

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА»
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

КУРСОВАЯ РАБОТА

**«Гидротермальный синтез и люминесцентные свойства
флюоритоподобного ванадата висмута»**

Выполнил:
студент 314 группы
Кузьмичев И. А.

Научный руководитель:
доктор хим. наук,
в.н.с. Шванская Л. В.

Москва
2024

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Анионоцентрированная кристаллохимия	
1.1.1. Общие представления	4
1.1.2. Неполновалентный катион в кислородных соединениях	5
1.1.3. Флюоритоподобные каркасы	6
1.2. Люминесценция	7
1.3. Ванадаты висмута: минералогия и кристаллохимия	
1.3.1. BiVO_4 : клинобисванит, дрейерит, пухерит	11
1.3.2. Хехтсбергит $\text{Bi}_2(\text{VO}_4)\text{O}(\text{OH})$ и шумахерит $\text{Bi}_3(\text{VO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$	14
Глава 2. Экспериментальная часть	
2.1. Гидротермальный синтез	17
2.2. Рентгенофазовый анализ	18
2.3. Рентгеноструктурный анализ	19
Глава 3. Результаты экспериментов	21
Выводы	29
Список литературы	30

Введение

Оксосоли на основе висмута хорошо известны среди природных и некоторых синтетических соединений. Их богатая кристаллохимия часто связана с дефектной структурой δ - Bi_2O_3 типа флюорита, в которой оксоцентрированные OBi_4 и дефектные тетраэдры $\square\text{Bi}_4$ формируют трехмерный каркас. Замещение в этой исходной структуре катионов висмута на другие металлы и анионные группы (PO_4 , VO_4) приводит к образованию целого ряда новых соединений. Многие из этих соединений демонстрируют такие важные свойства, как нелинейность и люминесценция, фото- и электрофотокаталитические свойства, мультиферроичность и т.д. В частности, $\text{Bi}_{14}(\text{PO}_4)_4\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_{46}(\text{PO}_4)_8\text{O}_{57}$ и смешанные фазы с общей формулой $\text{Bi}_{23}\text{V}_{4-4x}\text{P}_{4x}\text{O}_{44.5}$ ($0 \leq x \leq 1$) показывают высокую ионную проводимость. BiVO_4 является одним из самых известных и перспективных фотокатализаторов для преобразования солнечной энергии и восстановления окружающей среды.

Целью данной работы было изучение кристаллической структуры нового ванадата висмута, полученного гидротермальным методом в системе Bi-Cu-V-O и его целенаправленное получение для дальнейшего изучения люминесцентных свойств.

Наличие необходимой фазы определялось при помощи РФА и программы Match! 3, а рентгеноструктурные данные были получены на монокристалльном дифрактометре и уточнены в программном пакете SHELX с графическим интерфейсом WinGX.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Анионоцентрированная кристаллохимия

1.1.1. Общие представления

Впервые рассматривать анионоцентрированные группировки стали в 60-х годах XX века, однако наибольшее развитие этот подход получил после 70-х годов с изучением минералов Большого трещинного Толбачинского извержения.

В качестве центров выступают очень электроотрицательные, маленькие и жёсткие анионы. Этим требованиям отвечают O^{2-} , F^- , N^{3-} , Cl^- . Среди координационных полиэдров чаще встречается тетраэдр (реже треугольник). Валентное усилие катиона в таком случае должно быть равно 0,5. Такому условию отвечают Cu^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{3+} , Hg^{2+} , Y^{2+} , Pb^{2+} , REE^{3+} . Однако в гетерометаллических тетраэдрах пересыщенные связи могут компенсироваться недосыщенными.

Для классификации комплексов анионоцентрированных тетраэдров используется система из 5 параметров (Кривовичев и др., 1998):

- размерность комплекса D ;
- тип объединения комплексов ML ;
- тип объединения тетраэдров L ;
- кратность комплекса M ;
- периодичность P ;
- отношение $X:A$.

Для характеристики тетраэдров в комплексе используется другая пятёрка параметров:

- число классов топологической эквивалентности e^t ;
- число классов конфигурационной эквивалентности e^c ;
- соотношение мощностей классов конфигурационной эквивалентности $A:B:C$.

Размерность комплекса D характеризует число измерений, в направлении которых комплекс имеет бесконечное протяжение.

Тип объединения комплексов ML характеризует наиболее оптимальный способ построения данного комплекса из одиночных тетраэдров.

Кратность комплекса M отражает количество повторяющихся одинаковых составных элементов той же размерности, что и весь комплекс.

Периодичность P равна количеству тетраэдров в периоде идентичности цепочки, а периодичность колец – количеству тетраэдров, его слагающих (используется только для цепочек и колец).

1.1.2. Неполновалентный катион в кислородных соединениях

Неполновалентным катион называют так, потому что его валентность не совпадает с номером группы химического элемента, в которой он находится. Это связано с наличием неподелённой электронной пары на внешней электронной оболочке.

Эта электронная пара может быть стереохимически активной и занимать определённую позицию вокруг атома, выполняя роль лиганда. Такой катион обладает резко асимметричной координацией. Он образует несколько (2–5) коротких и прочных связей в одной половине своей координационной сферы. Геометрия координационных полиэдров катионов с неподелённой электронной парой определяется отталкиванием связывающих и неподелённых пар валентной оболочки. При этом неподелённые пары занимают значительный объём, приводя геометрию к значительному отклонению от идеальной.

При этом важна способность аниона к образованию таких коротких связей. Этим анионом является кислород в соединениях, где он выступает “дополнительным” атомом. Сам по себе он является сильным льюисовским основанием, что определяет наличие стереохимически активной неподелённой пары у катиона, а валентность его связей позволяет делать их короче, чтобы валентно насытить катион.

Обычно катион Bi^{3+} образует тригональные BiO_3 и тетрагональные пирамиды BiO_4 , в которых висмут располагается в вершинах “зонтика”. Валентность связи катиона в этих группировках немного завышена, что

искажает правильность тетраэдра (OBi_4), что в предельном случае приводит к образованию треугольников (OBi_3).

1.1.3. Флюоритоподобные каркасы

Структуру флюорита CaF_2 можно представить как каркас из F-центрированных тетраэдров (FCa_4), которые делят все свои 6 рёбер с соседями, а вершина является общей для 8 тетраэдров.

К структурному типу флюорита относятся также оксиды лантаноидов (в том числе и с переменной валентностью). Если в их структуре заменить катион на менее заряженный, то электронейтральность достигается за счёт возникновения вакансий в позиции кислорода (т.е. из каркаса убирается тетраэдр). Для их описания Канг и Эйринг предложили способ, основанный на использовании флюоритоподобных модулей с разным количеством вакансий. Они выделили 4 типа:

- идеальный флюоритовый модуль F из восьми OA_4 тетраэдров;
- флюоритовый модуль из семи тетраэдров с вакансией в верхней части U^i ;
- флюоритовый модуль из семи тетраэдров с вакансией в нижней части D_j ;
- флюоритовый модуль из шести тетраэдров с двумя вакансиями, расположенными по телесной диагонали куба W_j^i

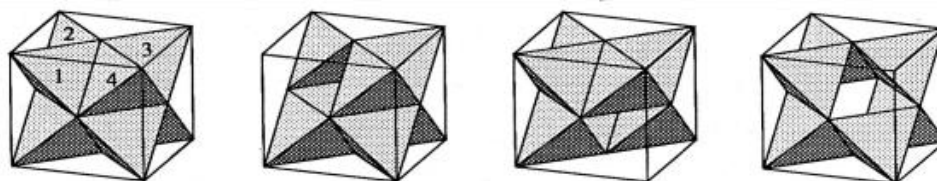


Рис.1. Флюоритоподобные модули Канга и Эйринга

Флюоритоподобные модули можно объединять, чтобы описать любой флюоритоподобный каркас. Изначально Канг и Эйринг использовали объединение по граням, но для некоторых каркасов может оказаться удобным сочленение по четверти грани. Такая совокупность модулей, которая при трансляциях по трём взаимно перпендикулярным направлениям

воспроизведёт каркас, называется супермодулем.

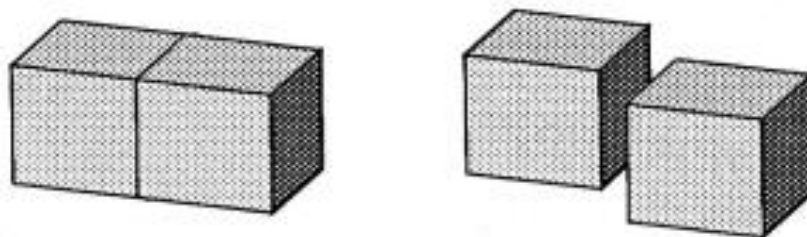


Рис.2. Возможные объединения модулей

Флюоритные каркасы классифицируются по числу вакансий, точечной группе, её порядку и числу ориентаций, где произведение числа ориентаций на порядок группы равно 48. Подсчёт показывает, что существует 280 модулей различной ориентации, которые могут быть сведены к 22 типам.

1.2. Люминесценция

Под люминесценцией понимается поглощение веществом энергии и её последующее испускание в виде излучения в видимой области спектра или близкой к ней. Начальное возбуждение может быть вызвано облучением светом, бомбардировкой электронами или положительными ионами, механическими деформациями, химическими воздействиями или нагреванием.

Если излучение происходит уже во время возбуждения или в пределах менее 10^{-8} секунд после возбуждения, то такое явление называют обычно флуоресценцией, если более 10^{-8} секунд — фосфоресценцией. Интервал, равный 10^{-8} секунд, используется потому, что по порядку величины он соответствует времени жизни возбуждённых атомных состояний, которые связаны с разрешёнными электронными дипольными переходами, вызывающими свечение в видимой области спектра (Ландсберг, 2010).

В вышеприведённом описании важно отметить, что оно не до конца отображает физическую сторону вопроса. Само излучение является следствием электронных переходов с возбуждённых энергетических уровней в основное состояние, а термины «флуоресценция» и «фосфоресценция» используют, чтобы отличить излучательные переходы с синглетных возбуждённых уровней на синглетный основной, от переходов с

метастабильных триплетных на основной синглетный уровень. Длительность свечения в таком случае связана с тем, что переходы с синглетных на триплетные уровни оказывается маловероятным и поэтому растянутым во времени (Леванов, Исайкина, 2021).

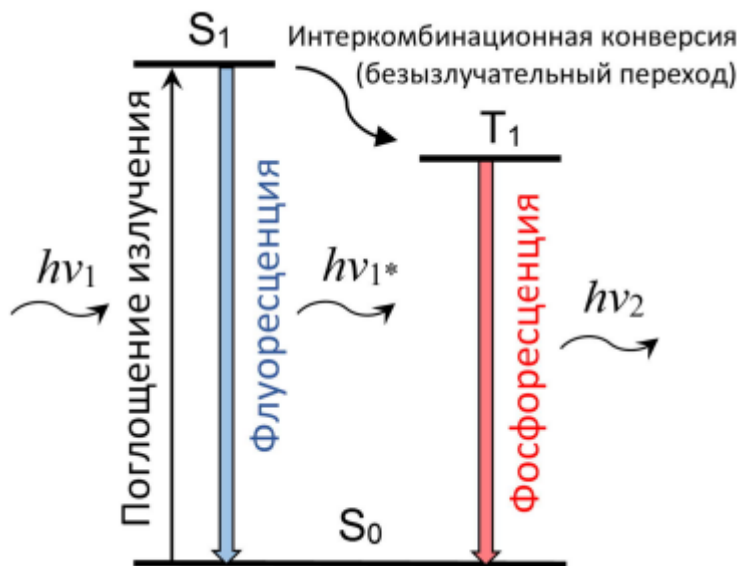


Рис. 3. Схема переходов при люминесценции

Среди люминесцирующих веществ выделяют класс так называемых фосфоресцирующих, время люминесценции которых отмечается своей продолжительностью: от 10^{-6} секунд до нескольких часов. К их числу относятся кристаллические фосфоры. Они часто дают очень интенсивное свечение, что находит своё практическое применение. Однако фосфоры не люминесцируют сами по себе. Добавление к ним в небольших количествах примесей-активаторов, которые образуют особый вид примесных дефектов – центры свечения, делает их активно фосфоресцирующими.

Для фосфоресцирующих веществ характерна зависимость длительности свечения от температуры. С ростом температуры сокращается длительность свечения, но значительно возрастает его интенсивность. Важно отметить, что в обоих случаях количество излучённой энергии одинаково.

Для объяснения люминесценции в диэлектриках и полупроводниках необходимо взглянуть на их зонную диаграмму. Оказывается, что внедрение активатора в кристалл люминофора соответствует появлению энергетических

уровней (это уровни иона-активатора) внутри запрещенной зоны. По положению энергетических уровней иона-активатора выделяют 2 механизма люминесценции: внутрицентровую и рекомбинационную.

Если и основной, и возбуждённый уровни активатора находятся внутри запрещённой зоны, то будет возникать *внутрицентровая люминисценция*.



Рис. 4. Схема внутрицентровой люминесценции

При поглощении возбуждающего света ионы активатора А переходят в возбужденное состояние А*; возвращение иона в основное состояние сопровождается излучением. При этом процессы возбуждения и излучения происходят внутри центра свечения, а основание люминофора играет пассивную роль.

Чаще встречается другой вид люминесценции. Ион активатора 9 образует точечный дефект А, обладающий электрон-донорными свойствами. Благодаря электростатическому отталкиванию между электронами дефекта и валентной зоны уменьшается энергия, необходимая для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. При облучении излучением с соответствующей длиной волны электрон из валентной зоны будет поднят в

зону проводимости, и одновременно при этом ион активатора А отдаст свой электрон в валентную зону и трансформируется в ионизованный дефект (ионизованный центр свечения) A^+ . Электрон в зоне проводимости и мигрирует по кристаллу до тех пор, пока не встретит какой-либо другой ионизованный дефект. В процессе рекомбинации с таким дефектом регенерируется первоначальный ион активатора А, а избыток энергии электрона уходит в виде излучения. Таким образом возникает люминесценция, называемая *рекомбинационной люминесценцией*.

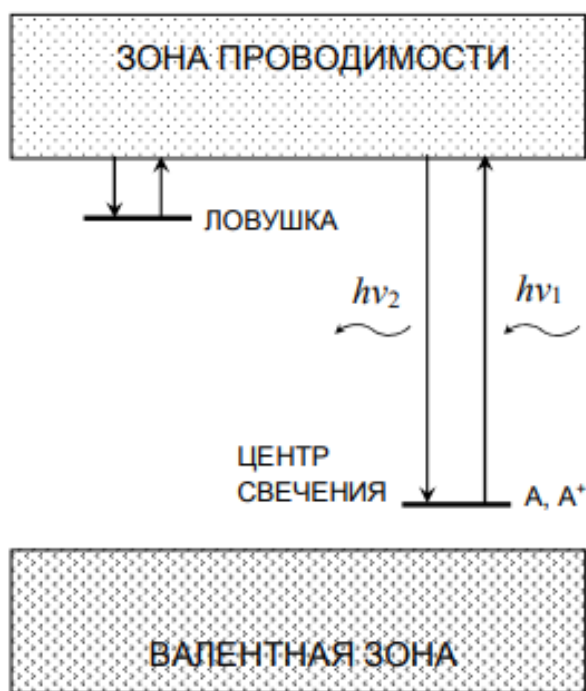


Рис. 5. Схема рекомбинационной люминесценции

Для обеспечения длительности люминесценции прибегают к созданию ещё одного типа дефектов -- ловушек электронов, или центров захвата. В них время пребывания электронов в возбуждённых состояниях достаточно велико.

В случае для электрона из зоны проводимости вероятность рекомбинации с ионизованным центром намного больше вероятности захвата ловушкой, то интенсивность люминесценции затухает со временем по экспоненциальному закону, в обратном случае -- как обратный квадрат.

Сейчас люминесцентные вещества находят широкое применение в электронике. На их основе делают разнообразные дисплеи, катодные трубки,

детекторы, датчики и диоды (<https://www.phosphor-technology.com/phosphors/>). Исследование фотохимических свойств также необходимо для развития солнечной энергетики. Неорганические люминофоры находят применение и в более бытовых аспектах, таких как светящиеся отделочные материалы и покрытие стрелок часов.

1.3. Ванадаты висмута: минералогия и кристаллохимия

1.3.1. $\text{Bi}(\text{VO}_4)$: клинобисванит, дрейерит, пухерит

BiVO_4 встречается в виде трёх полиморфных модификаций: ромбического пухерита со структурой CrUO_4 , тетрагонального дрейерита со структурой циркона и моноклинного клинобисванита со структурой YNbO_4 (Đorđević, Karanović, 2014). Во всех модификациях ванадий координирован четырьмя атомами кислорода, а висмут – восьмью.

Клинобисванит, будучи продуктом окисления других висмутовых минералов, встречается в виде мягких рыхлых покрытий, глобулярных агрегатов и редко в виде небольших сростках сетчатых пластинок до 0.1 мм, сросшихся с бисмутитом на кристаллах граната, часто ассоциирует со своим полиморфом — пухеритом. Цвет клинобисванита меняется от жёлтого до оранжевого. Минерал обладает землистым или почти стеклянным блеском, очень мягкий и с совершенной спайностью по (010), удельный вес 6.95, показатель преломления 2.63, прозрачен в очень тонких чешуйках. Этот минерал к моменту открытия уже был известен как синтетическое соединение, пока его не обнаружили в пегматитах Западной Австралии в 1972.



Рис. 6. Клинобисванит (<https://www.mindat.org/min-1067.html>)

Структура клинобисванита относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $I2/a$, $a = 5.186 \text{ \AA}$, $b = 11.708 \text{ \AA}$, $c = 5.100 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 26'$.

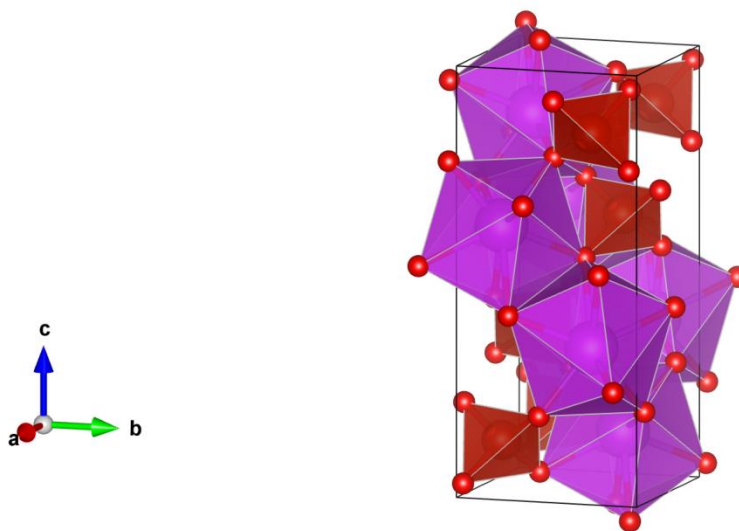


Рис. 7. Структура клинобисванита (красным - полиэдры ванадия, фиолетовым - висмута)

В контексте работы важно отметить люминесцентные свойства клинобисванита. Он не излучает как сам по себе, так и при добавлении Eu^{3+} . Люминесценция наблюдается только в тетрагональном ванадате висмута. При этом если допировать не весь объём кристалла, а лишь его поверхность, то люминесценция, наоборот, улучшается.

Тетрагональный полиморф ванадата висмута, *дрейерит*, найден только рядом с общиной Хиршхорн в районе Кайзерлаутерн на юго-западе Германии, где его можно найти в риолитовых туфах. Его пространственная

группа $I4_1/amd$, $a = 7.303 \text{ \AA}$, $c = 6.584 \text{ \AA}$ (Frost R. L. et al., 2006).

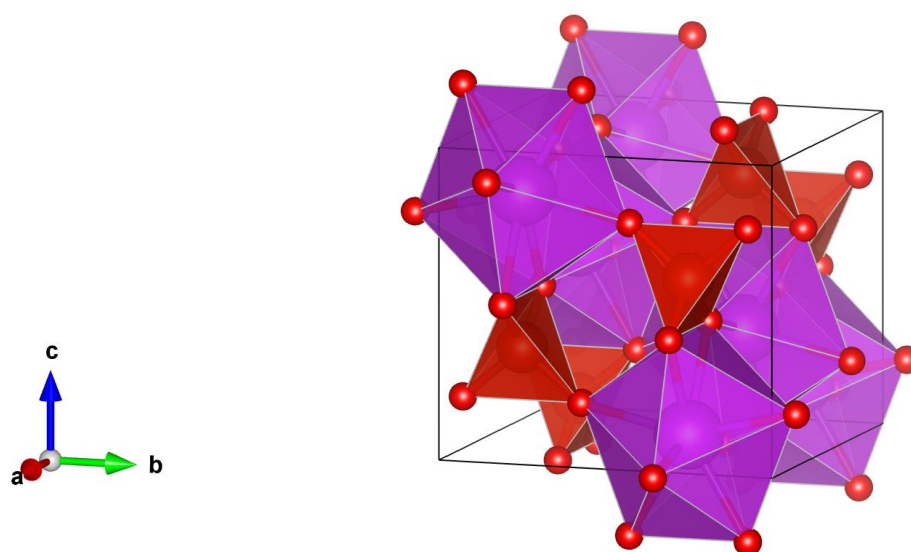


Рис. 8. Структура дрейерита (красным - полиэдры ванадия, фиолетовым - висмута)



Рис. 9. Кристалл дрейерита (<https://www.mindat.org/min-1320.html>)

Дрейерит необратимо превращается в клинобисванит при 670–770 К (Nagabhushana, Tavakoli, Navrotsky, 2015).

Пухерит, ромбический ванадат висмута, впервые описали раньше двух предыдущих, он же и самый распространённый среди них. Его обнаружили в зонах окисления отложений гидротермальных руд и гранитных пегматитах.



Рис. 10. Кристалл пухерита (<https://www.mindat.org/min-3306.html>)

Сингония пухерита ромбическая, пространственная группа $Pnca$, $a = 5.328 \text{ \AA}$, $b = 5.052 \text{ \AA}$, $c = 12.003 \text{ \AA}$. Структура представлена ванадиевыми тетраэдрами VO_4 и висмутовыми десятигранниками BiO_8 . Каждый десятигранник делит 1 ребро с тетраэдром и 2 ребра с соседними десятигранниками. Также любопытно то, что в пухерите полиэдры висмута вытягиваются вдоль оси c .

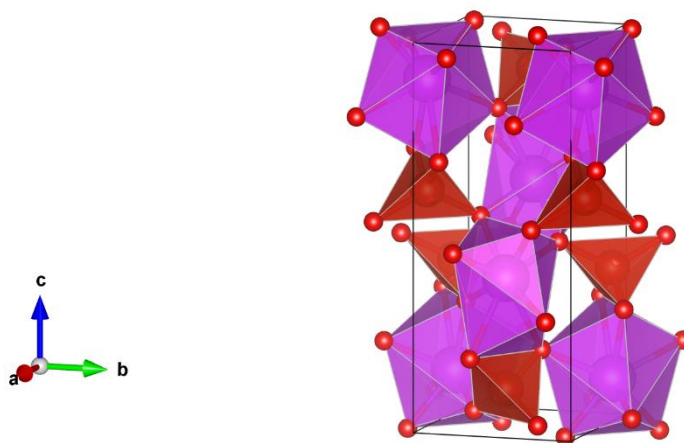


Рис. 11. Структура пухерита

1.3.2. Хехтсбергит $\text{Bi}_2(\text{VO}_4)\text{O}(\text{OH})$ и шумахерит $\text{Bi}_3(\text{VO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$

Хехтсбергит — редкий минерал, ванадиевый аналог ателестита $\text{Bi}_2\text{O}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$. Впервые его обнаружили в карьере Хехтсберг в Германии, где он находился в ассоциации с хризоколлой, бисмутитом, бейеритом, намибитом, микситом и эвлитином в небольших полостях в гнейсах (Uehara,

Shirose, 2013).

Выделения хехтсбергита представляют собой тонкозернистые жёлтые корки или агрегаты идиоморфных кристаллов. Каждый кристалл в размере от 10 до 50 мкм.



Рис. 12. Кристаллы хехтсбергита (<https://www.mindat.org/min-6986.html>)

Структура хехтсбергита относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 6.971 \text{ \AA}$, $b = 7.535 \text{ \AA}$, $c = 10.881 \text{ \AA}$, $\beta = 107$. Избыток кислорода в структуре делает неподелённую висмута стереоактивной, расталкивая связи Bi-O и позволяя выделить треугольники BiO_3 .

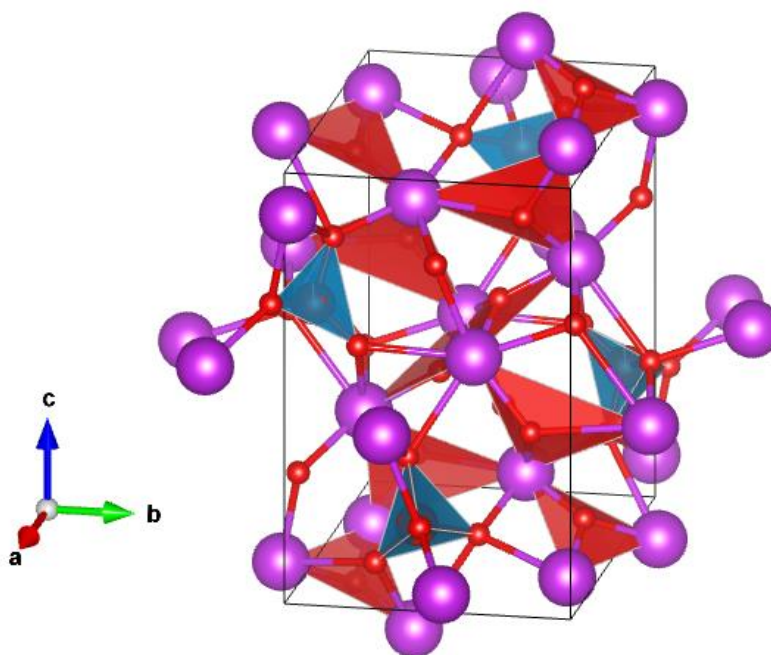


Рис. 13. Структура хехтсбергита (красные треугольники BiO_3 и синие тетраэдры VO_4)

Шумахерит встречается в ассоциации с пухеритом в корках на образцах кварцсодержащих жил из Шнееберга в Саксонии. Минерал относится к группе прайзингерита — его мышьяковистой разновидности — вместе с птижанитом — его фосфористой разновидностью. Он образует мелкие триклинные кристаллы, часто таблитчатые параллельно (010). Спайность отсутствует, излом раковистый, твердость около 3, плотность 6.9 г/см³, цвет желтый, блеск более или менее алмазный (Walenta, Dunn, Hentschel, 1983).



Рис. 14. Кристаллы шумахерита (<https://www.mindat.org/min-3591.html>)

Размеры элементарной ячейки: $a = 10.05 \text{ \AA}$, $b = 7.46 \text{ \AA}$, $c = 6.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 87.7$, $\beta = 115.3$, $\gamma = 111.5$, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Группировки из 2 треугольников и 2 тетраэдров висмута образуют цепочки вдоль направления b .

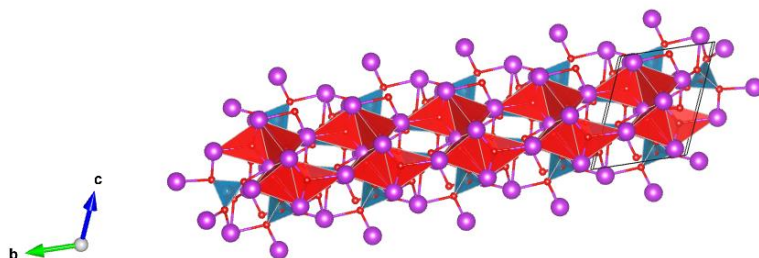


Рис. 15. Структура шумахерита (ячейка удвоена в направлении b , вид перпендикулярно оси a)

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Гидротермальный синтез

Для многих соединений растворимость при температурах меньше 100 °С, когда давление пара над раствором заметно меньше атмосферного, не велика, и чтобы её увеличить, повышают температуру раствора. Разнообразные способы кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при высоких давлениях пара (раствора) объединяют общим термином «гидротермальный синтез» кристаллов. Для него характерно наличие водной среды, температуры выше 100 °С и давления выше атмосферного (Чернов, Гиваргизов, Багдасаров, 1980).

Помимо температуры и давления используются минерализатор – соединение, используемое для увеличения растворимости труднорастворимого компонента. Вместе эти факторы создают условия позволяют перевести кристаллизуемое вещество в растворимое состояние, обеспечить необходимое пересыщение раствора и кристаллизацию исследуемого соединения. Варьируя эти параметры, можно управлять величиной пересыщения вещества. Гидротермальный синтез позволяет выращивать кристаллы, которые нельзя выращивать другими способами из-за того, что они могут претерпевать полиморфные переходы до плавления или плавиться инконгруэнтно.

Для получения исследуемого вещества было получено 2 грамма стехиометричной смеси оксида ванадия, ванадата натрия и минерализатора, по аналогии с (Colmont M. et al., 2020). В качестве минерализатора выступает карбонат калия. В рамках эксперимента могли варьироваться температурный режим и количество растворителя (Таблица 1).

Исследуемое вещество получалось в автоклаве, помещённом в печь. Автоклав выдерживался в печи при температуре 240 °С в течение 5 суток, затем медленно охлаждался до 120 или 150 °С и остывал вместе с печью. После содержимое промывали водой и высушивали на воздухе. Искомое

вещество предположительно было представлено бесцветными игольчатыми кристаллами с длиной около 0.7 мм.

Таблица 1. Данные экспериментов по гидротермальному синтезу: состав, соотношения реагентов, режимы, описание фаз

№ эксперимента	Кол-во воды, мл	Скорость охлаждения, °С/ч	Описание полученных фаз
II-II	3	2	Пластинчатые бесцветные кристаллы: $a = 3.55(12)$, $b = 3.75(12)$, $c = 4.59(14)$, $V = 59(3)$, $\alpha = 78(3)$, $\beta = 84(3)$, $\gamma = 82(3)$ (по данным РСА), Игольчатые кристаллы, бесцветные $a = 11.80(6)$, $b = 5.391(12)$, $c = 12.57(3)$, $V = 760(4)$, $\beta = 108.1(3)$ (по данным РСА) $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}?$
II-X	2	2	
I2-XIII	6	5	Игольчатые бесцветные кристаллы $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ <0.7 мм (основная) + $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ (по данным РФА)
I2-II	4	5	Игольчатые бесцветные кристаллы $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ <0.7 мм (основная) + $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ (по данным РФА)
Состав смеси	В молях 3.5:2:1.5 Bi_2O_3 - 1.57 г, NaVO_3 - 0.23 г, K_2CO_3 - 0.20 г		

2.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ основан на получении данных о химическом составе пробы на основании порошковой рентгеновской дифракции. Основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I) соответствующих линий на рентгенограмме. Теоретическим обоснованием РФА является условие Брегга — Вульфа.

Дифракция рентгеновского излучения – рассеяние рентгеновского излучения веществом без изменения его длины волны. Осуществляется при прохождении рентгеновского излучения через кристаллы, которые играют роль трехмерной дифракционной решеткой, так как расстояния между рассеивающими центрами – атомами в узлах кристаллической решетки – одного порядка с рентгеновским излучением (1Å). Отражение наблюдается лишь в тех направлениях, для которых разность хода волн, отраженных от двух соседних плоскостей, равно целому числу длин волн рентгеновского излучения. Это выражается уравнением Вульфа-Брэгга: $2d\sin\theta = n\lambda$ ($n=1,2,3\dots$).

Дифрактограммы были получены на дифрактометре АДП. Перед началом исследования вещество было растерто в порошок при помощи ступки. Для нанесения порошка на покровное стекло кюветы он был разбавлен в небольшом количестве ацетона. Порошок равномерно наносили

тонким слоем. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программы «Match! 3», их сопоставление осуществлялось с порошковой базой данных ICDD.

2.3. Рентгеноструктурный анализ

Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получен для монокристалла, отобранного под оптическим микроскопом, на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Quest с детектором Photon III (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71073$) при температуре 293 К. Зарегистрированные интенсивности отражений были скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Эмпирическая поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристаллов.

Все расчеты проводились в рамках программного комплекса Wingx 32 (Farrugia L.J., 1999). Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении колебаний для всех атомов с использованием программы SHELX (Sheldrick G.M., 2015). Дифракционная картина обрабатывалась программой CrysAlisPro. Полученные данные сравнивались с базой данных ICSD.

При монокристалльной дифрактометрии определяются координаты атомов в элементарной ячейке с помощью индивидуальной регистрации отражений от каждой системы атомных плоскостей. Съёмка кристалла разделена на 3 этапа (Пущаровский, 2000):

- 1) определение ориентации осей элементарной ячейки по отношению к координатной системе дифрактометра;
- 2) определение параметров элементарной ячейки;
- 3) определение интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов.

Глава 3. Результаты экспериментов

При уточнении было обнаружено расщепление позиций Bi6 и Bi7 на две подпозиции. Уточнение пар расщепленных позиций Bi6, Bi61 и Bi7, Bi71 проводилось при наложении ограничений на их тепловые параметры с помощью функции EADP при суммарной заселенности равной 1. Уточненная заселенность расщепленных позиций висмута составила 0.549(8) и 0.451(8), 0.467(8) и 0.533(8) для Bi6 и Bi61, Bi7 и Bi71, соответственно. Исходя из уточнения химическая формула соединения записывается как $Bi_7O_8(VO_4)_2$. Формула не является электронейтральной. Было сделано предположение о наличии атомов водорода. На основе рентгеновских данных локализовать атомы водорода было затруднительно, на фоне тяжелых атомов висмута. Исходя из расчета баланса валентных усилий (таблица 2), который производился по формуле Брауна (Brown, 1985) со значением коэффициента $b = 0.37$, атомы кислорода O15 и O11 могут образовывать гидроксильные группы. Ранее был изучен изоструктурный нашему ванадату арсенат, для которого было установлено протонирование атома кислорода, входящего в окружение висмутового полиэдра. Нами был получен ИК спектр синтезированного ванадата висмута, который свидетельствует о наличии OH групп в его составе. На этом основании формула соединения записывается, как $Bi_7(VO_4)_2O_7OH$.

Таблица 2 – Результаты расчета баланса валентных усилий для $Bi_7(VO_4)_2O_7OH$

Атом	Bi1	Bi2	Bi3	Bi4	Bi5	Bi6 *f=0.549	Bi61 f=0.451	Bi7 f=0.537	Bi71 f=0.463	V1	V2	Σ
O1			0.613	0.432		0.490	0.248	0.369	0.198			2.35
O2					0.944	0.542	0.305	0.294				2.085
O3	0.699				0.180						1.116	1.995
O4				0.226					0.153		1.253	1.632
O5					0.576					1.176		1.752
O6			0.581	0.693		0.165	0.313	0.229	0.374			2.355

O7	0.285									1.322		1.607
O8		0.859 0.332	0.566	0.744								2.501
O9		0.177				0.109	0.817			1.222		2.325
O10		0.839 0.314	0.632	0.619								2.404
O11				0.269							1.267	1.536
O12	0.661									1.242		1.903
O13	0.390										1.387	1.777
O14	1.117	0.608										1.720
O15			0.291		0.896	0.238						1.425
O16					0.674		0.185	0.789	0.222			1.87
Σ	3.152	3.129	2.683	2.983	3.27	1.544	1.868	1.681	0.947	4.962	5.023	

*f – фактор заселенности для расщепленных позиций

Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения кристаллической структуры $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ приведены в таблице 3.

В таблице 4 приведены рассчитанные по уточненным координатам значения межатомных расстояний кристаллической структуры $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$.

Таблица 3 – Основные кристаллографические характеристики $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$

Химическая формула	$\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$
M_r	910.87
Сингония, группа	Моноклинная, $P2_1/n$
Температура (К)	293
a, b, c (Å)	11.7049 (8), 5.3806 (3), 24.1427 (14)
β (°)	99.154 (2)
V (Å ³)	1501.13 (16)
Z	2
Тип излучения	Mo $K\alpha$
μ (мм ⁻¹)	20.75
Размер кристалла, мм	0.25x0.05x0.04
Сбор данных	
Диффрактометр	Bruker D8 Quest
Коррекция поглощения	Multi-scan

	SADABS 2016/2: Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick G.M. & Stalke D., J. Appl. Cryst. 48 (2015) 3-10
T_{\min}, T_{\max}	0.001, 0.015
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов	12573, 3430, 2778
R_{int}	0.054
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.649
Уточнение	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.053, 0.151, 1.03
Число рефлексов	3430
Число параметров	247
$\Delta)_{\text{max}}, \Delta)_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	3.92, -2.35

Таблица 4 – Межатомные расстояния для $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$

Расстояние	значение	среднее	Расстояние	значение	среднее
Bi1—O11	2.055 (15)	2.305	Bi6—O8	2.125 (15)	2.389
Bi1—O13 ⁱ	2.227 (14)		Bi6—O9	2.171 (14)	
Bi1—O6	2.245 (13)		Bi6—O2	2.477 (18)	
Bi1—O15 ⁱⁱ	2.440 (15)		Bi6—O12 ^{viii}	2.48 (3)	
Bi1—O3 ⁱⁱⁱ	2.560 (13)		Bi6—O7	2.693 (15)	
Bi2—O4	2.150 (12)	2.391	Bi61—O2	2.160 (18)	2.383
Bi2—O1	2.160 (13)		Bi61—O8	2.29 (2)	
Bi2—O11 ^{iv}	2.276 (14)		Bi61—O16 ^v	2.34 (3)	
Bi2—O4 ^{iv}	2.505 (14)		Bi61—O9	2.38 (2)	
Bi2—O1 ^{iv}	2.520 (12)		Bi61—O7	2.745 (17)	
Bi2—O7 ^{iv}	2.736 (14)	2.335	Bi7—O2 ⁱⁱⁱ	2.176 (13)	2.404
Bi3—O1 ^{iv}	2.263 (13)		Bi7—O16	2.37 (2)	
Bi3—O9 ^v	2.271 (13)		Bi7—O9	2.407 (14)	
Bi3—O2	2.293 (13)		Bi7—O10 ^{ix}	2.505 (19)	
Bi3—O4	2.302 (14)		Bi7—O5 ⁱⁱⁱ	2.564 (15)	
Bi3—O12 ^{vi}	2.548 (16)	2.390	Bi71—O16	1.95 (2)	2.342
Bi4—O4	2.203 (14)		Bi71—O9	2.234 (14)	
Bi4—O2	2.230 (13)		Bi71—O8	2.309 (15)	
Bi4—O1 ⁱ	2.273 (13)		Bi71—O2 ⁱⁱⁱ	2.414 (13)	
Bi4—O9	2.406 (13)		V1—O3	1.701 (13)	
Bi4—O5	2.585 (14)	V1—O6	1.723 (14)		
Bi4—O10 ^{vii}	2.643 (16)	V1—O7	1.727 (14)		
Bi5—O8	2.116 (15)	2.323	V1—O14	1.742 (14)	1.722
Bi5—O12	2.134 (18)		V2—O15	1.685 (15)	
Bi5—O14 ^{viii}	2.299 (15)		V2—O5	1.717 (13)	
Bi5—O16 ^v	2.341 (18)		V2—O10	1.723 (16)	
Bi5—O13 ^{vii}	2.725 (13)		V2—O13	1.761 (14)	

Операции симметрии: (i) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, y-3/2, -z+1/2$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ix) $-x+1/2, y-3/2, -z+1/2$.

Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ содержит 9 атомов висмута с учетом расщепленных позиций (7 без учета), 2 атома ванадия и 16 атомов кислорода. Атомы висмута имеют сильно искаженные полиэдры, BiO_n с КЧ 5 и 6. С учетом баланса валентных усилий Bi_1 , Bi_3 , Bi_5 , Bi_6 , Bi_7 располагаются в пятивершинниках, Bi_2 и Bi_4 в шестивершинниках. Расстояния Bi-O варьируют от 2.055(15) до 2.736 (14) Å со средними значениями ~ 2.3 -2.4 Å (Табл. 4). В рамках анионцентрированной кристаллохимии, структурной особенностью $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ являются ленты шириной в четыре тетраэдра из связанных ребрами OBi_4 (рис. 16), бесконечно протяжённые в направлении b и параллельные (102) (рис.17). Сами тетраэдры сильно искажены: длины связей O-Bi варьируют от 2.150 до 2.505 Å и в среднем длины не превышают 2.290 Å. Ленты между собой соединены по вершинам треугольниками OBi_3 и инкрустированы квадратными пирамидами OBi_5 . В треугольниках длины связей составляют 2.341, 2.34 и 2.37 Å, что в среднем даёт 2.32 Å. Тетрагональные пирамиды сильно искажены: связи O-Bi в них варьируют от 2.063 до 3.514 Å и в среднем составляют 2.725 Å. В межслоевом пространстве располагаются тетраэдры VO_4 (рис. 17). VO_4 -тетраэдры слегка искажены из-за того, что некоторые атомы кислорода также координируют висмут: длины связей меняются от 1.695 Å до 1.773 Å, а средняя длина связи равна 1.731 Å, что стандартно для подобных полиэдров и является промежуточным значением между арсенатами и фосфатами.

Изученный оксованадат висмута изоструктурен арсенату, синтезированному также методом гидротермального синтеза при температуре 700 °С и давлении 200 бар (Colmont et al.; 2020). Параметры и объем элементарной ячейки $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ закономерно меньше соответствующих значений для арсената в силу меньшего размера фосфатного тетраэдра, по сравнению с арсенатным (табл. 5).

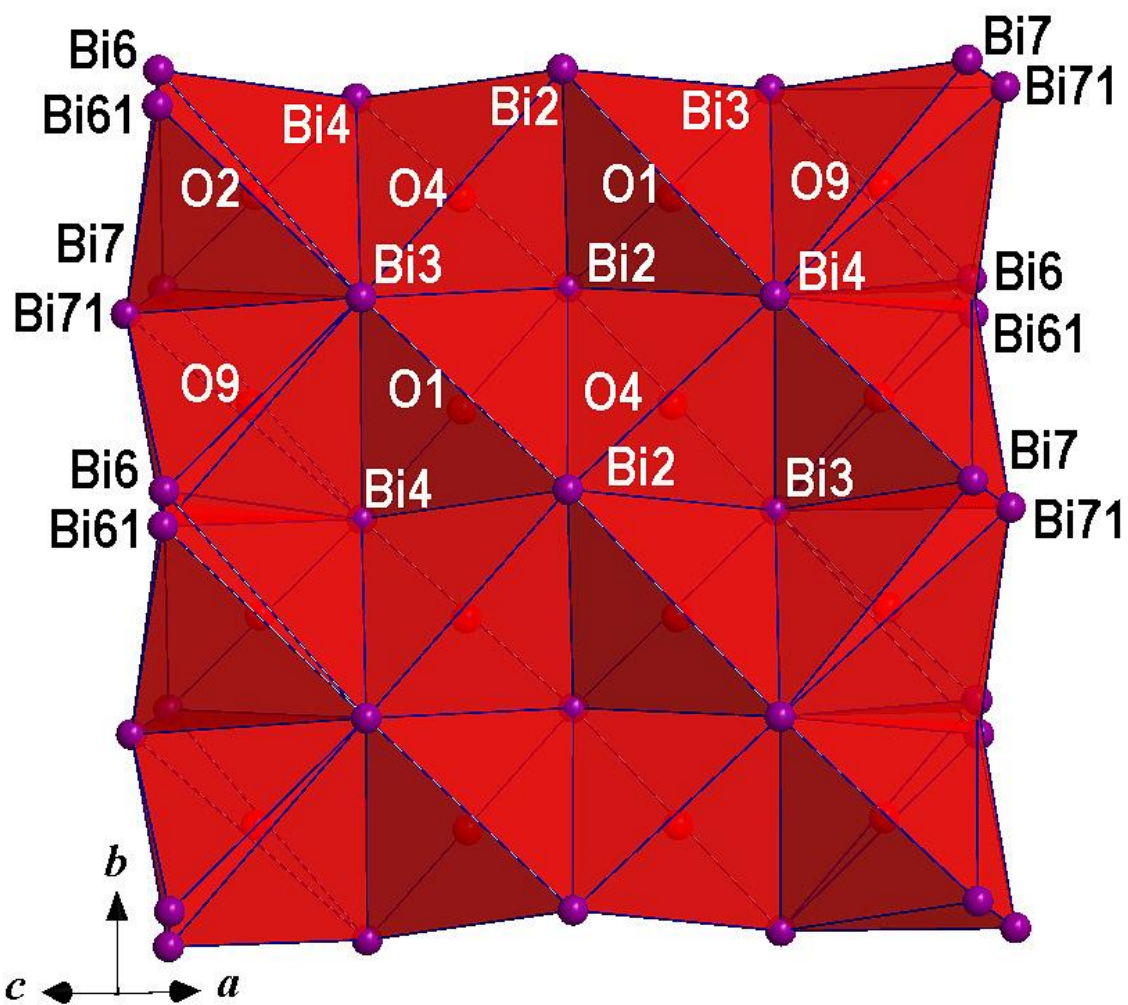


Рис. 16. Фрагмент ленты из связанных ребрами OBi_4 тетраэдров в кристаллической структуре $Bi_7(VO_4)_2O_7OH$

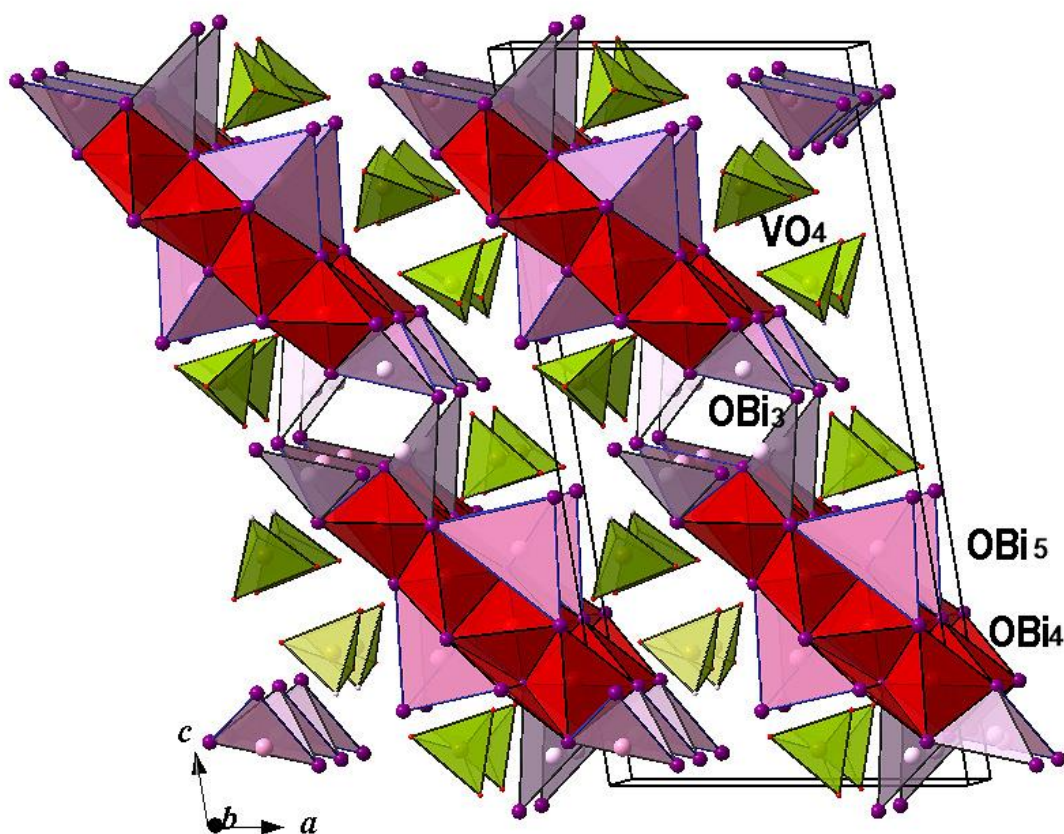


Рис. 17. Кристаллическая структура $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$, красным цветом показаны тетраэдры OBi_4 , розовым – пирамиды OBi_5 , зелёным – тетраэдры VO_4 .

Таблица 5. Кристаллографические характеристики изоструктурных фаз, пр. гр. $P2_1/n$, $Z=2$

Соединение	Параметры a, b, c (Å)	β	$V, \text{Å}^3$
$\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$	11.7049 (8), 5.3806 (3), 24.1427 (14)	99.154(2)	1501.13 (16)
$\text{Bi}_7(\text{AsO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$	11.7264(14), 5.4063(7), 24.2131(30)	98.66(1)	1517.1

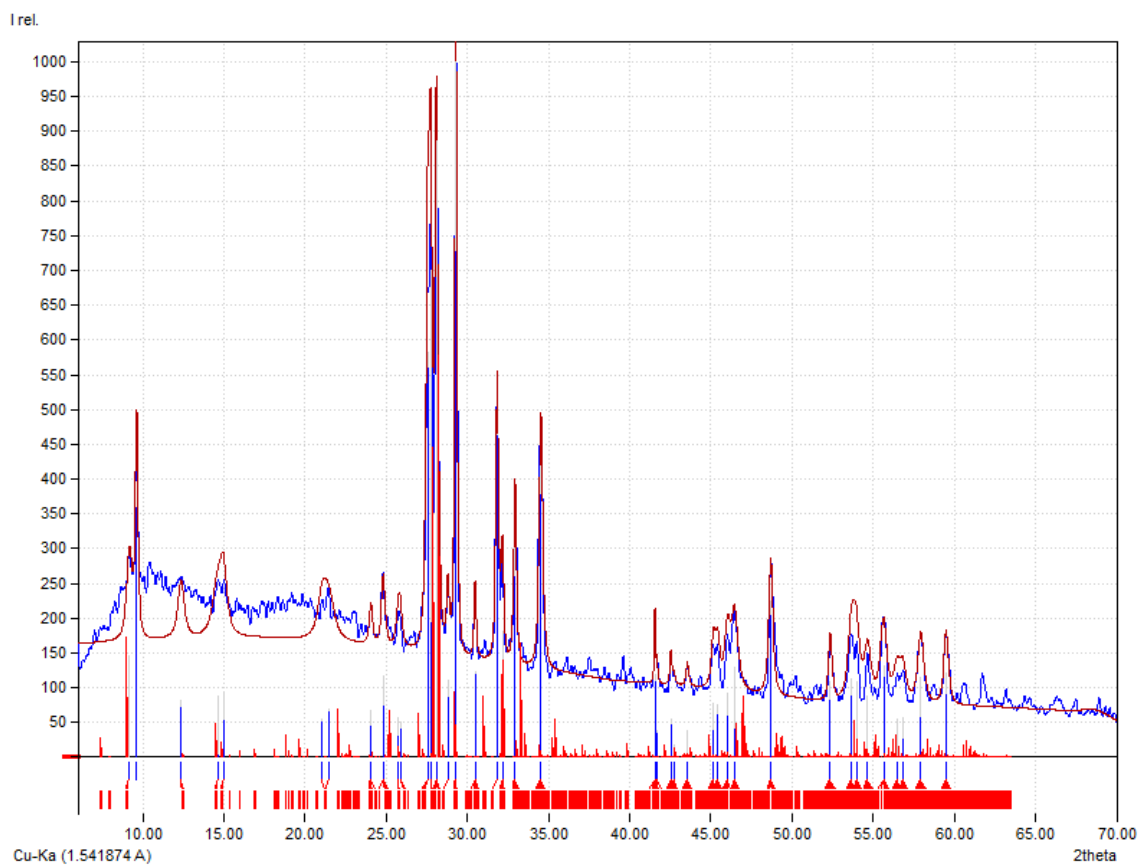
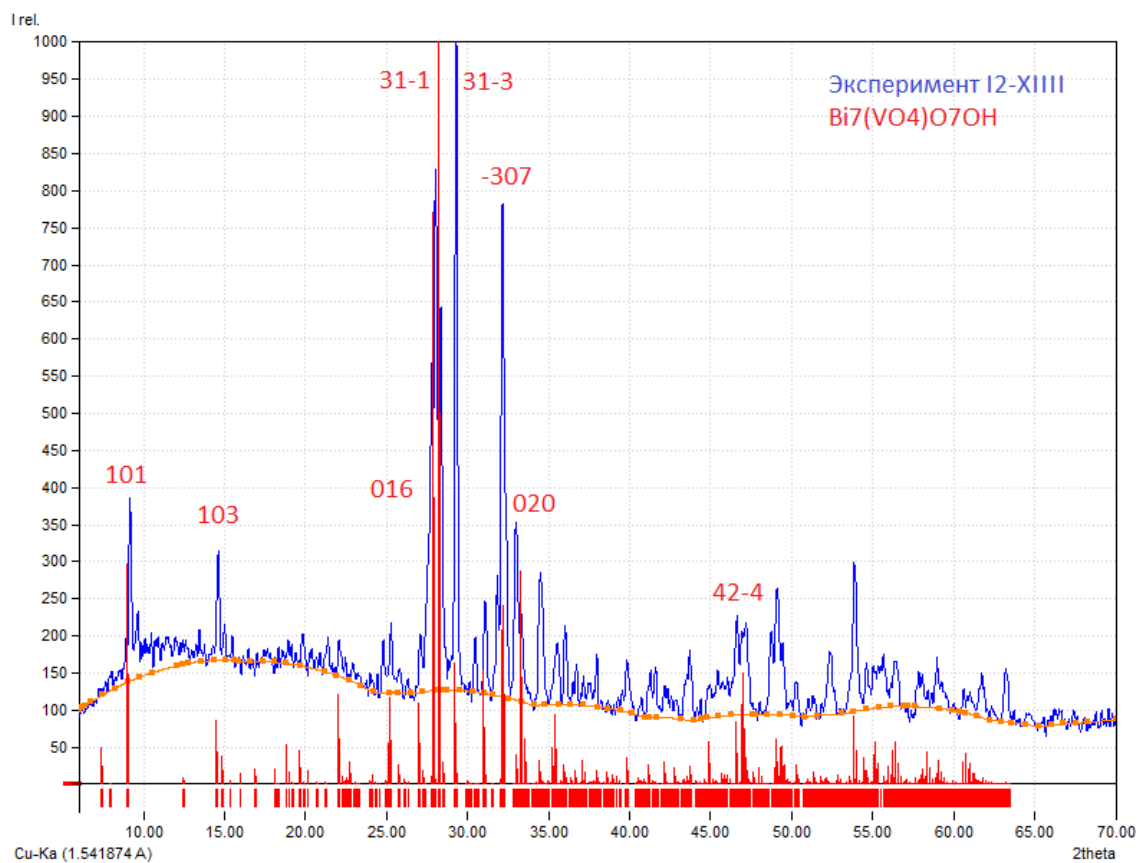


Рис. 17. Порошковые дифрактограммы экспериментов а) I2-XIII и б) I2-II

На дифрактограммах (рис. 17, а) видно, что теоретическая и экспериментальная дифрактограммы имеют хорошее соответствие. Наблюдается небольшое перераспределение интенсивностей пиков, что может быть связано с текстурированием образца. Наблюдается не проиндицированный пик на 31° по 2θ с интенсивностью около 7%. Этот пик соответствует максимальному пику для $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, синтетического висмутита.

С образца из опыта I2-XIII был получен ИК спектр. Порошок перетирался с KBr. Из полученной смеси изготавливалась таблетка, которая анализировалась на ИК Фурье-спектрометре Optosky Photonics Inc. ATR 8900 plus.

В ИК спектре $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ наблюдается три области поглощения (Рис.18):

1) Широкая полоса слабого поглощения в области $3450\text{-}3650\text{ см}^{-1}$ с максимумом 3504 см^{-1} может соответствовать валентным колебаниям O-H связей. Подобные волновые числа характерны для слабых водородных связей (Libowitzky, 1999).

2) слабая полоса слабого поглощения 1656 см^{-1} с максимумом $\sim 1418\text{ см}^{-1}$ характерна для деформационных колебаний молекул воды (Chukanov, 2016, Dorđević 2008, Buska, 2002)

3) область сильного поглощения $870\text{ – }400\text{ см}^{-1}$ характеризующаяся наличием острых максимумов колебаний VO_4 групп и Bi-O-Bi связей. Интенсивная полоса 866 см^{-1} относится к валентным симметричным колебаниям тетраэдров VO_4 (ν_1), а примыкающая к ней группа также интенсивных полос 781 и 706 см^{-1} - к валентным антисимметричным колебаниям тетраэдрических групп (ν_3). Валентные колебания (ν_4) имеют три компоненты, согласно (Frost et al., 2011). Они наблюдаются для $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ при 507 , 470 и 441 см^{-1} . Полоса 423 см^{-1} относится к деформационным антисимметричным колебаниям VO_4 групп.

Пики при 569, 525, 517, 494, 483 и 459, 432, 415, 403 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям Vi-O-Vi и Vi-O связей для ViO_n полиэдров (R.S. Kundu et al., 2014).

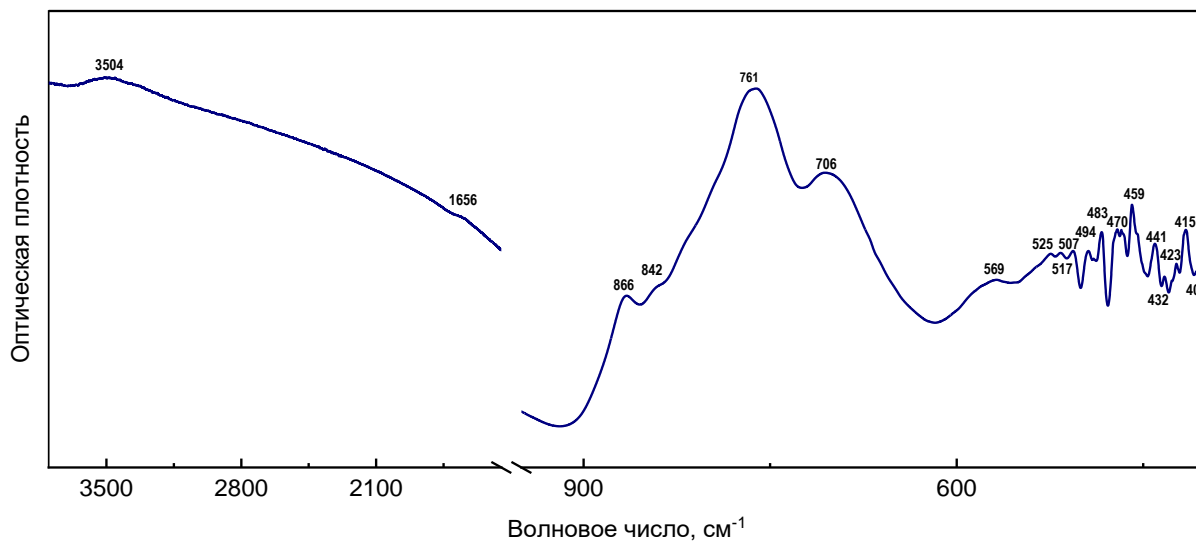


Рис. 18. ИК спектр $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$.

Выводы

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура нового ванадата висмута $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$. Показана его изоструктурность с полученным ранее арсенатом висмута. Установлено закономерное уменьшение параметров элементарной ячейки $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ по сравнению с арсенатом, что связано с меньшим размером ванадатных группировок.

Проведена серия экспериментов по синтезу $\text{Bi}_7(\text{VO}_4)_2\text{O}_7\text{OH}$ гидротермальным методом при 240°C с различными скоростями охлаждения и объёмами растворителя. Искомая фаза кристаллизуется при заполнении автоклава водой около 50%.

Согласно предварительным исследованиям, полученные образцы проявляют красно-оранжевую люминесценцию в УФ лучах (365 см^{-1}), что планируется подтвердить дальнейшими исследованиями.

Список литературы

Кривовичев С. В., Филатов С. К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2001. – 200 с.

Кривовичев С. В., Филатов С. К., Семенова Т. Ф. Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров [OM₄] в кристаллических структурах неорганических соединений // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 155-167.

Ландсберг Г. С. Оптика. Учебное пособие. – Физматлит, 2010.

Леванов А. В., Исайкина О. Я. Практикум по физической химии. Кинетика затухания люминесценции кристаллофосфоров. – Москва - Баку, 2021. 21 с.

Современная кристаллография (в четырёх томах). Том 3. Образование кристаллов. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. М. Наука, 1980.

Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. – М. ЗАО «Геоинформмарк», 2000 – 292 с.

Colmont M. et al. Original Oxo-Centered Frameworks in Bi₃(VO₄)O₃ and Bi_{3.5}(AsO₄)(OH)_{0.5}O_{3.5} by Supercritical Steam //Inorganic Chemistry. – 2020. – Т. 59. – №. 14. – С. 9486-9490.

Dorđević T., Karanović L. A new anion-deficient fluorite-related superstructure of Bi₂₈V₈O₆₂ //Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – Т. 220. – С. 259-269.

E. Libowitzky, *Monatshefte Chem.* **1999**, 130, 1047.

Frost R. L. et al. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄) 3-bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite //Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering. – 2006. – Т. 37. – №. 7. – С. 722-732.

Frost, R. L.; Palmer, S. J.; Čejka, J.; Sejkora, J.; Plaštil, J.; Bahfenne, S.; Keefe, E. C. A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds - model case: mineral phases veš ignieí te [BaCu₃(VO₄)₂(OH)₂] and volborthite [Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O]. *J. Raman Spectrosc.* 2011, 42, 1701–1710.

Griffith, W.P., Wickins, T.D., 1966. Raman Studies on Species in Aqueous Solutions. Part I. The Vanadates. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* 0, 1087–1090. <https://doi.org/10.1039/J19660001087>

Nagabhushana G. P., Tavakoli A. H., Navrotsky A. Energetics of bismuth vanadate // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2015. – T. 225. – C. 187-192.

Uehara S., Shirose Y. Namibite and hechtsbergite from the Nagatare mine, Fukuoka Prefecture, Japan // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences.* – 2013. – T. 108. – №. 2. – C. 105-110.

Walenta, K., Dunn, P.J., Hentschel, G. et al. Schumacherit, ein neues Wismutmineral von Schneeberg in Sachsen. *TMPM Tschermaks Petr. Mitt.* 31, 165–173 (1983).