



Фазообразование в тройных системах оксидов натрия, редкоземельного металла (скандия, индия, иттербия) и бора

А.К. Субанаков***✉, Е.В. Ковтунец*, А.Н. Соболев**, А.С. Танхаева***

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

**Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация

***АО «Хиагда», Багдарин, Российская Федерация

Аннотация. Целью проведенного исследования являлось изучение фазовых равновесий в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$). Взаимодействия в системах изучались методом твердофазных реакций. Впервые изучено фазообразование в тройных системах оксидов натрия, редкоземельного металла (скандия, индия, иттербия) и бора в субсолидусной области в интервале температур 700–750 °С. Построены предварительные триангуляции изученных систем. Изотермические сечения систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$) при 750 °С представлены восемью, тринадцатью и одиннадцатью треугольниками сосуществующих фаз соответственно. В ходе работы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ нами подтверждено образование трех известных двойных боратов натрия-скандия следующих составов: $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$, NaScB_2O_5 . Установлено образование двойного бората натрия-скандия ориентировочного состава $\text{Na}_3\text{ScB}_8\text{O}_{15}$, которое проиндицировалось в моноклинной сингонии (ориентировочная пространственная группа симметрии Cc). Уточнение параметров элементарной ячейки проведено методом Ле-Бейля: $a = 12,625(6)$, $b = 7,725(2)$, $c = 10,409(3)$, $\beta = 53,19(2)^\circ$. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ содержит три новых двойных бората: составов $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$ и состава, близкого к стехиометрическому соотношению $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Впервые экспериментально показано образование соединений: $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$ изоструктурного $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$ и $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ изоформульного, но не изоструктурного $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$. Тройная оксидная система с индием оказалась эвтектичной, то есть без образования двойных боратов натрия-индия.

Ключевые слова: тройные оксидные системы, двойные бораты натрия и редкоземельных металлов, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ, автоиндицирование

Благодарности. Исследования выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования исследовательского оборудования Байкальского института природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ, Россия).

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00451).

Для цитирования: Субанаков А.К., Ковтунец Е.В., Соболев А.Н., Танхаева А.С. Фазообразование в тройных системах оксидов натрия, редкоземельного металла (скандия, индия, иттербия) и бора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 2. С. 158–166. DOI: 10.21285/achb.974. EDN: GKTMGL.

Phase formation in ternary systems of sodium, rare-earth (scandium, indium, and ytterbium), and boron oxides

Alexey K. Subanakov^{*,**,*✉}, Evgeniy V. Kovtunets^{*},
Andrey N. Sobolev^{**}, Altana S. Tankhaeva^{***}

^{*}Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ulan-Ude, Russian Federation

^{**}Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

^{***}AO Khiagda, Bagdarin, Russian Federation

Abstract. The study was aimed at examining phase equilibria in $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ systems ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$). Interactions in these systems were analyzed using the solid-state reaction method. Phase formation in the ternary systems of sodium, rare-earth (scandium, indium, and ytterbium), and boron oxides was studied for the first time in the subsolidus region within the temperature range of 700–750°C. Preliminary triangulation of the analyzed systems was conducted. At 750°C, the isothermal cross sections of $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$) systems are represented by eight, thirteen, and eleven triangles of coexisting phases, respectively. The study confirmed the formation of three known double sodium-scandium borates in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system: $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$, and NaScB_2O_5 . Also, a double sodium-scandium borate of approximate composition $\text{Na}_3\text{ScB}_8\text{O}_{15}$ was found to form, which was indexed as monoclinic (approximate space symmetry group Cc). The unit cell parameters were refined using the Le Bail method: $a = 12.625(6)$; $b = 7.725(2)$; $c = 10.409(3)$, $\beta = 53.19(2)^\circ$. The $\text{Na}_2\text{O}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system contains three new double borates: $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$, and borate with a composition close to the stoichiometric ratio $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. The formation of the following compounds was first experimentally shown: $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$ isostructural to $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$ and isoformula $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$, which is not isostructural to $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$. The triple oxide system with indium was found to be eutectic, i.e., without the formation of double sodium-indium borates.

Keywords: ternary oxide systems, double borates of sodium and rare-earth elements, solid-phase synthesis, X-ray diffraction analysis, auto-indexing

Acknowledgment. The research was carried out using the resources of the Research Equipment Sharing Center of Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Ulan-Ude, Russian Federation).

Funding. The Russian Science Foundation financially supported the work (grant no. 23-23-00451).

For citation: Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Sobolev A.N., Tankhaeva A.S. Phase formation in ternary systems of sodium, rare-earth (scandium, indium, and ytterbium), and boron oxides. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(2):158-166. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.974. EDN: GKTMGL.

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технологический прогресс задает новые требования к материалам, обладающим функциональными свойствами. В связи с этим постоянно ведется работа по модификации известных и поиску новых функциональных материалов. Среди них особое место занимают материалы на основе сложноокисидных соединений, которые, благодаря стабильности, структурному разнообразию и высокой степени изученности, широко используются в наукоемких отраслях современного производства.

Бораты представляют собой перспективные объекты исследований в области фотоники и ионики твердого тела [1–6] благодаря ряду преимуществ, таких как: 1) структурное разнообразие, обусловленное возможностью полимеризации и поликонденсации боратных

группировок (BO_3^{3-} и BO_4^{4-}); 2) высокая область прозрачности, позволяющая эффективно использовать их в оптических приложениях; 3) невысокие температуры синтеза, что упрощает и удешевляет процесс получения материалов; 4) относительно дешевые исходные вещества, которые доступны для широкого круга исследователей. Двойные бораты натрия и редкоземельных элементов представляют как научный, так и практический интерес в качестве люминофоров, нелинейно-оптических и двулучепреломляющих материалов и твердых электролитов. Согласно проведенному литературному обзору, выявлены следующие семейства двойных боратов: $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}$) [7–11], NaScB_2O_5 [12], $\text{Na}_3\text{GaB}_4\text{O}_9$ [13], $\text{Na}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Sc}$) [8, 14, 15], $\text{Na}_2\text{R}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Ga}, \text{Al}$) [16–22], $\text{Na}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$ [23], $\text{Na}_3\text{R}_9\text{B}_8\text{O}_{27}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}$) [24–26], $\text{Na}_3\text{RB}_8\text{O}_{15}$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Al}$) [27–29]

(табл. 1.). В связи с открытием плеяды нелинейно-оптических боратов наибольший интерес представляют нецентросимметричные соединения: $\text{Na}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_3$, $\text{Na}_3\text{R}_9\text{B}_8\text{O}_{27}$ и недавно открытый двойной борат $\text{Na}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$, в то время как центросимметричные фазы исследуются в качестве люминофоров. В последние годы установлено образование соединений $\text{Na}_3\text{RB}_8\text{O}_{15}$ [27–29] со сложной боратной группировкой B_8O_{15} ($5\Delta 3\text{T}; <2\Delta\text{T}> - <\Delta 2\text{T}> <2\Delta\text{T}>$) и особыми свойствами [23]. В связи с несистемным подходом при изучении фазообразований в указанных системах целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий в тройных оксидных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами служили Na_2CO_3 (ч.д.а.), Sc_2O_3 (х.ч.), In_2O_3 (х.ч.), Yb_2O_3 (х.ч.), H_3BO_3 (ч.д.а.). Реакционные смеси определенного стехиометрического соотношения (табл. 2) взвешивались и отжигались в муфеле в температурном интервале от 500 до 550 °C. Взаимодействия в системах исследовались до образования жидкой фазы, то есть в субсолидусной области. Общая продолжительность отжига составляла 200–240 ч. Первоначальным шагом при изучении данных систем являлся твердофазный синтез и рентгенофазовый анализ составов соединений из табл. 1. Далее для уточнения триангуляции системы и/или локализации составов новых соединений «набирались» дополнительные реак-

ционные смеси. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучением, детектор VANTEC) (Bruker AXS, Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) зафиксировано образование NaRO_2 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) [30, 31]. Кристаллографические характеристики NaRO_2 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) представлены в источниках [30, 31]. В системах $\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) зафиксировано образование RBO_2 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) [32, 33].

Данные по двойной оксидной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ представлены в работе Ф.Я. Галахова¹: Na_3BO_3 , $\text{Na}_{10}\text{B}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_6\text{B}_4\text{O}_9$, NaBO_2 , $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$, NaB_3O_5 , $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, NaB_5O_8 , $\text{NaB}_9\text{O}_{14}$.

В области, богатой оксидом натрия (более 50 мол.% Na_2O), системы становятся неравновесными в силу неполного разложения карбоната до оксида. Поэтому область тройной оксидной системы была ограничена $\text{R}_2\text{O}_3-\text{NaRO}_2-\text{NaBO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$.

Составы реакционных смесей изучаемых систем, условия синтеза и их фазовый состав представлены в табл. 2. Номер образца соответствует мольному соотношению оксидов натрия, редкоземельного элемента и бора соответственно.

Фазообразование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Ранее установлено образование следующих фаз: $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ [11], $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ [15], NaScB_2O_5 [12].

Таблица 1. Известные составы соединений в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Ln}, \text{Bi}, \text{Y}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$)

Table 1. Known compounds in $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Ln}, \text{Bi}, \text{Y}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$) systems

Элемент	Соединение							
	$\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$	NaRB_2O_5	$\text{Na}_3\text{RB}_4\text{O}_9$	$\text{Na}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_3$	$\text{Na}_2\text{R}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_3\text{R}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{Na}_3\text{R}_9\text{B}_8\text{O}_{27}$	$\text{Na}_3\text{RB}_8\text{O}_{15}$
La	$P2_1/c$ [7, 8]	–	–	$\text{Amm}2$ [8]	$P2_1/c$ [16]	–	$P-62m$ [24]	–
Bi	–	–	–	–	–	–	–	–
Ce	–	–	–	–	–	–	–	–
Pr	$P2_1/c$ [9]	–	–	–	–	–	–	–
Nd	$P2_1/c$ [7, 8]	–	–	$\text{Amm}2$ [8]	$P2_1/c$ [17]	–	$P-62m$ [25]	–
Sm	$P2_1/c$ [9]	–	–	$\text{Amm}2$ [8]	$P2_1/c$ [18]	–	–	–
Eu	$P2_1/c$ [9]	–	–	–	$P2_1/c$ [18]	–	–	$P-1$ [27]
Gd	$P2_1/c$ [10]	–	–	$\text{Amm}2$ [14]	$P2_1/c$ [18]	–	–	$P-1$ [28]
Tb	–	–	–	–	$P2_1/c$ [19]	–	–	–
Dy	–	–	–	–	–	–	–	–
Ho	–	–	–	–	–	–	–	–
Y	$P2_1/c$ [10]	–	–	–	$P2_1/c$ [20]	$P6_3mc$ [23]	$P-62m$ [26]	–
Er	–	–	–	–	–	–	–	–
Tm	–	–	–	–	–	–	–	–
Yb	–	–	–	–	–	–	–	–
Lu	–	–	–	–	–	–	–	–
In	–	–	–	–	–	–	–	–
Sc	$P2_1/c$ [11]	$P2_1/c$ [12]	–	$R-3c$ [15]	–	–	–	–
Fe	–	–	–	–	–	–	–	–
Ga	–	–	$P2_1/m$ [13]	–	$P2_1/c$ [21]	–	–	–
Cr	–	–	–	–	–	–	–	–
Al	–	–	–	–	$P2_1/c$ [22]	–	–	$P2_1/c$ [29]

Примечание. Указаны пространственные группы симметрии и ссылки на источники литературы.

¹ Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы / отв. ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. 384 с.

Таблица 2. Составы реакционных смесей и их фазовый состав

Table 2. Compositions of reaction mixtures and their phase composition

Номер образца	Na ₂ O	Sc ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Фазовый состав
312	3	1	2	Na ₃ Sc(BO ₃) ₂
323	3	2	3	Na ₃ Sc ₂ (BO ₃) ₃
112	1	1	2	NaScB ₂ O ₅
314	3	1	4	NaScB ₂ O ₅ , NaBO ₂
111	1	1	1	Sc ₂ O ₃ , Na ₃ Sc ₂ (BO ₃) ₃
334	3	3	4	Na ₃ Sc ₂ (BO ₃) ₃ , Sc ₂ O ₃ , NaScB ₂ O ₅
318	3	1	8	ScBO ₃ , NaScB ₂ O ₅ , X
398	3	9	8	ScBO ₃ , Sc ₂ O ₃ , NaScB ₂ O ₅
424	4	2	4	Na ₃ Sc ₂ (BO ₃) ₃ , NaBO ₂
631	6	3	1	NaScO ₂ , Na ₃ Sc(BO ₃) ₂ , Sc ₂ O ₃ , Na ₂ CO ₃
611	6	1	1	Na ₂ CO ₃ , Na ₃ Sc(BO ₃) ₂ , NaScO ₂ , Sc ₂ O ₃
2313	2	3	13	ScBO ₃ , Na ₂ B ₈ O ₁₃
613	6	1	3	Na ₃ Sc(BO ₃) ₂ , NaBO ₂
118	1	1	8	ScBO ₃ , Na ₂ B ₈ O ₁₃
17238	17	2	38	X, Na ₂ B ₄ O ₇
Номер образца	Na ₂ O	In ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Фазовый состав
312	3	1	2	In ₂ O ₃ , NaBO ₂ , NaInO ₂
323	3	2	3	NaBO ₂ , In ₂ O ₃
112	1	1	2	InBO ₃ , NaBO ₂
314	3	1	4	InBO ₃ , NaBO ₂
111	1	1	1	In ₂ O ₃ , NaBO ₂
334	3	3	4	InBO ₃ , NaBO ₂ , In ₂ O ₃
318	3	1	8	InBO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇
398	3	9	8	InBO ₃ , NaBO ₂ , In ₂ O ₃
631	6	3	1	NaInO ₂
611	6	1	1	NaInO ₂ , Na ₂ CO ₃
613	6	1	3	NaBO ₂ , NaInO ₂
118	1	1	8	InBO ₃ , Na ₂ B ₈ O ₁₃
Номер образца	Na ₂ O	Yb ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Фазовый состав
312	3	1	2	Na ₃ Yb(BO ₃) ₂
323	3	2	3	Na ₃ Yb(BO ₃) ₂ , YbBO ₃
112	1	1	2	YbBO ₃ , NaBO ₂
314	3	1	4	YbBO ₃ , NaBO ₂
111	1	1	1	Na ₃ Yb(BO ₃) ₂ , YbBO ₃ , Yb ₂ O ₃ , Y
334	3	3	4	Na ₃ Yb(BO ₃) ₂ , YbBO ₃
318	3	1	8	Na ₃ YbB ₈ O ₁₅ , YbBO ₃
398	3	9	8	Yb ₂ O ₃ , YbBO ₃ , Na ₃ Yb(BO ₃) ₂
311	3	1	1	Na ₃ Yb(BO ₃) ₂ , Yb ₂ O ₃
794	7	9	4	Yb ₂ O ₃ , Na ₃ Yb(BO ₃) ₂
12 10 7	12	10	7	Yb ₂ O ₃ , Na ₃ Yb(BO ₃) ₂
6113	6	1	13	Yb ₂ O ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇
613	6	1	3	Na ₃ Yb(BO ₃) ₂
118	1	1	8	YbBO ₃ , Na ₂ B ₈ O ₁₃
Номер образца	Na ₂ O	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Фазовый состав
312	3	1	2	Неизвестные фазы, требует уточнения
314	3	1	4	Bi ₄ B ₂ O ₉ , NaBO ₂
323	3	2	3	Bi ₂ O ₃ , NaBO ₂ , Bi ₂₄ B ₂ O ₃₉
111	1	1	1	Bi ₂ O ₃ , X
334	3	3	4	Bi ₄ B ₂ O ₉ , NaBO ₂ , Bi ₂ O ₃
112	1	1	2	Bi ₄ B ₂ O ₉ , NaBO ₂
318	3	1	8	Bi ₄ B ₂ O ₉ , NaBO ₂
398	3	9	8	Неизвестные фазы, требует уточнения
611	6	1	1	Bi ₄ B ₂ O ₉
613	6	3	1	Неизвестные фазы, требует уточнения

В результате проведенного анализа осуществлено триангулирование системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при 750°C (рис. 1). Разрез $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{NaBO}_2$ квазибинарен, что доказано точками «111» и «424». Разрез $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ проведен по аналогии с источником [34], на наш взгляд, в данной области аналогичных систем доминируют оксиды редкоземельных элементов и обычно квазибинарные разрез проводится таким образом [35]. В области $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{NaBO}_2-\text{ScBO}_3$ также доминирует оксид редкоземельного элемента, что подтверждается составами «334» и «398». В области $\text{ScBO}_3-\text{NaBO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ доминирующим веществом становится ScBO_3 , поэтому проведены разрез $\text{ScBO}_3-\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 3, 4, 5$), что также согласуется с данными источника [34].

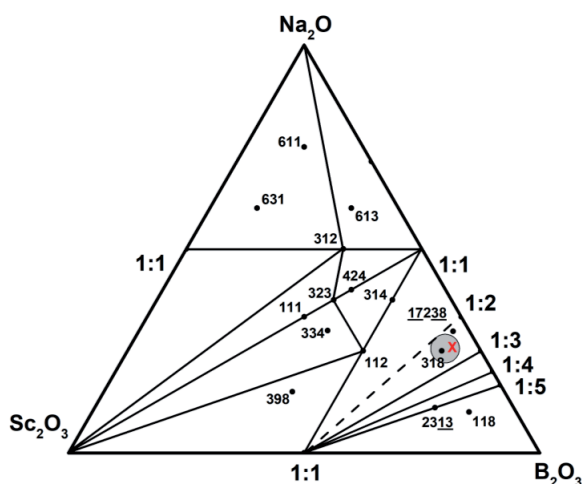


Рис. 1. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при 750°C

Fig. 1. Triangulation of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system at 750°C

Состав «318» показал неидентифицируемые рефлексы на дифрактограмме, которые приписываются нами новой фазе в данной системе. Наряду с неидентифицируемыми рефлексами наблюдаются рефлексы фазы ScBO_3 и $\text{NaSc}(\text{BO}_3)_2$, что свидетельствует, на наш взгляд, об избытке оксида скандия и бора. Для локализации области нового соединения нами изучен состав «17238», однако интенсивности рефлексов новой фазы понизились, что говорит об отдалении от истинного состава.

Согласно литературному обзору, в данной области локализуются составы $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$ [28], $\text{K}(\text{Rb})_3\text{RB}_6\text{O}_{12}$ [37]. Сравнение дифрактограмм литературных данных и состава «318» показало неизоструктурность данных соединений. Тем не менее можно полагать, что борокислородный мотив аналогичен известным соединениям: $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$ или $\text{K}(\text{Rb})_3\text{RB}_6\text{O}_{12}$.

Состав «318» удалось индентифицировать в моноклинной сингонии (ориентировочная пространственная группа симметрии Cc) с параметрами $a = 12,625(6)$, $b = 7,725(2)$, $c = 10,409(3)$, $\beta = 53,19(2)^\circ$. Полученные данные обработаны методом Ле-Бейля (рис. 2, табл. 3).

Фазообразование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. На рис. 3 представлена триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. По нашим данным, она является эвтектической (см. табл. 2). Установлены квазибинарные разрез $\text{NaInO}_2-\text{NaBO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3-\text{NaBO}_2$, $\text{InBO}_3-\text{NaBO}_2$, остальные разрез проведены с учетом полученных экспериментальных и литературных данных.

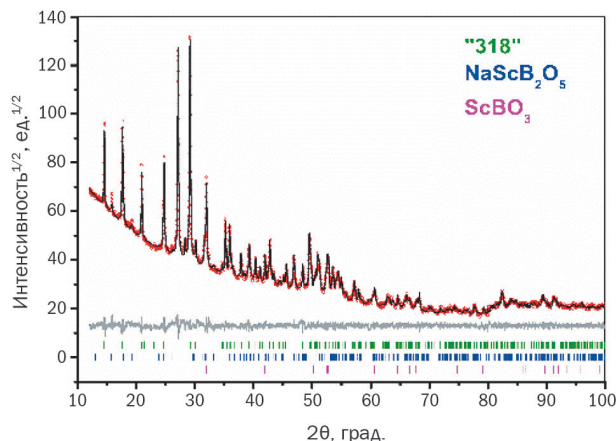


Рис. 2. Обработка дифрактограммы состава «318» методом Ле-Бейля

Fig. 2. Le Bail refinement of the diffraction pattern for composition «318»

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки и R-факторы нового двойного бората в составе «318»

Table 3. Unit cell parameters and R-factors of the new double borate in «318»

Пространственная группа симметрии	Моноклинная, Cc
$a, \text{\AA}$	12,625(5)
$b, \text{\AA}$	7,725(2)
$c, \text{\AA}$	10,409(3)
β , град.	53,19(2)
2θ -интервал, град.	5–100
R_{wp} , %	4,540
R_p , %	3,490
R_{exp} , %	2,775
χ^2	1,636
$R_{B(318)}$, %	0,155
$R_{B(ScBO3)}$, %	1,670
$R_{B(NaSc(BO3)2)}$, %	1,223

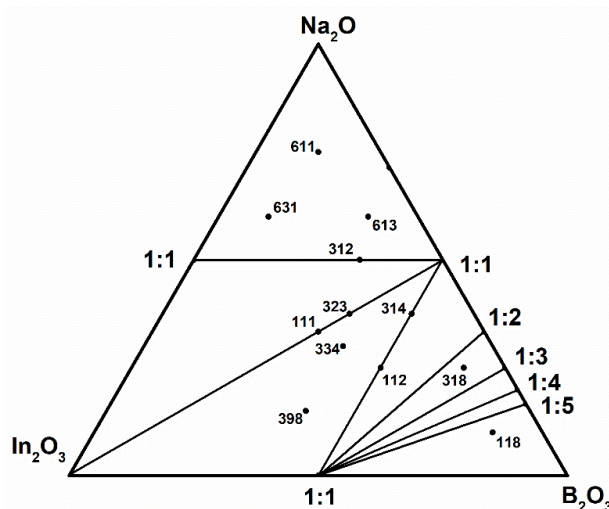


Рис. 3. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при 750°C

Fig. 3. Triangulation of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system at 750°C

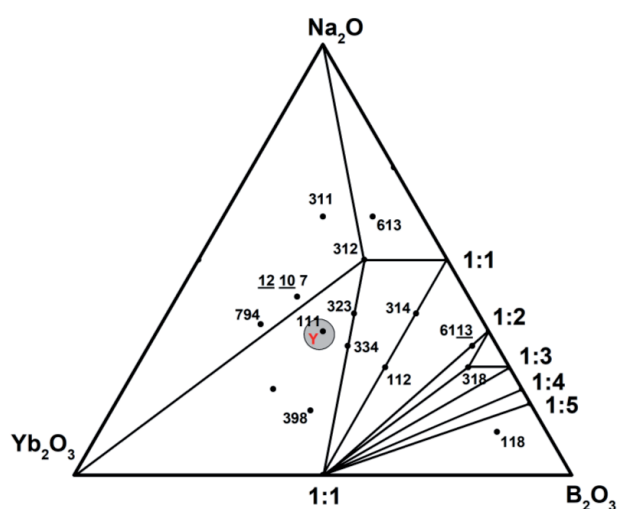


Рис. 4. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при 750°C

Fig. 4. Triangulation of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system at 750°C

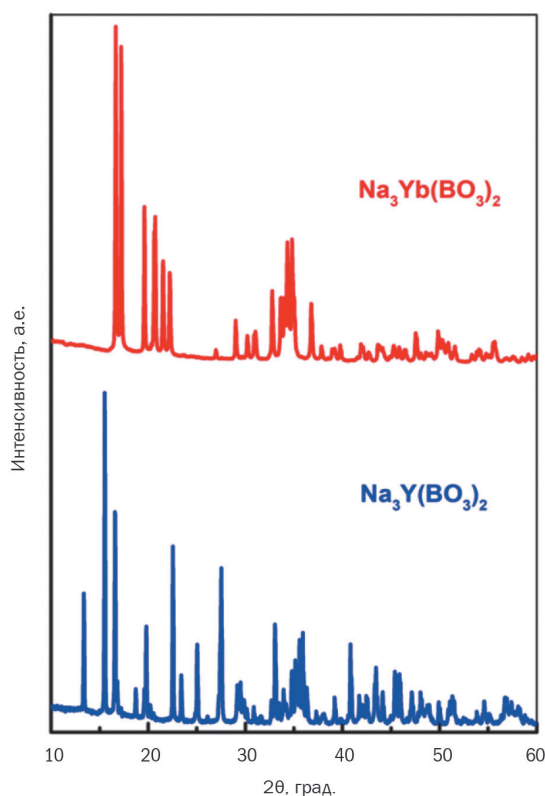


Рис. 5. Сравнение дифрактограмм $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$

Fig. 5. Comparison of $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ diffraction patterns

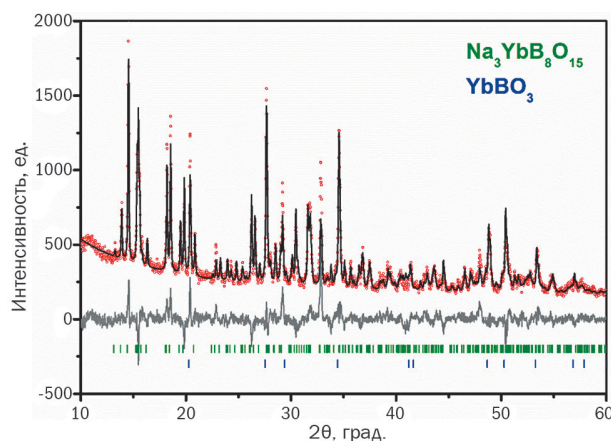


Рис. 6. Экспериментальные, рассчитанные и разностные дифрактограммы $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$ и YbBO_3 в составе «318»

Fig. 6. Experimental, calculated and difference diffraction patterns of $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$ and YbBO_3 in the composition «318»

Фазообразование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Триангуляция $\text{Na}_2\text{O}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 4, а фазовый состав реакционных смесей – в табл. 2. Установлено образование двойных боратов $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}-\text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}$), кристаллизующихся в пространственной группе симметрии $P2_1/c$ [7–11]. В работе [37] нами проиллюстрировано образование и термическое поведение $\text{Na}_3\text{Er}(\text{BO}_3)_2$, кристаллизующегося в том же структурном типе ($P2_1/c$). В данном материале показано также образование двойного бората $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$. Однако его порошковая диаграмма свидетельствует о формировании структурного типа, отличного от $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}-\text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}$) (рис. 5). Установлено образование $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$, изоструктурного $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$ [28], что доказано методом Ритвельда (рис. 6). Кроме того, не исключена возможность существования еще одной новой фазы в системе, поскольку наряду с рефлексами фаз $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$, YbBO_3 , Yb_2O_3 зафиксированы неидентифицируемые рефлексы на дифрактограмме состава «111».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования впервые изучалось фазообразование в тройных оксидных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Yb}$). Установлено образование нового двойного бората натрия-скандия в области состава $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$. Методом автоиндирования определена сингония (моноклинная), пространственная группа (Cc) и параметры ($a = 12,625(6)$, $b = 7,725(2)$, $c = 10,409(3)$, $\beta = 53,19(2)^\circ$). Найден новый изоструктурный аналог $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$ [28] на основе иттербия. Впервые проведена триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, образование тройных соединений в ней не обнаружено.

REFERENCES

1. Chen C., Sasaki T., Li R., Wu Y., Lin Z., Mori Y., et al. *Nonlinear optical borate crystals: principles and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012, 406 p. DOI: 10.1002/9783527646388.
2. Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S. Borates: a rich source for optical materials. *Chemical Reviews*. 2021;121(3):1130-1202. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00796.
3. Omanwar S.K., Sonekar R.P., Bajaj N.S. *Borate phosphors: processing to applications*. Boca Raton: Imprint CRC Press; 2022, 320 p. DOI: 10.1201/9781003207757.
4. Sharma L., Adiga S.P., Alshareef H.N., Barpanda P. Fluorophosphates: next generation cathode materials for rechargeable batteries. *Advanced Energy Materials*. 2020;10(43):2001449. DOI: 10.1002/aenm.202001449.

5. Yang S.-H., Xue H., Guo S.-P. Borates as promising electrode materials for rechargeable batteries. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;427:213551. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213551
6. Yu H., Pan Z., Zhang H., Wang J. Recent advances in self-frequency-doubling crystals. *Journal of Materials*. 2016;2(1):55-65. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.12.001.
7. Mascetti J., Vlasse M., Fouassier C. The crystal chemistry of the new rare-earth sodium borates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ (Ln = La, Nd). *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;39(3):288-293. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90262-0.
8. Mascetti J., Fouassier C., Hagenmuller P. Concentration quenching of the Nd^{3+} emission in alkali rare earth borates. *Journal of Solid State Chemistry*. 1983;50(2):204-212. DOI: 10.1016/0022-4596(83)90189-5.
9. Wang Z., Li H., Cai G., Jin Z. Synthesis, crystal structure, and thermal stability of new borates $\text{Na}_3\text{REB}_2\text{O}_6$ (RE = Pr, Sm, Eu). *Powder Diffraction*. 2016;31(2):110-117. DOI: 10.1017/s0885715616000051.
10. Zhang Y., Chen X.L., Liang J.K., Xu T. Synthesis and structural study of new rare earth sodium borates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ (Ln = Y, Gd). *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;333(1-2):72-75. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01689-9.
11. Fang J., Zhang X., Yao J., Zhang G., Wang K. Trisodium scandium bis(orthoborate). *Acta Crystallographica Section E*. 2012;68(36). DOI: 10.1107/S1600536812015061.
12. Becker P., Held P. Crystal structure of sodium scandium borate, NaScB_2O_5 . *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*. 2001;216(1-4):35. DOI: 10.1524/ncrs.2001.216.14.35.
13. Becker P., Fröhlich R. Crystal structure of trisodium gallium borate, $\text{Na}_3\text{GaB}_4\text{O}_9$, a new anhydrous borate structure type. *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*. 2001;216(1-4):31-32. DOI: 10.1524/ncrs.2001.216.14.31.
14. Zhou W.W., Zhuang R.Z., Zhao W., Wang G.F., Zhang L.Z., Ma J.G., et al. Second harmonic generation in $\text{Na}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_3$ crystals. *Crystal Research and Technology*. 2011;46(9):926-930. DOI: 10.1002/crat.201100077.
15. Yang Z., Ye N., Keszler D.A. $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$. *Acta Crystallographica Section E*. 2006;62(12):266-268. DOI: 10.1107/S1600536806036737.
16. Nagpure P.A., Omanwar S.K. Synthesis and photoluminescence study of rare earth activated phosphor $\text{Na}_2\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_7$. *Journal of Luminescence*. 2012;132(8):2088-2091. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.03.068.
17. Shan F., Zhang G., Yao J., Xu T., Zhang X., Fu Y., et al. Growth, structure, and optical properties of a self-activated crystal: $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$. *Optical Materials*. 2015;46:461-466. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.05.004.
18. Corbel G., Leblanc M., Antic-Fidancev E., Lemaître-Blaise M. Crystal structure of sodium rare earth oxyborates $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ (Ln = Sm, Eu, and Gd) and optical analysis of $\text{Na}_2\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;144(1):35-44. DOI: 10.1006/jssc.1998.8107.
19. Jia Z., Xia M. Congruent melt terbium-rich borate $\text{Na}_2\text{Tb}_2\text{B}_2\text{O}_7$: synthesis, crystal structure, optical and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;743:537-542. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.031.
20. Soni A.K., Rai V.K., Mahata M.K. Yb^{3+} sensitized $\text{Na}_2\text{Y}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ phosphors in enhanced frequency upconversion, temperature sensing and field emission display. *Materials Research Bulletin*. 2017;89:116-124. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.01.009.
21. Corbel G., Leblanc M. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ (M = Al, Ga); comparison with other layered oxyborates and SiP_2O_7 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;154(2):344-349. DOI: 10.1006/jssc.2000.8792.
22. He M., Chen X.L., Zhou T., Hu B.Q., Xu Y.P., Xu T. Crystal structure and infrared spectra of $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;327(1-2):210-214. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01561-4.
23. Shan F., Kang L., Zhang G., Yao J., Lin Z., Xia M., et al. $\text{Na}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$: a new noncentrosymmetric borate with an open-framework structure. *Dalton Transactions*. 2016;45(17):7205-7208. DOI: 10.1039/C6DT00950F.
24. Gravereau P., Chaminade J.-P., Pechev S., Nikolov V., Ivanova D., Peshev P. $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$, a new oxyborate in the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$: preparation and crystal structure. *Solid State Sciences*. 2002;4(7):993-998. DOI: 10.1016/S1293-2558(02)01344-4.
25. Shan F., Xia M., Zhang G., Yao J., Zhang X., Xu T., et al. Growth, structure, and optical properties of a self-activated crystal: $\text{Na}_3\text{Nd}_3\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$. *Solid State Sciences*. 2015;41:31-35. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.02.002.
26. Zhang J.-C., Wang Y.-H., Zhang Z.-Y., Xie P., Li H.-H., Jiang Y.-P. Vacuum ultraviolet excited photoluminescence properties of novel $\text{Na}_3\text{Y}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8:\text{Tb}^{3+}$ phosphor. *Chinese Physics Letters*. 2008;25(4):1453. DOI: 10.1088/0256-307X/25/4/078.
27. Bi W.Y., Wang W., Zhang R.J. New red phosphor $\text{Na}_3\text{EuB}_8\text{O}_{15}$ with an open-window tubular structure. *Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry*. 2021;77(5):235-239. DOI: 10.1107/S2053229621004071.
28. Zhao D., Li Y.-N., Fan Y.P., Liu B., Zhang S.-R., Zhang R.-J. Crystal structure, theoretical studies and luminescent properties of a new borate $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$ with one-dimensional broad-banded anionic framework. *Dalton Transactions*. 2020;49(37):13167-13175. DOI: 10.1039/D0DT02586K.
29. Jiao J., Jin W., Zhang M., Guo Z., Yang Z., Pan S. From $\beta\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ to $\text{Na}_3\text{AlB}_8\text{O}_{15}$ and $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{B}_7\text{O}_{15}$: structural tuning of anionic-group architectures by substitution of $[\text{BO}_4]$ by $[\text{AlO}_4]$ covalent tetrahedra. *Chemistry: a European journal*. 2022;28(4):e202103966. DOI: 10.1002/chem.202103966.
30. Hoppe R., Schepers B., Roehrborn H.J., Vielhaber E. Über oxoscandate: LiScO_2 und NaScO_2 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1965;339(3-4):130-143. DOI: 10.1002/ZAAC.19653390304.
31. Hoppe R., Schepers B. Über Alkaliindate: LiInO_2 und NaInO_2 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1958;295(3-4):233-240. DOI: 10.1002/ZAAC.19582950310.
32. Keszler D.A., Sun H. Structure of ScBO_3 . *Acta Crystallographica, Section C Crystal Structure Communications*. 1988;44(9):1505-1507. DOI: 10.1107/S0108270188005086.
33. Cox J.R., Keszler D.A. InBO_3 . *Acta Crystallographica, Section C Crystal Structure Communications*. 1994;50(12):1857-1859. DOI: 10.1107/s0108270194003999.
34. Kargin Yu.F., Egorysheva A.V. Phase relations in the solidus region of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50(12):1942-1945.
35. Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R., Tagiev D.B. Phase equilibria thermodynamic analysis,

and electrical properties of samples in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(7):1061-1068. DOI: 10.1134/S0036023620070013.

36. Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Bazarov B.G., Bazarova J.G. Double borates of potassium (rubidium) and rare-earth elements. *Journal of Structural*

Chemistry. 2022;63(7):1153-1169. DOI: 10.1134/S0022476622070101.

37. Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Bazarov B.G., Bazarova J.G. Synthesis, crystal structure, and thermal stability of double borate $\text{Na}_3\text{ErB}_2\text{O}_6$. *Chimica Techno Acta*. 2021;8(4):1-5. DOI: 10.15826/chimtech.2021.8.4.02.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Субанакров Алексей Карпович,

к.х.н.,
заведующий лабораторией,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
старший преподаватель,
Бурятский государственный университет
им. Доржи Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
✉ subanakov@binm.bscnet.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1674-283X>

Ковтунец Евгений Викторович,

научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
kovtunets@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>

Соболев Андрей Николаевич,

лаборант,
Бурятский государственный университет
им. Доржи Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
Sobolevan02@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0006-2286-1380>

Танхаева Алтана Сергеевна,

ведущий инженер,
АО «Хиагда»,
671510, пос. Багдарин,
Российская Федерация,
zandeeva02@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-9826-6070>

Вклад авторов

А.К. Субанакров – разработка концепции, написание черновика рукописи, редактирование рукописи, визуализация, научное руководство.
Е.В. Ковтунец – разработка концепции, разработка методологии, формальный анализ, визуализация.
А.Н. Соболев – проведение исследования.
А.С. Танхаева – проведение исследования.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexey K. Subanakov,

Cand. Sci. (Chemistry),
Head of the Laboratory,
Baikal Institute of Nature Management,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
Senior Lecturer,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
✉ subanakov@binm.bscnet.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1674-283X>

Evgeniy V. Kovtunets,

Researcher,
Baikal Institute of Nature Management,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
kovtunets@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>

Andrey N. Sobolev,

Laboratory Assistant,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
Sobolevan02@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0006-2286-1380>

Altana S. Tankhaeva,

Lead Engineer,
AO Khiagda,
Bagdarin village, 671510,
Russian Federation,
zandeeva02@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0005-9826-6070>

Contribution of the authors

Alexey K. Subanakov – conceptualization, writing – original draft, editing, visualization, supervision.
Evgeniy V. Kovtunets – conceptualization, methodology, formal analysis, visualization.
Andrey N. Sobolev – investigation.
Altana S. Tankhaeva – investigation.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.10.2024.
Одобрена после рецензирования 15.11.2024.
Принята к публикации 31.05.2025

Information about the article

The article was submitted 07.10.2024.
Approved after reviewing 15.11.2024.
Accepted for publication 31.05.2025