuseno // *Solid State Sciences*. - 2022. - Vol.134. - P.107062.
44. Zhang, W. Preparation of doped iron phosphate by selective precipitation of iron from titanium dioxide waste acid / W. Zhang, T.A. Zhang, L. Cai, G. Lv, X. Cao // *Metals*. - 2020. - Vol.10. - №.6. - P.789.
45. de Barros, I.R. Kinetics of the precipitation reaction between aluminium and contaminant orthophosphate ions / I.R. de Barros, C. Benincá, E.F. Zanoelo // *Environmental Technology*. - 2024. - Vol.45. - №.21. - P.4266-4283.
46. Kawamura, K. Morphology of aluminum phosphate by the Al-EDTA mediated particle formation in aqueous solutions at high temperatures / K. Kawamura, K. Shibuya, A. Okuwaki // *Materials research bulletin*. - 2007. - Vol. 42. - №.2. - P.256-264.
47. Fujishiro, Y. Synthesis of monodispersed LaPO_4 particles using the hydrothermal reaction of an La (edta)- chelate precursor and phosphate ions / Y. Fujishiro, H. Ito, T. Sato, A. Okuwaki // *Journal of alloys and compounds*. - 1997. - Vol.252. - №.1-2. - P. 103-109.

48. Kang, N.H. Hydroxyapatite synthesis using EDTA / N.H. Kang, S.J. Kim, S.H. Song, S. mun Choi, S.Y. Choi, Y.J. Kim // *Journal of Craniofacial Surgery*. - 2013. - Vol.24. - №.3. - P.1042-1045.
49. Wang, J. Na₂EDTA-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical performance of LiFePO₄ powders with rod-like and block-like morphologies / J. Wang, S. Zheng, H. Yan, H. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. - 2015. - Vol.160. - P.398-405.
50. Abiev, R.S. High-Efficiency Continuous Microreactors for Controlled Synthesis of Nanosized Particles of Functional Materials / R.S. Abiev // *Nanomaterials*. - 2026. - Vol.16. - №.4. - P.234.
51. Dutrizac, J.E. Synthesis and properties of jarosite-type compounds / J.E. Dutrizac, S. Kaiman // *The Canadian Mineralogist*. - 1976. - Vol.14. - №.2. - P.151-158.
52. Dutrizac, J.E. Factors affecting alkali jarosite precipitation / J.E. Dutrizac // *Metallurgical Transactions B*. -1983. - Vol.14. - P.531-539.
53. Dutrizac, J.E. The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite / J.E. Dutrizac // *Hydrometallurgy*. - 1996. - Vol.42. - №.3. - P.293-312.
54. Dutrizac, J.E. Comparative rates of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite in ferric sulphate–sulphuric acid media / J.E. Dutrizac // *Canadian Metallurgical Quarterly*. - 2010. - Vol.49. - №.2. - P.121-130.
55. Hernández-Lazcano, E. Synthesis of hydronium-potassium jarosites: the effect of pH and aging time on their structural, morphological, and electrical properties / E. Hernández-Lazcano, E. Cerecedo-Sáenz, J. Hernández-Ávila, N. Toro, T.V.K. Karthik, D. Mendoza-Anaya, M.E. Fernández-Garcia, V. Rodriguez-Lugo, E. Salinas- Rodriguez // *Minerals*. - 2021. - Vol.11. - №.1. - P. 80.
56. Smith, A.M.L. Dissolution of jarosite [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆] at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling / A.M.L. Smith, K.A. Hudson-Edwards, W.E. Dubbin, K. Wright // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2006. - Vol.70. - №.3. - P.608-621.

57. Patiño, F. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentian natrojarosite / F. Patiño, E. Salinas, M. Cruells, A. Roca // *Hydrometallurgy*. - 1998. - Vol.49. - №.3. - P.323-336.
58. Cruells, M. Cyanidation kinetics of argentian jarosite in alkaline media / M. Cruells, A. Roca, F. Patiño, E. Salinas, I. Rivera // *Hydrometallurgy*. - 2000. - Vol.55. - №.2. - P.153-163.
59. Alcobé, X. Structural characterization of synthetic beudantite-type phases by Rietveld refinement / X. Alcobé, J. Bassas, I. Tarruella, A. Roca, J. Viñals // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications Ltd. - 2001. - Vol.378. - P.671-676
60. Islas, H. Synthesis and characterization of beudantite / H. Islas, F. Patiño, M.U. Flores, I.A. Reyes, M.M. Reyes, J. Hernández // *Eur. Metall. Conf. EMC*. - 2013. - Vol.1. - P. 303-312.
61. Dutrizac, J.E. The behaviour of scandium, yttrium and uranium during jarosite precipitation / J.E. Dutrizac, T.T. Chen // *Hydrometallurgy*. - 2009. - Vol.98. - №.1-2. - P.128-135.
62. Sunyer, A. Arsenate substitution in natroalunite: A potential medium for arsenic immobilization. Part 1: Synthesis and compositions / A. Sunyer, J. Viñals // *Hydrometallurgy*. - 2011. - Vol.109. - №.1-2. - P.54-64.
63. Wang, L. Controlled hydrothermal precipitation of alunite and natroalunite in high-aluminum vanadium-bearing aqueous system / L. Wang, N. Xue, Y. Zhang, P. Hu // *Minerals*. - 2021. - Vol.11. - №.8. - P.892.
64. Grohol D., Nocera D. G. Hydrothermal oxidation– reduction methods for the preparation of pure and single crystalline alunites: Synthesis and characterization of a new series of vanadium jarosites / D. Grohol, D.G. Nocera // *Journal of the American Chemical Society*. - 2002. - Vol.124. - №.11. - P.2640-2646.
65. Monteagudo, J.M. Elimination of inorganic mercury from waste waters using crandallite-type compounds / J.M. Monteagudo // *J. Chem Technol Biotechnol*. - 2003. - Vol.78. - P.399-405.
66. Schwab R.G., et al. Compounds of the crandallite-type: Synthesis, properties and thermodynamic data of pure crandallite and woodhouseite / R.G. Schwab, T. Pimpl, H.

- Schukow, A. Stolle, D.K. Breitingen // Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte. – 2004. - Vol.9. - P.385-409.
67. Hikichi, Y. Syntheses and thermal changes of plumbogummite-group phosphate minerals / Y. Hikichi, H. Ohsato, M. Miyamoto // J. of the Mineralogical Society of Japan. - 1989. - Vol.19. - №2. - P. 67.
68. Gilkes, R.J. Synthesis, Properties, and Dehydroxylation of Members of the Crandallite-Goyazite Series / R.J. Gilkes // J. Mineralogical Magazine - 1983. - Vol.47. - P.221-227.
69. Hayashi, H. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water / H. Hayashi, Y. Hakuta // Materials. - 2010. - Vol.3. - №7. - P.3794-3817.
70. Shandilya, M. Review: hydrothermal technology for smart materials / M. Shandilya, R. Rai, J. Singh // Adv. Appl. Ceram. - 2016. - Vol.115. - №6. - P.354-376.
71. Almyasheva, O.V. Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions / O.V. Almyasheva, E.N. Korytkova, A.V. Maslov, V.V. Gusarov // Inorg. Mater. - 2005. - Vol.41. - P.460-467.
72. Bachina, A.K. Formation of $ZrTiO_4$ under Hydrothermal Conditions / A.K. Bachina, O.V. Almyasheva, V.I. Popkov // Russ. J. Inorg. Chem. - 2022. - Vol.67. - P.830-838.
73. Hibino, T. Synthesis of Crystalline Layered Double Hydroxides: Precipitation by Using Urea Hydrolysis and Subsequent Hydrothermal Reactions in Aqueous Solutions / T. Hibino, H. Ohya // Applied Clay Science. - 2009. - Vol.45. - №3. - P.123-132.
74. Kolen'ko, Yu.V. Synthesis of ZrO_2 and TiO_2 nanocrystalline powders by hydrothermal process / V.Yu. Kolen'ko, V.D. Maximov, A.A. Burukhin, V.A. Muhanov, B.R. Churagulov // Mater. Sci. Eng. C. - 2003. - Vol.23. - №6-8. - P.1033-1038.
75. Feng, S. New Materials in Hydrothermal Synthesis / S. Feng, R. Xu // Acc. Chem. Res. - 2001. - Vol.34. - №3. - P.239-247.
76. Yang, G. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review / G. Yang, S.-J. Park // Materials. - 2019. - Vol.12. - №7. - P.1177.

77. Ishizaki, T. A New One-Pot Method for the Synthesis of Cu Nanoparticles for Low Temperature Bonding / T. Ishizaki, R. Watanabe // J. Mater. Chem. - 2012. - Vol.22. - P.25198-25206.
78. Djuricic, A.B. Hydrothermal Synthesis of Nanostructures / A.B. Djuricic, Y.Y. Xi, Y.F. Hsu, W.K. Chan // Recent Patents on Nanotechnology. - 2007. - Vol.1. - №.2. - P.121-128.
79. Byrappa, K. Handbook of hydrothermal technology. / K. Byrappa, M. Yoshimura // William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A. - 2001.
80. Nikolskaia, A. New inorganic materials for electron transport layers in perovskite solar cells / A. Nikolskaia, S.S. Kozlov, O.V. Alexeeva, M.F. Vildanova, O.K. Karyagina, O.V. Almjashева, V.V. Gusarov, O.I. Shevaleevskiy // St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics. - 2023. - Vol.63. - №.1.1. - P.422-427.
81. Walton R.I. Perovskite Oxides Prepared by Hydrothermal and Solvothermal Synthesis: a Review of Crystallisation, Chemistry, and Compositions / R.I. Walton // Chem. Eur. J. 2020. - Vol.26. - №.42. - P.9041-9069.
82. Докучиц, Е.В. Синтез оксида LaCoO_3 в мягких гидротермальных условиях / Е.В. Докучиц, А.Н. Тафилевич, Н.В. Штерцер, Т.П. Минюкова // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. - 2019. - Т.12. - №.2. - С.177-187.
83. Tien, N.A. Influence of the synthesis conditions on the particle size and morphology of yttrium orthoferrite obtained from aqueous solutions / N.A. Tien, I.Y. Mittova, O.V. Almjashева // Russ. J. Appl. Chem. - 2009. - Vol.82. - №.11. - P.1915-1918.
84. Tugova, E.A. Formation mechanism of GdFeO_3 nanoparticles under the hydrothermal conditions / E.A. Tugova, I.A. Zvereva // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. - 2013. - Vol.4. - №.6. - P.851-856.
85. Lomakin, M.S. Pyrochlore Phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ System: its Formation by Hydrothermal-Microwave Synthesis and Optical Properties / M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, A.A. Levin, A.A. Sergeev, A.A. Leonov, V.N. Nevedomsky, S.S. Voznesenskiy // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2022. - Vol.67. - №.6. - P.820-829.

86. Redkin, A.F. Hydrothermal Synthesis of Pyrochlores and their Characterization / A.F. Redkin, A.M. Ionov, N.P. Kotova // *Phys. Chem. Minerals.* - 2013. - Vol.40. - №.9. - P.733-745.
87. Saiduzzaman, M. Hydrothermal Synthesis of Pyrochlore-Type Pentavalent Bismuthates $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ / M. Saiduzzaman, T. Takei, S. Yanagida, N. Kumada, H. Das, H. Kyokane, S. Wakazaki, M. Azuma, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa // *Inorg. Chem.* - 2019. Vol.58. - №.3. - P.1759-1763.
88. Wang, Q. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles / Q. Wang, X. Cheng, J. Li, H. Jin // *J. Photochem. Photobiol., A.* - 2016. - Vol.321. - P.48-54.
89. Brandt, F. Conditioning of Minor Actinides in Lanthanum Monazite Ceramics: A Surrogate Study with Europium / F. Brandt, S. Neumeier, T. Schuppik, Y. Arinicheva, A. Bukaemskiy, G. Modolo, D. Bosbach // *Progress in Nuclear Energy.* - 2014. - Vol.72. - P.140-143.
90. Neumeier, S. The Effect of the Synthesis Route of Monazite Precursors on the Microstructure of Sintered Pellets / S. Neumeier, Y. Arinicheva, N. Clavier, R. Podor, A. Bukaemskiy, G. Modolo, N. Dacheu, D. Bosbach // *Progress in Nuclear Energy.* - 2016. - Vol.92. - P.298-305.
91. Boatner, L.A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime / L.A. Boatner // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* - 2002. - Vol.48. - №.1. - P.87-121.
92. Korytkova, E.N. Hydrothermal Synthesis of Nanotubular Co-Mg Hydrosilicates with the Chrysotile Structure / E.N. Korytkova, L.N. Pivovarova, I.A. Drosdova, V.V. Gusarov // *Russ. J. Gen. Chem.* - 2007. - Vol.77. - №.10. - P.1669-1676.
93. Falini, G. Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals / G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A.F. Gualtieri, M. Leoni, I.G. Lesci, N. Roveri // *Chem. Eur. J.* 2004. - Vol.10. - P.3043-3049.
94. Jancar, B. The Influence of Hydrothermal-Reaction Parameters on the Formation of Chrysotile Nanotubes / B. Jancar, D. Suvorov // *Nanotechnology.* - 2006. - Vol.17. - №.1. - P.25-29.

95. Bachina, A.K. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Spherulite-like $r\text{-TiO}_2$ in Hydrogen Evolution reaction and Methyl Violet Photodegradation / A.K. Bachina, V.I. Popkov, A.S. Seroglazova, M.O. Enikeeva, A.Y. Kurenkova, E.A. Kozlova, E.Y. Gerasimov, A.A. Valeeva, A.A. Rempel // *Catalysts*. - 2022. - Vol.12. - №.12. - P.1546.
96. Popkov, V.I. Synthesis, morphology and electrochemical properties of spherulite titania nanocrystals / V.L. Popkov, A.K. Bachina, A.A. Valeeva, A.A. Lobinsky, E.Y. Gerasimov, A.A. Rempel // *Ceramics International*. - 2020. - Vol.46. - №.15. - P.24483-24487
97. Ordinartsev, D.P. Photosorption of Chromium on Titanium Dioxide Prepared by Hydrothermal Synthesis / D.P. Ordinartsev, N.V. Pechishcheva, P.V. Kel, A.D. Korobitsyna, A.A. Rempel // *Russian Journal of General Chemistry*. - 2024. - Vol.94. - №.3. - P.600-607.
98. Vasilevskaia, A.K. Formation of nonstoichiometric titanium oxides nanoparticles $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ upon heat-treatments of titanium hydroxide and anatase nanoparticles in a hydrogen flow / A.K. Vasilevskaia, V.I. Popkov, A.A. Valeeva, A.A. Rempel // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2016. - Vol.89. - №.8. - P.1211-1220.
99. Chen, T. Hydrothermal Synthesis and Formation Mechanism of Aurivillius $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ Nanosheets / T. Chen, Z. Li, J. Chen, W. Ge, M. Liu, Y. lu // *CrystEngComm*. - 2016. - Vol.18. - №.39. - P.7449-7456.
100. Xu, Z. Hydrothermal Preparation and Electrical Properties of Aurivillius Phase $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramic / Z. Xu, R. Chu, J. Hao, Z. Yao, H. Li // *Ferroelectrics*. - 2017. - Vol.516. - №.1. - P.148-155.
101. Bella, I. Structural Transformation in Mn-Substituted $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{12}$ Aurivillius Phase Synthesized by Hydrothermal Method: A Comparative Study and Dielectric Properties / I. Bella, T.P. Wendari, N. Jamarun, N. Mufti // *Ceram. Int.* - 2020. - Vol.47. - №.6. - P.8014-8019.
102. Almjasheva, O.V. Features of the phase formation in the nanocomposites / O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov // *Russian Journal of General Chemistry*. - 2010. - Vol.80. - №.3. - P.385-390.

103. Ma, Q. Nucleation and growth mechanism of barium titanate nanoblocks in hydrothermal process using aqueous titanium compound / Q. Ma, K. Kato // *Crystal Growth & Design*. - 2017. - Vol.17. - №.5. - P.2507-2512.
104. Chen, S.W. Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method / S.W. Chen, J.M. Wu // *Acta Materialia*. - 2011. - Vol.59. - №.2. - P.841-847.
105. Zhang, S. Formation mechanisms of SrTiO₃ nanoparticles under hydrothermal conditions / S. Zhang, J. Liu, Y. Han, B. Chen, X. Li // *Materials Science and Engineering: B*. - 2004. - Vol.110. - №.1. - P.11-17.
106. Schmidt, H.K. Synthesis and processing of nano-scale materials through chemistry / H.K. Schmidt // *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities*. - Boston, MA: Springer US. - 1998. - P.663-674.
107. Rabenau, A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry / A. Rabenau // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1985. - Vol.24. - №.12. - P.1026-1040.
108. Enikeeva, M.O. Phase formation and thermal analysis in the LaPO₄–GdPO₄–H₂O system / M.O. Enikeeva, K.A. Zhidomorova, D.P. Danilovich, V.N. Nevedomskiy, O.V. Proskurina, V.V. Gusarov // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* - 2024. - Vol.15. - №.6. - P.781.
109. Filippova, A.D. Hydrothermal Synthesis of γ -WO₃ and h-WO₃ Powders in the Presence of Citric Acid and Their Photoprotective Properties / A.D. Filippova, A.A. Rumyantsev, A.E. Baranchikov, I.V. Kolesnik, O.S. Ivanova, N.N. Efimov, A.V. Khoroshilov, V.K. Ivanov // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2022. - Vol.67. - P.780.
110. Svinolupova, A.S. Formation of Bi₂WO₆ nanocrystals under conditions of hydrothermal treatment / A.S. Svinolupova, M.S. Lomakin, S.A. Kirillova, O.V. Almjasheva // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2020. - V.11. - №.3. - P.338.
111. Enikeeva, M.O. Formation of nanocrystals based on equimolar mixture of lanthanum and yttrium orthophosphates under microwave-assisted hydrothermal

- synthesis / M.O. Enikeeva, O.V. Proskurina, D.P. Danilovich, V.V. Gusarov // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2020. - Vol.11. - P.705.
112. Lomakin, M.S. Pyrochlore Phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ System: its Formation by Hydrothermal-Microwave Synthesis and Optical Properties. / M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, A.A. Levin, A.A. Sergeev, A.A. Leonov, V.N. Nevedomsky, S.S. Voznesenskiy // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2022. - Vol.67. - №.6 - P.820.
113. Osminina, A.A. Phase formation in the $\text{BiPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$ system / A.A. Osminina, D.P. Elovikov, O.V. Proskurina // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* - 2025. - Vol.16. - №.4. - P.472-482.
114. Zhang, A. Effects of pH on Hydrothermal Synthesis and Ccharacterization of Visible-LightDriven BiVO_4 Photocatalyst / A. Zhang, J. Zhang, N. Cui, X. Tie, Y. An, L. Li // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 2009. - Vol.304. - №.1-2. - P.28-32.
115. Egorysheva, A.V. Synthesis OF $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore under hydrothermal conditions and its catalytic properties in the CO oxidation / A.V. Egorysheva, S.V. Golodukhina, E.Y. Liberman, L.S. Razvorotneva, D.I. Kirdyankin, E.F. Popova // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2024. - Vol.69. - №.7 - P.957.
116. Egorysheva, A.V. Synthesis of Bi-Fe-Sb-O Pyrochlore Nanoparticles with Visible-Light Photocatalytic Activity / A.V. Egorysheva, O.M. Gajtko, P.O. Rudnev, O.G. Ellert, V.K. Ivanov // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016. - №.13-14. - P.2193-2199.
117. Khrapova, E.K. Hydrothermal Synthesis of Hydrosilicate Nanoscrolls ($\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x$) $_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ in a Na_2SO_3 Solution / E.K. Khrapova, D.A. Kozlov, A.A. Krasilin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* - 2022. - Vol.67. - №.6. - P.839-849.
118. Lomakin, M.S. Phase formation in the $\text{Na}_2\text{O--Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ system / M.S. Lomakin // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* - 2025. - Vol.16. - №.2. - P.235-242.
119. Kenges, K.M. Hydrothermal synthesis of monostructured LaPO_4 : morphology and structure / K.M. Kenges, M.K. Aldabergenov, O.V. Proskurina, V.V. Gusarov // *Chemical Bulletin of Kazakh National University.* - 2018. - Vol.90. - №.3. - P.12-19.
120. Habib, A. Effect of Temperature, Time and Particle Size of Ti Precursor on Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate / A. Habib, R. Haubner, N. Stelzer // *Mater. Sci. Eng., B.* - 2008. - Vol.152. - №.1-3. - P.60-65.

121. Elovikov, D.P. The role of the reaction medium pH in the formation of nanocrystalline phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ system / D.P. Elovikov, A.A. Osminina // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* - 2024. - Vol.15. - №.3. - P.361.
122. Lomakin, M.S. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the composition of the pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ system / M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, V.V. Gusarov // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* - 2020. - Vol.11. - №.2. - P.246-251.
123. Krasilin, A.A. Effect of hydrothermal treatment conditions on formation of nickel hydrogermanate with platy morphology / A.A. Krasilin, E.K. Khrapova // *Russian Journal of Applied Chemistry.* - 2017. - Vol.90. - №.1. - P.22-27.
124. Wang, X. Controlled hydrothermal crystallization of anhydrous $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu--Lu, Y}$) as a new family of layered rare earth metal hydroxides / X. Wang, M.S. Molokeev, Q. Zhu, J.G. Li // *Chemistry—A European Journal.* - 2017. - Vol.23. - №.63. - P.16034-16043.
125. Enikeeva, M.O. Phase formation under hydrothermal conditions and thermal transformations in the $\text{GdPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system / M.O. Enikeeva, A.A. Yakovleva, O.V. Proskurina, V.N. Nevedomskiy, V.V. Gusarov // *Inorganic Chemistry Communications.* - 2024. - Vol.159. - P.111777.
126. Korytkova, E.N. Influence of the physicochemical parameters of synthesis on the growth of nanotubes of the $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ composition under hydrothermal conditions / E.N. Korytkova, A.S. Brovkin, T.P. Maslennikova, L.N. Pivovarova, I.V. Drozdova // *Glass Physics and Chemistry.* - 2011. - Vol.37. - №.2. - P.161-171.
127. Zlobin, V.V. Influence of heterogeneous inclusions on the process of formation, structural transformations, and growth of TiO_2 nanocrystals / V.V. Zlobin, V.N. Nevedomskiy, M.V. Tomkovich, V.L. Ugolkov, O.V. Almjashева // *Nano-Structures & Nano-Objects.* - 2024. - Vol.37. - P.101076.
128. Pan, Y. Enhanced catalytic activity of Co/Fe co-doped MoS_2 catalyst as the peroxymonosulfate activator for organic pollutants degradation / Y. Pan, Y. Zhu, Y. Wang, R. Huang, C. Pan // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* - 2023. - Vol.34. - №.15. - P.1222.

129. Lozano-Sánchez, L.M. Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular prism-like CaTiO_3 . / L.M. Lozano-Sánchez, S.W. Lee, T. Sekino, V. Rodríguez-González // CrystEngComm. - 2013. - Vol.15. - №.13 - P.2359-2362.
130. Noh, H.J. Synthesis and crystallization of anisotropic shaped ZrO_2 nanocrystalline powders by hydrothermal process. / H.J. Noh, D.S. Seo, H. Kim, J.K. Lee // Mater. Lett. - 2003. - Vol.57. - №.16-17 - P.2425-2431.
131. Pozhidaeva, O.V. Formation of ZrO_2 Nanocrystals in Hydrothermal Media of Various Chemical Compositions / O.V. Pozhidaeva, E.N. Korytkova, D.P. Romanov, V.V. Gusarov // Russ. J. Gen. Chem. - 2002. - Vol.72. - № 6. - P. 849.
132. Kuznetsova, V.A. Influence of Microwave and Ultrasonic Treatment on the Formation of CoFe_2O_4 under Hydrothermal Conditions / V.A. Kuznetsova, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov // Glass Phys. Chem. - 2009. - Vol.35. - №.2. - P.205-209.
133. Долгополова, Е.А. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметилентетрамина / Е.А. Долгополова, О.С. Иванова, В.В. Иванов, Ф.Ю. Шариков, А.Е. Баранчиков, А.Б. Щербаков, Ю.Д. Третьяков // ЖНХ. - 2012. - Т.57. - №.10. - С.1387-1391.
134. Кушнир, С.Е. Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция / С.Е. Кушнир, А.И. Гаврилов, А.В. Григорьева, Д.Д. Зайцев, Б.Р. Чурагулов, П.Е. Казин // Альтернативная энергетика и экология. - 2012. - №.11. - С.45-48.
135. Enikeeva, M.O. Formation of nanocrystals based on equimolar mixture of lanthanum and yttrium orthophosphates under microwave-assisted hydrothermal synthesis / M.O. Enikeeva, O.V. Proskurina, D.P. Danilovich, V.V. Gusaro // Nanosyst.: Phys, Chem, Math. - 2020. - V.11. - №.6. - P. 705.
136. Melo, R.S. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. / R.S. Melo, F.C. Silva, K.R.M. Moura, A.S. De Menezes, F.S.M. Sinfrônio // J. Magn. Magn. Mater. - 2015. - Vol.381. - P.109-115.

137. Sheikholeslami, M. Electrohydrodynamic nanofluid hydrothermal treatment in an enclosure with sinusoidal upper wall / M. Sheikholeslami, R. Ellahi // Appl. Sci. - 2015. - Vol.5. - №.3 - P.294-306.
138. Sheikholeslami, M. Effect of electric field on hydrothermal behavior of nanofluid in a complex geometry / M. Sheikholeslami, S. Soleimani, D. Ganji // J. Mol. Liq. - 2016. - Vol.213. - P.153-161.
139. Meng, L.Y. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials / L.Y. Meng, B. Wang, M.G. Ma, K.L. Lin // J. Materials Today Chemistry. - 2016. - Vol.1. - P.63-83.
140. Takiguchi, N. Ultrasonically assisted hydrothermal method for ferroelectric material synthesis / N. Takiguchi // Journal of the Korean Physical Society. - 2010. - Vol.57 - №.4. - P.918-923.
141. Мескин, П.Е. Синтез высокодисперсных оксидных порошков в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии / П.Е. Мескин, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Д.Р. Афанасьев, А.И. Гаврилов, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников // Неорганические Материалы. - 2004. - Т.40. - №.10. - С.1208-1215.
142. Meskin, P.E. Hydrothermal/microwave and hydrothermal/ultrasonic synthesis of nanocrystalline titania, zirconia, and hafnia / P.E. Meskin, A.I. Gavrillov, V.D. Maksimov, V.K. Ivanov, B.P. Churagulov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2007. - Vol.52. - №.11. - P.1648-1656.
143. Kuznetsova, V.A. Influence of microwave and ultrasonic treatment on the formation of CoFe_2O_4 under hydrothermal conditions / V.A. Kuznetsova, O.V. Almjashева, V.V. Gusarov // Glass Physics and Chemistry. - 2009. - Vol.35. - №.2. - P.205-209.
144. Han, C. Photocatalytic activity of CaTiO_3 synthesized by solid state, sol–gel and hydrothermal methods. / C. Han, J. Liu, W. Yang, Q. Wu, H. Yang, X. Xue // J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2017. - Vol.81. - P.806-813.

145. Bondioli, F. Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders. / F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani // J. Am. Ceram. Soc. - 2001. - Vol.84. - №.11 - P.2728-2730.
146. Ortner, T.S. Hydrothermal synthesis and characterization of the first mixed alkali borate-nitrate $K_3Na[B_6O_9(OH)_3]NO_3$ / T.S. Ortner, K. Wurst, L. Perfler, M. Tribus, H. Huppertz // Journal of Solid State Chemistry. - 2015. - Vol.221. - P.66-72.
147. Lomakin, M.S. Pyrochlore phase in the $Bi_2O_3-Fe_2O_3-WO_3-(H_2O)$ system: its formation by hydrothermal synthesis in the low-temperature region of the phase diagram / M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, V.V. Gusarov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2023. Vol. 14, № 2. P. 242–253.
148. Ghanizadeh, S. Synthesis of Nano α -Alumina Powders Using Hydrothermal and Precipitation Routes: a Comparative Study / S. Ghanizadeh, X. Bao, B. Vaidhyathan, J. Binner // Ceram. Int. 2014. - Vol.40. - №.1. - P.1311-1319.
149. Jesus, A.C.B. Synthesis and Magnetic Interaction on Concentrated Fe_3O_4 Nanoparticles Obtained by the Co-Precipitation and Hydrothermal Chemical Methods / A.C.B. Jesus, J.R. Jesus, R.J.S. Lima, K.O. Moura, J.M.A. Almeida, J.G.S. Duque, C.T. Meneses // Ceram. Int. 2020. - Vol.46. - №.8. - P.11149-11153.
150. Safi, R. Rietveld Structure Refinement, Cations Distribution and Magnetic Features of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation, Hydrothermal, and Combustion Methods / R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, E. Ghasemi, T. Sodaee // Ceram. Int. - 2016. - Vol.42. - №.5. - P.6375-6382.
151. Gahrouei, Z.E. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles for Hyperthermia Application: Effect of Ultrasonic Irradiation Assisted Co-Precipitation Route / Z.E. Gahrouei, M. Imani, M. Soltani, A. Shafyei // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. - 2020. - Vol.11. - №.2. - P.025001.
152. Meskin, P.E. Ultrasonically Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Powders / P.E. Meskin, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov, Y.D. Tretyakov // Ultrasonics Sonochemistry. - 2006. - Vol.13. - №.1. - P.47-53.

153. Eskandari, M.J. Size-Controlled Synthesis of Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles Via an Alternating Magnetic Field and Ultrasonic-Assisted Chemical Co-Precipitation / M.J. Eskandari, I. Hasanzadeh // Mater. Sci. Eng., B. - 2021. - Vol.266. - P.115050.
154. Ivanov, V.K. Effect of Hydrothermal and Ultrasonic/Hydrothermal Treatment on the Phase Composition and Micromorphology of Yttrium Hydroxocarbonate / V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, A.S. Vanetsev, A.S. Shaporev, O.S. Polezhaeva, Y.D. Tretyakov, P.P. Fedorov, V.V. Osiko // Russ. J. Inorg. Chem. - 2007. - Vol.52. - №.9. - P.1321-1327.
155. Prabhakaran, T. Controlling the Size and Magnetic Properties of Nano CoFe_2O_4 by Microwave Assisted Co-Precipitation Method / T. Prabhakaran, R.V. Mangalaraja, J.C. Denardin // Materials Research Express. - 2018. - Vol.5. - №.2. - P.026102.
156. Muñoz, F.F. Redox Properties of Nanostructured Lanthanide-Doped Ceria Spheres Prepared by Microwave Assisted Hydrothermal Homogeneous Co-Precipitation / F.F. Muñoz, L.M. Acuña, C.A. Albornoz, A.G. Leyva, R.T. Baker, R.O. Fuentes // Nanoscale. 2015. - Vol.7. - №.1. - P.271-281.
157. Park, K.S. Synthesis of LiFePO_4 by Co-Precipitation and Microwave Heating / K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, H.G. Kim // Electrochemistry Communications. - 2003. - Vol.5. - №.10. - P.839-842.
158. Lu, Y. Preparation of FePO_4 Nano-Particles by Coupling Fast Precipitation in Membrane Dispersion Microcontactor and Hydrothermal Treatment / Y. Lu, T. Zhang, Y. Liu, G. Luo // Chem. Eng. J. - 2012. - Vol.210. - P.18-25.
159. Proskurina, O.V. Formation of Nanocrystalline BiFeO_3 During Heat Treatment of Hydroxides Co-Precipitated in an Impinging-Jets Microreactor / O.V. Proskurina, R.S. Abiev, D.P. Danilovich, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.N. Nevedomsky, V.V. Gusarov // Chem. Eng. Process. - 2019. - Vol.143. - P.107598.
160. Yang, M. Hydrothermal Synthesis of One-Dimensional Zinc Oxides with Different Precursors / M. Yang, G. Pang, L. Jiang, S. Feng // Nanotechnology. - 2006. - Vol.17. - №.1. - P.206-212.

161. Li, N. Controlling the Morphology of Yttrium Oxide through Different Precursors Synthesized by Hydrothermal Method / N. Li, K. Yanagisawa // J. Solid State Chem. - 2008. - Vol.181. - №.8. - P.1738-1743.
162. Shojaei, N. Effect of Concentration and Heating Conditions on Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods / N. Shojaei, T. Ebadzadeh, A. Aghaei // Mater. Charact. - 2010. - Vol.61. - №.12. - P.1418-1423.
163. Lee, C.M. Effects of Precursor Concentration on Morphology of MoS₂ Nanosheets by Hydrothermal Synthesis / C.M. Lee, G.C. Park, S.M. Lee, J.H. Choi, S.H. Jeong, T.Y. Seo, S-B. Jung, J.H. Lim, J. Joo // J. Nanosci. Nanotechnol. - 2016. - Vol.16. - №.11. - P.11548-11551.
164. Kundu, J. Influence of Precursor Concentration, Surfactant and Temperature on the Hydrothermal Synthesis of CuS: Structural, Thermal and Optical Properties / J. Kundu, D. Pradhan // New J. Chem. - 2013. - Vol.37. - №.5. - P.1470-1478.
165. Tolstoy, V.P. 2D nanocrystals of metal oxides and hydroxides with nanoflake morphology in biomedicine, energy and chemistry / V.P. Tolstoy, L.B. Gulina, A.A. Meleshko Russian Chemical Reviews. 2023. - Vol.92. - №.3. - P.5071.
166. Golubeva, A.A. Fast Hydrolysis in the Microdroplets of an Aqueous Solution of CuSO₄ on the Surface of an Alkali Solution and the Formation of Ordered Arrays of Open Microspheres with Cu(OH)₂ Nanocrystal Walls / A.A. Golubeva, A.A. Meleshko, V.P. Tolstoy // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2025. - Vol.70. - №.2. - P.290-297.
167. Gulina, L.B. Gas-solution interfacial synthesis of porous zinc layered hydroxide film and in-situ silver intercalation for enhanced photocatalytic activity. / L.B. Gulina, E.E. Shilovskikh, I.A. Kasatkin, D.V. Danilov, A.A. Meleshko, V.P. Tolstoy // Materials Chemistry and Physics. - 2025. - Vol.333. - P.130383.
168. Kaneva, M.V. Study of the Formation Features of Pt(0) Nanoparticles at the Interface of Nickel–Aqueous Solution of Reagents under SILD Conditions and Their Electrocatalytic Properties in Hydrogen Evolution Reaction during Water Electrolysis in an Alkaline Medium / M.V. Kaneva, L.B. Gulina, V.P. Tolstoy // Russian Journal of Electrochemistry. - 2024. - Vol.60. - №.3. - P.181-190.

169. Tolstoy, V.P. Effect of labyrinth-like arrays formation of nickel nanorods on nickel surface as a result of galvanic substitution reaction in aqueous solutions of CuCl_2 and NaCl mixture / V.P. Tolstoy, K.D. Nikitin, E.V. Batischeva // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. - 2025. - Vol.16. - №.5. - P.700-705.
170. Nikolaev, A.I. Synthetic analogues of natural titanosilicate mesoporous minerals as potential functional materials. Synthesis and application / A.I. Nikolaev, L.G. Gerasimova, M.V. Maslova, E.S. Shchukina // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* - 2019. - Vol.704. - №.1. - P.012003.
171. Enikeeva, M.O. Influence of hydrothermal treatment conditions on the formation of lanthanum orthophosphate nanoparticles of monazite structure / M.O. Enikeeva, K.M. Kenges, O.V. Proskurina, D.P. Danilovich, V.V. Gusarov // *Russ. J. Appl. Chem.* - 2020. - Vol.93. - №.4. - P.540.
172. Thomas, V.G. Pulsation processes at hydrothermal crystal growth (beryl as example) / V.G. Thomas, S.P. Demin, D.A. Foursenko, T.B. Bekker // *J. Crystal Growth*. - 1999. - Vol.206. - №.3. - P.203-214.
173. Gavryushkin, P.N. Hydrothermal synthesis and structure solution of $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$: «synthetic analogue» of mineral nyerereite / P.N. Gavryushkin, V.G. Thomas, N.B. Bolotina, V.V. Balakin, A.V. Golovin, Y.V. Seryotkin, D.A. Fursenko, K.D. Litasov // *Crystal Growth & Design*. - 2016. - Vol.16. - №.4. - P.1893.
174. Korytkova, E.N. Hydrothermal synthesis of nanotubular Co-Mg hydrosilicates with the chrysotile structure / E.N. Korytkova, L.N. Pivovarova, I.A. Drozdova, V.V. Gusarov // *Rus. J. Gen. Chem.* - 2007. - Vol.77. - №.10. - P.1669.
175. Korytkova, E.N. Hydrothermal synthesis of nanotubular Mg-Fe hydrosilicate / E.N. Korytkova, L.N. Pivovarova, O.E. Semenova, I.A. Drozdova, V.F. Povinich, V.V. Gusarov // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2007. - Vol.52. - №.3. - P.338.
176. Korytkova, E.N. Formation of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Nanotubes under Hydrothermal Conditions / E.N. Korytkova, A.V. Maslov, L.N. Pivovarova, I.A. Drozdova, V.V. Gusarov // *Glass Phys. Chem.* - 2004. - Vol.30. - №.1. - P.51.

177. Mashkovtsev, R.I. State of molecules and ions in the structural channels of synthetic beryl with an ammonium impurity / R.I. Mashkovtsev, E.S. Stoyanov, V.G. Thomas // J. Struct. Chem. - 2004. - Vol.45. - №.1. - P.56-63.
178. Schmetzer, K. A new type of Tairus hydrothermally-grown synthetic emerald, coloured by vanadium and copper / K. Schmetzer, D. Schwarz, H. Bernhardt, T. Häger // J. Gemm. - 2006. - Vol.30. - №.1/2. - P.59.
179. Korytkova, E.N. Synthesis of nanotubular $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ silicates at elevated temperatures and pressures / E.N. Korytkova, A.V. Maslov, L.N. Pivovarova, V.F. Povinich, V.V. Gusarov // Inorg. Mater. - 2005. - Vol.41. - №.7. - P. 743.
180. Matan, K. Spin waves in the frustrated kagomé lattice antiferromagnet $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ / K. Matan, D. Grohol, D.G. Nocera, T. Yildirim, A.B. Harris, S.H. Lee, S.E. Nagler, Y.S. Lee // Physical review letters. - 2006. - Vol.96. - №.24. - P. 247201.
181. Yildirim, T. Magnetic structure and spin waves in the Kagomé jarosite compound $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ / T. Yildirim, A.B. Harris // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. - 2006. - Vol.73. - №.21. - P.214446.
182. Камзин, А.С. Магнитная структура наночастиц феррита висмута BiFeO_3 / А.С. Камзин, Е.В. Томина, Б.В. Сладкопевцев, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина // Физика твердого тела. - 2026. - Т.68. - №.3. - С.510-520.
183. Sherman, D.M. The electronic structures of Fe^{3+} coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding, and magnetism / D.M. Sherman // Physics and Chemistry of Minerals. - 1985. - Vol.12. - №.3. - P.161-175.
184. Kozhevnikov, A.V. Transition of iron ions from high-spin to low-spin state and pressure-induced insulator-metal transition in hematite Fe_2O_3 / A.V. Kozhevnikov, A.V. Lukoyanov, V.I. Anisimov, M.A. Korotin // Journal of Experimental and Theoretical Physics. - 2007. - Vol.105. - №.5. - P.1035-1042.
185. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Structural Science. - 1969. - Vol.25. - №.5. - P.925-946.
186. Baloch, A.A. Extending Shannon's ionic radii database using machine learning / A.A. Baloch, S.M. Alqahtani, F. Mumtaz, A.H. Muqaibel, S.N. Rashkeev, F.H. Alharbi // Physical Review Materials. - 2021. - Vol.5. - №.4. - P.043804.

187. Brophy, G.P. Sulfate studies II. Solid solution between alunite and jarosite. / G.P. Brophy, E.S. Scott, R.A. Snellgrove // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. - 1962. - Vol.47. - №.1-2. - P.112-126.
188. Stoffregen, R.E. Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology / R.E. Stoffregen, C.N. Alpers, J.L. Jambor // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. - 2000. - Vol.40. - №.1. - P.453-479.
189. Резницкий, Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. / Л.А. Резницкий // М.: Диалог-МГУ. - 1998. - С.146.
190. Drouet, C. Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions / C. Drouet, K.L. Pass, D. Baron, S. Draucker, A. Navrotsky // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2004. - Vol.68. - №.10. - P.2197-2205.
191. Jones, F. Crystallization of Jarosite with variable Al^{3+} content: The transition to Alunite / F. Jones // *Minerals*. - 2017. - Vol.7. - №.6. - P.90.
192. Grigg, A.R. Structural effects of aluminum and iron occupancy in minerals of the jarosite-alunite solid solution / A.R. Grigg, L. Notini, R. Kaegi, L.K. ThomasArrigo, R. Kretzschmar // *ACS Earth and Space Chemistry*. 2024. - Vol.8. - №.2. - P.194-206.
193. Gütllich, P. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry / P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein // Springer Science & Business Media. - 2013.
194. Bruker, A.X.S. Suite Eva Version 5.1. 0.5 / A.X.S. Bruker // Karlsruhe, Diffrac. - 2019.
195. Fawcett, T.G. Chemical analysis by diffraction: the Powder Diffraction FileTM / T.G. Fawcett, S.N. Kabekkodu, J.R. Blanton, T.N. Blanton // *Powder Diffraction*. - 2017. - Vol.32. - №.2. - P.63-71.
196. Maunders, C. Structure and microstructure of hexagonal $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{RuO}_9$ by electron diffraction and microscopy / C. Maunders, J. Etheridge, N. Wright, H.J. Whitfield // *Acta Cryst.* - 2005. - Vol.61. - №.2. - P.154-159.
197. Le Bail, A. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction / A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet // *Mat. Res. Bull.* - 1988. - Vol.23. - №.3. - P.447-452.

198. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M. Rietveld // *Acta Crystallographica*. - 1967. - Vol.22. - №.1. - P.151-152.
199. Coelho, A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ / A.A. Coelho // *J. Appl. Cryst.* - 2018. - Vol.51. - №.1. - P.210-218.
200. Berger, H. Study of the $K\alpha$ emission spectrum of copper / H. Berger // *X-ray Spectrom.* - 1986. - Vol.15. - №.4. - P.241-243.
201. Thompson, P. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 / P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings // *J. Appl. Cryst.* - 1987. - Vol.20. - №.2. - P.79-83.
202. Torapava, N. Composition and structure of polynuclear chromium (III) hydroxo complexes / N. Torapava, A. Radkevich, D. Davydov, A. Titov, I. Persson // *Inorganic chemistry*. - 2009. - Vol.48. - №.21. - P.10383-10388.
203. Casey, W.H. Aqueous aluminum polynuclear complexes and nanoclusters: a review / W.H. Casey, B.L. Phillips, G. Furrer // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. - 2001. - Vol.44. - №.1. - P.167-190.
204. Mainicheva, E.A. Synthesis and crystal structures of supramolecular compounds of polynuclear aluminum (III) aqua hydroxo complexes with cucurbit [6] uril / E.A. Mainicheva, O.A. Gerasko, L.A. Sheludyakova, D.Y. Naumov, M.L. Naumova, V.P. Fedin // *Russian chemical bulletin*. - 2006. - Vol.55. - №.2. - P.267-275.
205. Jalilehvand, F. EXAFS applications in coordination chemistry / F. Jalilehvand, P. Frank // *International Tables for Crystallography*. - 2021. - Vol.I. - P.999-1007.
206. Glynn, P.D. Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems / P.D. Glynn, E.J. Reardon, L.N. Plummer, E. Busenberg // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1990. - Vol.54. - №.2. - P.267-282.
207. He, G. Metastable states of small-molecule solutions / G. He, R.B. Tan, P.J. Kenis, C.F. Zukoski // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2007. - Vol.111. - №.51. - P.14121-14129.

208. Soga, K.G. Metastable states and the kinetics of colloid phase separation / K.G. Soga, J.R. Melrose, R.C. Ball // The Journal of chemical physics. - 1999. - Vol.110. - №.4. - P.2280-2288.
209. Schoch, A. Hard X-ray spectroscopy: an exhaustive toolbox for mechanistic studies / A. Schoch, L. Burkhardt, R. Schoch, K. Stührenberg, M. Bauer // Faraday discussions. - 2019. - Vol.220. - P.113-132.
210. Zhang, Y. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions: VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn^{2+} at 298.15 K / Y. Zhang, M. Muhammed // Hydrometallurgy. - 2001. - Vol.60. - №.3. - P.215-236.
211. Barnum, D.W. Hydrolysis of cations. Formation constants and standard free energies of formation of hydroxy complexes / D.W. Barnum // Inorganic Chemistry. - 1983. - Vol.22. - №.16. - P.2297-2305.
212. Plyasunov, A.V. The temperature dependence of stability constants for the formation of polynuclear cationic complexes / A.V. Plyasunov, I. Grenthe // Geochimica et cosmochimica acta. - 1994. - Vol.58. - №.17. - P.3561-3582.
213. Povar, I. Expressions for Enthalpies of Concurrent Polynuclear Complex Formation Reactions in Two-Phase Aqueous Systems / I. Povar, O. Spinu, B. Pintilie // Journal of Solution Chemistry. - 2018. - Vol.47. - №.11. - P.1725-1739.
214. Kumar, M.D. Cation hydrolysis and the regulation of trace metal composition in seawater / M.D. Kumar // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1987. - Vol.51. - №.8. - P.2137-2145.
215. Mesmer, R.E. Review of hydrolysis behavior of ions in aqueous solutions / R.E. Mesmer, C.F. Baes Jr // MRS Online Proceedings Library. - 1990. - Vol.180. - №.1. - P.85.
216. Lin, T.S. Revised hydrolysis constants for thallium (I) and thallium (III) and the environmental implications / T.S. Lin, J. Nriagu // Journal of the Air & Waste Management Association. - 1998. - Vol.48. - №.2. - P.151-156.
217. Woosley, R.J. The hydrolysis of Al (III) in NaCl solutions: a model for M (II), M (III), and M (IV) ions / R.J. Woosley, F.J. Millero // Aquatic geochemistry. - 2010. - Vol.16. - №.3. - P.317-324.

218. Shkol'nikov, E.V. Thermodynamic characterization of the amphotericism of solid oxides MO in aqueous media / E.V. Shkol'nikov // Russian journal of applied chemistry. - 2006. - Vol.79. - №.12. - P.1919-1923.
219. Школьников, Е.В. Термодинамическая характеристика амфотерных оксидов M_2O_3 (M-Cr, Fe, Co) и их гидратов в водных средах / Е.В. Школьников // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т.84. - №.10. - P.1610-1617.
220. Davies, C.W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates / C.W. Davies // Journal of the Chemical Society (Resumed). - 1938. - P.2093-2098.
221. Helgeson, H.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; I, Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent / H.C. Helgeson, D.H. Kirkham // American Journal of Science. - 1974. - Vol.274. - №.10. - P.1089-1198.
222. Guo, L. Progresses on thermodynamic databases / L. Guo, L. Li, Y. Guo, T. Deng // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing. - 2018. - Vol.382. - №.5. - P.382.
223. Еремин, О.В. Гипергенные минералы сурьмы и висмута: метод оценки их стандартных потенциалов Гиббса / О.В. Еремин, Г.А. Юргенсон, М.А. Солодухина, Е.С. Эпова // Минералогия техногенеза. - 2018. - №.19. - С.103-131.
224. Gaboreau, S. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup / S. Gaboreau, P. Vieillard // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2004. - Vol.68. - №.16. - P.3307-3316.
225. Liu, X. The solubility of iron in seawater / X. Liu, F.J. Millero // Marine Chemistry. - 2002. - Vol.77. - №.1. - P.43-54.
226. Elovikov, D.P. Thermodynamic analysis of nanocrystal formation in the TiO_2-H_2O (NaOH, HCl) system / D.P. Elovikov, O.V. Almjashева, V.V. Gusarov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. - 2025. - Vol.16. - №.6. - P.802-811.

227. Povar, I. Thermodynamic Stability of Natural Aqueous Systems / I. Povar, O. Spinu, T. Lupascu, G. Duca // Research Anthology on Ecosystem Conservation and Preserving Biodiversity. – IGI Global Scientific Publishing. - 2022. - P.531-563.
228. Onyeocha, V. A review of the essence of stability constants in the thermodynamic assessments of chemical compounds / V. Onyeocha, A. Onuchukwu // Int J Anesthesiology Pract. - 2022. - Vol.1. - P.1058489.
229. Lu, G.S. Bioenergetic characterization of a shallow-sea hydrothermal vent system: Milos Island, Greece. / G.S. Lu, D.E. LaRowe, D.A. Fike, G.K. Druschel, W.P. Gilhooly, R.E. Price, J.P. Amend. // Plos one. - 2020. - Vol.15. - №.6. - P.e0234175.
230. Jiang, B. Preparation of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with flower-like microstructure by a facile hydrothermal synthesis method / B. Jiang, W.Q. Wang, Y.S. Liu, Z.M. Guo // Applied Mechanics and Materials. - 2013. - Vol.423. - P.550-553.
231. Gu, Y.J. Influence of pH on Electrochemical Performances of Iron Phosphate ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Particles and LiFePO_4/C Composites / Y.J. Gu, P. Liu, Y.B. Chen, H.Q. Liu, Y.M. Wang, F.X. Hao, Q.G. Zhang, S.Q. Li // Advanced Materials Research. - 2013. - Vol.643. - P.100-103.
232. Zhu, Y.M. Research status in preparation of FePO_4 : a review / Y.M. Zhu, Z.W. Ruan, S.Z. Tang, V. Thangadurai // Ionics. - 2014. - Vol.20. - №.11. - P.1501-1510.
233. Nithya, V.D. Effect of pH on the sonochemical synthesis of BiPO_4 nanostructures and its electrochemical properties for pseudocapacitors / V.D. Nithya, B. Hanitha, S. Surendran, D. Kalpana, R.K. Selvan // Ultrasonics sonochemistry. - 2015. - Vol.22. - P.300-310.
234. Wang, Y. pH-driven hydrothermal synthesis and formation mechanism of all BiPO_4 polymorphs / Y. Wang, X. Guan, L. Li, G. Li // CrystEngComm. - 2012. - Vol.14. - №.23. - P.7907-7914.
235. Yang, F. The effects of pH on reactive species formation in moxifloxacin photocatalytic degradation via BiPO_4 prismatic / F. Yang, X. Yu, Z. Liu, K. Wang, Y. Liang, J. Qiu, T. Zhang, J. Niu, J. Zhao, B. Yao // Optical Materials. - 2022. - Vol.133. - P.112892.

236. d'Yvoire F. / F. d'Yvoire, C.R. Seances. Acad. Sci. Paris. - 1960. - Vol.251. - №.23 - P.2182.
237. Rankin, J. Mineralogical note: Waylandite from Elsmore, New South Wales / J. Rankin, J.L. Sharpe, P.A. Williams // Australian Journal of Mineralogy. - 2008. - Vol.14. - №.2. - P.79-80.
238. Hill, R.J. Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis / R.J. Hill, R.X. Fischer // Applied Crystallography. - 1990. - Vol.23. - №.6. - P.462-468.
239. Järvinen, M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect / M. Järvinen // Applied Crystallography. - 1993. - Vol.26. - №.4. - P.525-531.
240. Kraus, W. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // Applied Crystallography. - 1996. - Vol.29. - №.3. - P.301-303.
241. Frost, R.L. Vibrational spectroscopic analysis of the mineral crandallite $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ from the Jenolan Caves, Australia / R.L. Frost, Y. Xi, S.J. Palmer, R. Pogson // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2011. - Vol.82. - №.1. - P.461-466.
242. Trivedi, M.K. Spectroscopic characterization of disodium hydrogen orthophosphate and sodium nitrate after biofield treatment / M.K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, K. Bairwa, S. Jana // Journal of Chromatography & Separation Techniques. - 2015. - Vol.6. - №.5.
243. Shao, M. Construction of BiPO_4/CdS heterojunction photocatalysts for enhanced degradation of organic pollutants under visible light / M. Shao, A. Wang, H. Cui, Y. Zhang, Z. Liu, Y. Xu, Z. Li, S. Xu // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2020. - Vol.31. - №.15. - P.12056-12065.
244. Roming, M. Synthesis and characterization of nanoscaled BiPO_4 and BiPO_4 : Tb / M. Roming, C. Feldmann // Journal of materials science. - 2009. - Vol.44. - №.5. - P. 1412-1415.

245. Rokita, M. The AlPO_4 polymorphs structure in the light of Raman and IR spectroscopy studies / M. Rokita, M. Handke, W. Mozgawa // *Journal of Molecular Structure*. - 2000. - Vol.555. - №.1-3. - P.351-356.
246. Elliott, P. Tomsquarryite, $\text{NaMgAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a new crandallite-derivative mineral from Tom's phosphate quarry, Kapunda, South Australia / P. Elliott, I.E. Grey, W.G. Mumme, C.M. MacRae, A.R. Kampf // *European Journal of Mineralogy*. - 2022. - Vol.34. - №.4. - P.375-383.
247. López, A. Raman and infrared spectroscopic study of the mineral goyazite $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / A. López, Y. Xi, R.L. Frost // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2013. - Vol.116. - P.204-208.
248. Frost, R.L. Spectroscopic characterization of the phosphate mineral florencite-La- $\text{LaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$, a potential tool in the REE mineral prospection / R.L. Frost, Y. Xi, R. Scholz, E. Tazava // *Journal of Molecular Structure*. - 2013. - Vol.1037. - P.148-153.
249. Sejkora, J. Pb-dominant members of crandallite group from Cínovec and Moldava deposits, Krušné hory Mts.(Czech Republic) / J. Sejkora, J. Čejka, V. Šrein // *J. Czech Geol. Soc.* 46. - 2001. - Vol.68.
250. Tarte, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra / P. Tarte // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. - 1967. - Vol.23. - №.7. - P.2127-2143.
251. Bishop, J.L. The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite / J.L. Bishop, E. Murad // *American Mineralogist*. - 2005. - Vol.90. - №.7. - P.1100-1107.
252. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева // *Справочник. АН СССР. Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Двойные системы* / 22 см. 2-е изд., доп. Ленинград: Наука. - 1969.
253. Phu, N.D. Crystallization process and magnetic properties of amorphous iron oxide nanoparticles / N.D. Phu, D.T. Ngo, L.H. Hoang, N.H. Luong, N. Chau, N.H. Hai // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2011. - Vol.44. - №.34. - P.345002.

254. Machala, L. Amorphous iron (III) oxide a review / L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken // The Journal of Physical Chemistry B. - 2007. - Vol.111. - №.16. - P.4003-4018.
255. Drüppel, K. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ at temperatures below 200 °C: Experimental data on the stability of variscite and metavariscite $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / K. Drüppel, A. Hösch, G. Franz // American Mineralogist. - 2007. - Vol.92. - №.10. - P.1695-1703.
256. de Barros, I.R. Kinetics of the precipitation reaction between aluminium and contaminant orthophosphate ions / I.R. de Barros, C. Benincá, E.F. Zanoelo // Environmental Technology. - 2024. - Vol.45. - №.21. - P.4266-4283.
257. Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов // Академия наука СССР, М., «Наука» - 1977. - С.251.
258. Speranskaya, E.I. System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ / E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, G.M. Safronov, E.N. Gaidukov // Inorganic Materials. - 1970. - Vol.6. - №.7. - P.1201-1202.
259. Oudich, F. Phase equilibria investigations and thermodynamic modeling of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. / F. Oudich, N. David, S. Mathieu, M. Vilasi // Journal of Nuclear Materials. - 2015. - Vol.457. - P.72-79.
260. Levin, E.M. Polymorphism of Bismuth Sesquioxide. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi_2O_3 / E.M. Levin, R.S. Roth // Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A. - 1964. - Vol.68. - №.2. - P.197-206.