

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТРИДИМИТОПОДОБНЫХ Cs ФОСФАТАХ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Е. Ю. Боровикова, Д. А. Ксенофонов, Ю. К. Кабалов, В. С. Куражковская

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва,  
amurr@mail.ru

Фосфаты со структурами таких минералов как монацит, брабантит, апатит, витлокит, коснарит, лангбейнит, поллуцит и тридимит рассматриваются в качестве кристаллических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов. Для кристаллической структуры соединений типа  $\beta$ -тридимита с общей формулой  $CsMePO_4$  характерны трехмерные каркасы, представляющие собой шестичленные кольца из тетраэдров  $Me^{II}O_4$  и  $PO_4$ , связанных по общим вершинам, и обширные полости, которые заселены ионами  $Cs^+$  [Blum et al., 1986]. Поскольку фазовые переходы в этих соединениях снижают их термическую и химическую устойчивость, исследование их представляется важным.

В данной работе объектами исследования служили соединения  $CsMgPO_4$  и  $CsZnPO_4$ . Исследование проводилось комплексом методов: полнопрофильный анализ порошкового рентгеновского спектра (метод Ритвельда), инфракрасная спектроскопия (ИК), метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ), дифференциальный термический анализ (ДТА).  $CsZnPO_4$  при комнатной температуре кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/a$ , а с повышением температуры испытывает фазовые переходы  $P2_1/a \rightarrow Pn2_1a \rightarrow Pnma$  при температурах  $\sim 533$  К и  $583$  К соответственно [Blum et al., 1986].  $CsMgPO_4$  при комнатной температуре кристаллизуется в ромбической полносимметричной группе  $Pnma$  [Strutinska et al., 2009]. Однако полученная нами порошковая диффрактограмма данного соединения содержала «лишние» пики (рис. 1а). При нагревании до  $150^\circ C$  «лишние» рефлексы исчезали, и рентгеновский спектр полностью соответствовал  $CsMgPO_4$  с пр.гр.  $Pnma$ . (рис. 1б). Исследование методом ДТА показало максимум потерь массы образца при температуре  $\sim 150^\circ C$ .

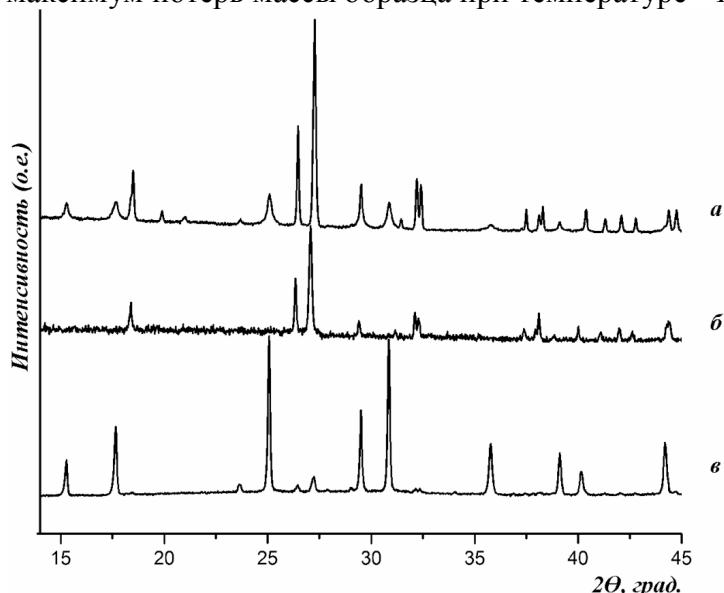


Рис. 1. Порошковые диффрактограммы: а)  $CsMgPO_4$  (пр. гр.  $Pnma$ ) с небольшой примесью  $CsMgPO_4 \cdot 6H_2O$  (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ), б) рентгеновский спектр  $CsMgPO_4$  с пр. гр.  $Pnma$ , в) диффрактограмма через несколько суток после нагрева до  $150^\circ C$  и охлаждения до комнатной температуры.

Кроме того, исследования методом ГВГ этого же образца показали отсутствие центра симметрии, по крайней мере, в одной из фаз поликристаллического порошкового образца до нагрева, отсутствие сигнала (т.е. присутствие центра инверсии) сразу после нагрева до  $150^\circ C$ , и появление сигнала вновь через несколько суток. Диффрактограмма порошкового образца через несколько суток после нагрева до  $150^\circ C$  и охлаждения до комнатной температуры существенно изменилась (рис. 1в). Расположение самых интенсивных рефлексов «новой» фазы совпадали с «лишними» пиками на первой диффрактограмме (рис. 1а). Совокупность данных

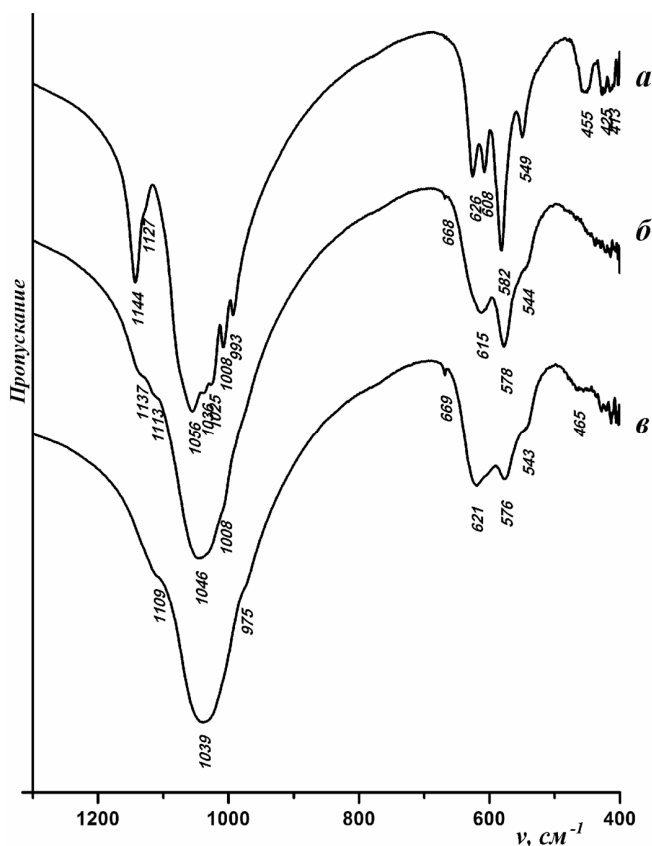


Рис. 2. Инфракрасные спектры  $\text{CsZnPO}_4$  при температуре: а) 25 °С (пр.гр.  $P2_1/a$ ), б) 230 °С (пр.гр.  $Pn2_1/a$ ), в) 360 °С (пр. гр.  $Pnma$ ).

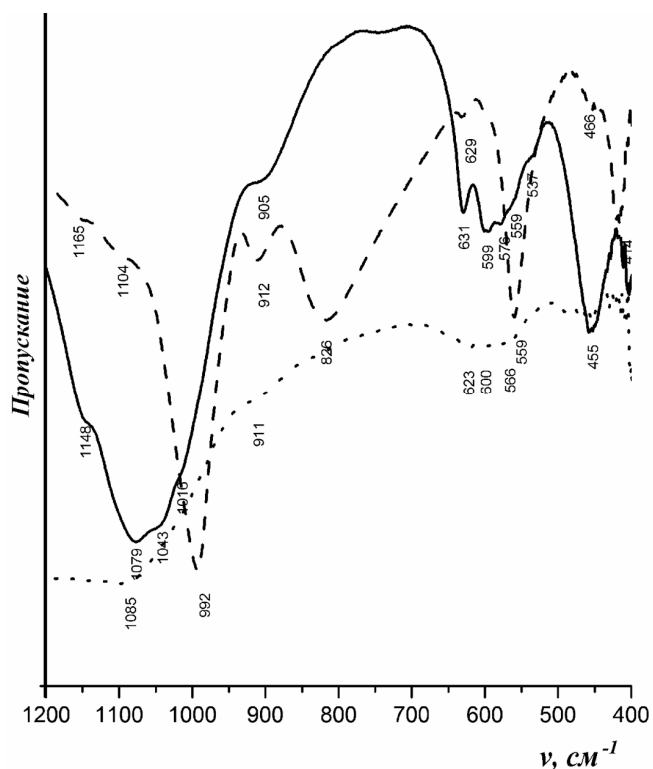
Таким образом, двойной фосфат  $\text{CsMgPO}_4$  является нестабильной фазой и на воздухе при комнатной температуре, «набирая» воду, переходит в структуру кристаллогидрата  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ацентричная фаза  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  дает сильный сигнал при исследовании методом ГВГ, при нагреве до 150 °С молекулы воды покидают структуру, и она перестраивается в тридимитоподобную ромбическую фазу, при этом сигнал ГВГ пропадает.

Данные температурных исследований методом ИК спектроскопии подтверждают ранее сделанные выводы. На рисунке 2 представлены ИК спектры  $\text{CsZnPO}_4$  в средней ИК области, снятые в температурном интервале от 25 (рис. 2а) до ~360 °С (рис. 2в). Около 230 °С (рис. 2б) резко меняется характер спектра. Это изменение соответствует полиморфному переходу из моноклинной в ацентричную ромбическую группу. Переход в полносимметричную ромбическую пространственную группу при повышении температуры выше 300 °С также заметен, но менее резко отражается на характере спектра.

На рисунке 3 представлены ИК спектры безводного Mg-Cs фосфата и соответствующего кристаллогидрата. Спектр, показанный на рисунке сплошной линией, отвечает преимущественно безводному ромбическому соединению  $\text{CsMgPO}_4$  с небольшой примесью кристаллогидрата. Образец был прогрет с KBr в течение 20 минут при температуре 200 °С перед прессованием таблетки. Однако небольшая примесь водной фазы все-таки присутствует, об этом свидетельствуют слабые максимумы поглощения ~905, 630, 465  $\text{см}^{-1}$ , характерные для спектра кубического кристаллогидрата. Спектр, показанный пунктирной линией, напротив, представляет собой спектр преимущественно кубической фазы кристаллогидрата  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с небольшой примесью безводной ромбической фазы. Спектр, показанный на рисунке 3 точками, характеризуется

разных методов позволила нам предположить, что  $\text{CsMgPO}_4$  не является устойчивой фазой при комнатной температуре, и поглощение воды образцом приводит к образованию кристаллогидрата. Так, например, в «почечном камне» струвите с похожим составом  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Mg находится полностью в октаэдре из кислородов, каждый из которых связан с двумя атомами водорода, т.е. по сути является молекулой воды. Структура  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  была расшифрована и опубликована Massa и др. в 2003 году [Massa et al., 2003], это соединение кристаллизуется в ацентричной кубической пр. гр.  $F\bar{4}3m$ . Ионы Mg в данной фазе находятся также в «водном» октаэдрическом окружении. Уточнение наших рентгеновских данных методом Ритвельда с использованием программного комплекса FullProf в предположении о присутствии в порошке безводного двойного фосфата Cs и Mg и вышеназванного кристаллогидрата дало хорошие результаты.

Рис. 3. Инфракрасные спектры:  $\text{CsMgPO}_4$  (пр.гр. *Pnma*) с небольшой примесью  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ) (сплошная линия);  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ) с небольшой примесью  $\text{CsMgPO}_4$  (пр. гр. *Pnma*) (штриховая линия);  $\text{CsMgPO}_4$  (пр.гр. *Pnma*) после нагрева кристаллогидрата до 150 °С (точечная линия).



большим рассеянием, но все-таки является показательным. Этот спектр пропускания получен от нагретой *in situ* таблетки содержащей преимущественно кристаллогидрат. При нагреве внутри прибора до 150 °С кристаллогидрат  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «теряет» водные молекулы, которые разрушают таблетку. Последняя становится мутной и пористой. Тем не менее, четко виден сдвиг основного максимума поглощения  $\nu_3$  колебаний  $\text{PO}_4$  ионов от  $\sim 990$  к  $\sim 1080$   $\text{cm}^{-1}$ , а также изменения в области деформационных колебаний  $\text{PO}_4$  ионов 630 – 530  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующие о переходе кристаллогидрата  $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в безводный двойной ортофосфат  $\text{CsMgPO}_4$  с ромбической структурой.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-143.2010.5.*

### Литература

- Blum D., Durif A., Averbuch-Pouchot M. T. Crystal structures of the three forms of  $\text{CsZnPO}_4$  // Ferroelectrics. 1986. V. 69. P. 283.*  
*Massa W., Yakubovich O. V., Dimitrova O. V. A new cubic form of caesium hexaaquamagnesium phosphate,  $\text{Cs}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$  // Acta Cryst. 2003. C. 59. P. i83–i85.*  
*Strutinska N. Yu., Zatonvsky I. V., Baumer V. N., Slobodyanik N. S.  $\text{CsMgPO}_4$  // Acta Cryst. 2009. E65. P. i58.*