

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

КОРЧЁМКИН ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И
ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФАТОВ $A^I M^II PO_4$ И ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки)

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Петьков Владимир Ильич

Нижний Новгород
2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Каркасные фосфаты элементов в степенях окисления +1 и +2 вида $A^I M^{II} PO_4$: синтез, структурные особенности, фазовые переходы и физико-химические свойства.....	10
1.1. Кристаллохимический обзор структурных типов, реализующихся в каркасных структурах вида $A^{n+} \{ [TT'X_4]^{n-} \}_{3\infty}$	10
1.1.1. Структурный тип оливина.....	10
1.1.2. Структурный тип маричита.....	11
1.1.3. Структурный тип глазерита.....	12
1.1.3. Структурный тип β -тридимита.....	13
1.2. Сложные фосфаты металлов в степенях окисления +1 и +2 в семействе $A^I M^{II} PO_4$	16
1.2.1. Литийсодержащие фосфаты $LiM^{II} PO_4$	17
1.2.2. Натрийсодержащие фосфаты $NaM^{II} PO_4$	20
1.2.3. Калийсодержащие фосфаты $KM^{II} PO_4$	25
1.2.4. Рубидийсодержащие фосфаты $RbM^{II} PO_4$	31
1.2.5. Цезийсодержащие фосфаты $CsM^{II} PO_4$	34
1.3. Свойства фосфатов семейства $A^I M^{II} PO_4$. Области потенциального применения.....	37
1.4. Методы синтеза безводных фосфатов.....	41
ГЛАВА 2. Синтез сложных фосфатов вида $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ca, Sr$) и экспериментальные методы их исследования.....	46
2.1. Объекты исследования.....	46
2.2. Реактивы и методы синтеза.....	46
2.2.1. Используемые реактивы.....	46
2.2.2. Метод совместного осаждения солей из водных растворов.....	47
2.2.3. Твердофазный метод	48
2.3. Методики получения керамических образцов.....	49
2.3.1. «Холодное прессование» с последующим обжигом.....	49
2.3.2. Метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания.....	50
2.4 Методы исследования.....	56
2.4.1 Электронный микрозондовый анализ.....	50
2.4.2 Рентгенофазовый анализ.....	51
2.4.3 ИК-спектроскопия.....	52
2.4.4. Генерация второй гармоники лазерного излучения.....	53
2.4.5. Дифференциально-термический анализ.....	53
2.4.6. Адиабатическая вакуумная калориметрия.....	53
2.4.7. Дифференциально-сканирующая калориметрия.....	54
2.4.8. Исследование магнитных свойств.....	54
2.4.9. Измерение твердости керамических материалов.....	54

2.4.10. Исследование химической устойчивости.....	55
2.4.11. Измерения температуропроводности.....	57
ГЛАВА 3. Фазообразование, строение, концентрационно-температурная и химическая устойчивость фосфатов $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ca, Sr$).....	58
3.1. Фазообразование, кристаллическая структура и термическое поведение фосфата $NaNiPO_4$	58
3.2. Фазообразование, строение и термическое поведение фосфатов $RbM^{II} PO_4$ ($M^{II} = Ca, Sr, Fe$).....	62
3.3. Фазообразование, кристаллическая структура и концентрационно-температурная устойчивость цезийсодержащих фосфатов.....	65
3.3.1. Результаты микронзондового анализа $CsM^{II} PO_4$ ($M^{II} = Mg, Co, Ni, Mn$).....	65
3.3.2. Фазообразование и строение фосфатов $CsMg_{1-x} M_x PO_4$ ($M = Zn, Co, Ni, Mn, Cu$).....	66
3.3.3. Кристаллическая структура фосфата $CsNiPO_4$	74
3.4. Получение керамик на основе фосфата $CsMgPO_4$	79
3.5. Химическая устойчивость керамик на основе фосфата $CsMgPO_4$	86
ГЛАВА 4. Теплофизические свойства фосфатов типа $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$): тепловое расширение, теплоемкость, теплопроводность.....	91
4.1. Тепловое расширение фосфатов вида $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$)	91
4.2. Теплоемкость кристаллических фосфатов $CsM^{II} PO_4$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni$).....	94
4.2.1. Теплоемкость и фазовые переходы кристаллического фосфата $CsMnPO_4$	97
4.2.2. Теплоемкость и фазовые переходы кристаллического фосфата $CsCoPO_4$	98
4.2.3. Теплоемкость и фазовые переходы кристаллического фосфата $CsNiPO_4$	99
4.2.4. Анализ теплоемкости кристаллических фосфатов $CsM^{II} PO_4$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni$) в области низких температур.....	100
4.2.5. Термодинамические функции кристаллических фосфатов $CsM^{II} PO_4$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni$).....	101
4.3. Температуро- и теплопроводность фосфатов $CsM^{II} PO_4$ ($M^{II} = Mn, Co, Mg$).....	103
ВЫВОДЫ.....	105
ЛИТЕРАТУРА.....	106
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время одной из целей интенсивных исследований в области химического материаловедения является поиск веществ, устойчивых к различным экстремальным воздействиям. Неорганические фосфаты каркасной структуры зарекомендовали себя, как вещества, имеющие высокую химическую, термическую и радиационную устойчивость, и обладающие важными в практическом отношении свойствами: теплофизическими, сегнетоэлектрическими, оптическими, каталитическими.

Вариабельность состава, обусловленная широким изоморфизмом катионной части, позволяет надеяться на успешное развитие работ по синтезу и исследованию новых фосфатов. Фосфаты вида $A^I M^{II} PO_4$, где A^I и M^{II} – элементы в степенях окисления +1 и +2, соответственно, вызывают интерес, как возможные основы функциональных керамик, радиоизотопных источников (содержащих цезий-137) промышленного и медицинского назначения. Благодаря кристаллографическим особенностям катионного окружения, широко ведутся исследования, направленные на изучение люминесцентных свойств фосфатов данного семейства, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ). Включение в цеолитоподобную каркасную структуру фосфатов переходных d-элементов в степени окислении +2 (железа, кобальта, никеля) вызывает интерес, обусловленный их использованием в качестве катализаторов. Необходимо отметить постоянное внимание исследователей к литий- и натрийсодержащим фосфатам железа (II), нашедшим широкое применение в качестве катодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Потенциальная возможность включения элементов в степенях окисления +1 и +2 в высоких концентрациях в труднорастворимую устойчивую структуру является важной особенностью фосфатов каркасного строения, которая позволяет разрабатывать однофазные матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов,

адаптированные к их составам и удовлетворяющие требованиям радиозэкологической безопасности.

На современном этапе развития науки очевидным является тот факт, что разработка новых функциональных материалов связана с прогнозированием их свойств, обусловленных особенностями состава, строения и условий синтеза. Прогноз, основанный на кристаллохимических представлениях с учетом термодинамических и кинетических аспектов, позволяет сократить перебор вариантов при синтезе веществ, способствует предсказанию соединений с требуемыми свойствами, позволяет перейти к формированию наукоемких подходов к химическому моделированию материалов с необходимым уровнем физико-химических характеристик. Исходя из возможных областей применения фосфатов семейства $A^I M^{II} PO_4$ и керамик на их основе в радиозэкологии и химическом материаловедении, были поставлены задачи синтеза и его оптимизации, исследования химической устойчивости и теплофизических характеристик.

Цель работы

Целью настоящей работы является синтез и физико-химическое исследование фосфатов вида $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr$), с учетом потенциальных областей применения.

Для достижения указанной цели были необходимо решить следующие задачи:

- выбор объектов исследования, методов их синтеза и экспериментального изучения физико-химических свойств;
- выявление закономерностей структурообразования индивидуальных веществ и твердых растворов на их основе;
- установление взаимосвязей между строением фосфатов и их теплофизическими характеристиками;
- получение керамических материалов и исследование их устойчивости к разрушающим факторам окружающей среды.

Научная новизна работы

- Получены новые соединения и твердые растворы в системах $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr$) и $CsMg_{1-x}M_xPO_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, 0 \leq x \leq 1$), установлены их структурные типы, оптимизированы методики получения;
- уточнены кристаллические структуры $CsNiPO_4$ и $NaNiPO_4$, выявлены особенности их строения и устойчивости;
- изучено влияние условий получения керамических материалов (различные способы синтеза, давление, температура, спекающие добавки) на их плотность, исследована гидролитическая устойчивость керамик в различных средах;
- получены новые данные о теплофизических свойствах синтезированных соединений и керамик на их основе: теплоемкости, теплопроводности и тепловом расширении;
- определены термодинамические характеристики кристаллических фосфатов $CsM^{II}PO_4$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni$) – стандартные термодинамические функции $C_{p,m}^o$, $[H^o(T) - H^o(0)]$, $S^o(T)$, $[G^o(T) - H^o(0)]$, рассчитанные в интервале от $T \rightarrow 0$ до 650 К, и значения их энтропий образования $\Delta_f S_m^o$.

Практическая значимость работы

Отработаны методики синтеза и получены сведения о концентрационно-температурных пределах существования каркасных структур новых фосфатов, являющиеся практически значимыми при разработке функциональных керамик: матриц для иммобилизации радионуклидов, люминофоров и катализаторов. Способность к прочной фиксации в кристаллической структуре щелочных элементов в значительных концентрациях существенна при переработке отработавшего ядерного топлива, основанной на реакциях, протекающих в расплавах хлоридов щелочных металлов. Продукты этой переработки и иные жидкие радиоактивные отходы могут использоваться в качестве исходных материалов для получения источников γ -излучения медицинского и промышленного назначения. Полученные термодинамические параметры образования, наряду с оптимизацией методик получения фосфатных керамик,

позволяют определить оптимальные условия синтеза, создавая основу для разработки химико-технологических процессов с участием данных фосфатов.

Структурные и термодинамические данные, сведения о теплофизических характеристиках и методиках синтеза фосфатов $A^I M^{II} PO_4$ могут быть использованы в качестве справочных материалов, а также в учебных курсах и методических разработках по неорганической химии, химии твердого тела.

Основные положения, выносимые на защиту

- данные о синтезе новых фосфатов и твердых растворов $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr$) и $CsMg_{1-x}M_xPO_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, 0 \leq x \leq 1$);
- сведения о строении, концентрационно-температурных полях кристаллизации соединений и твердых растворов, образующихся в системах $A^I B^{II} PO_4$ и $CsMg_{1-x}M_xPO_4$, изученных методами рентгенографии, спектроскопии, термического и микрозондового анализов, генерации второй гармоники лазерного излучения;
- результаты уточнения кристаллических структур фосфатов $NaNiPO_4$ и $CsNiPO_4$;
- разработка фосфатных керамических материалов на основе синтезированных соединений, оптимизация методик их получения и исследование химической стойкости;
- результаты определения теплофизических свойств отдельных представителей изученных систем: теплоемкости, теплового расширения, теплопроводности;
- установление взаимосвязи между строением фосфатов и их теплофизическими характеристиками, химической устойчивостью.

Апробация работы и публикации

Результаты диссертационной работы представлены на V Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2010 г.), 16 и 17 Международных конференциях по радиохимии (Марианске-Лазне, Чехия, 2010 и 2014 г.г.), XVII Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Санкт-Петербург, 2011 г.), XXX Научных чтениях имени акад. Н.В. Белова

(Нижний Новгород, 2011 г.), XVII и XVIII Российских конференциях по радиохимии (Димитровград, 2012 г.; Железногорск, 2015 г.), XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии «RTAC-2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.), 3-ей Международной конференции по конкурентоспособным материалам и технологическим процессам (Мишкольц, Венгрия, 2014 г.), XX Международной конференции по химической термодинамике в России «RCST-2015» (Нижний Новгород, 2015 г.), 3-ей Центрально- и Восточно-Европейской конференции по термическому анализу и калориметрии «CEEC-TAC-3» (Любляна, Словения, 2015 г.).

По теме диссертации опубликовано 7 статей в российских и зарубежных журналах из списка ВАК и тезисы 13 докладов.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Личный вклад соискателя заключается в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке и оформлении публикаций. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, определении способов их решения и обсуждении всех полученных результатов.

Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью и достигнута применением современных физических и физико-химических методов исследования с использованием современного оборудования, а именно порошковой рентгенографии (включая

высокотемпературную), полнопрофильного метода уточнения кристаллических структур, электронно-микронного анализа, инфракрасной спектроскопии, адиабатической вакуумной и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 136 страницах печатного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа содержит 35 рисунков и 23 таблицы, а также 6 таблиц в приложении. Список цитируемой литературы включает 131 наименование.

Благодарности

Экспериментальная работа по синтезу и исследованию веществ выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского под руководством к.х.н., доцента В.И. Петькова, которому автор выражает глубочайшую благодарность и признательность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы. Часть экспериментов проведена автором в Центре точных калориметрических исследований НИИ химии при ННГУ, на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, в научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» и в Институте общей и неорганической химии РАН. Автор искренне благодарит Е.А. Асабину, М.В. Суханова, А.В. Маркина, Н.Н. Смирнову, Е.Ю. Боровикову, А.М. Ковальского, С.Ю. Стефановича, оказавших содействие в выполнении исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 11-03-00032а, 15-03-00716а) и ФГУП ПО «Маяк».

ГЛАВА 1. Каркасные фосфаты элементов в степенях окисления +1 и +2 вида $A^I M^{II} PO_4$: синтез, структурные особенности, фазовые переходы и физико-химические свойства

1.1. Кристаллохимический обзор структурных типов, реализующихся в каркасных структурах вида $A^{n+} \{ [TT'X_4]^{n-} \}_{3\infty}$

К семейству фосфатов $A^I M^{II} PO_4$ (A^I и M^{II} – элементы в степенях окисления +1 и +2, соответственно) относятся соединения, принадлежащие к нескольким структурным типам, кристаллохимические закономерности реализации которых представляют интерес с точки зрения неорганической химии и кристаллохимии. Кристаллохимическая формула данного семейства имеет следующий вид: $A^{n+} \{ [TT'X_4]^{n-} \}_{3\infty}$. Внекаркасные позиции A способны занимать щелочные и щелочно-земельные катионы, Ag^+ , Tl^+ , Mn^{2+} , Pb^{2+} , а также более сложные группировки – комбинации катионов двух и более элементов, например NH_4^+ , H_3O^+ . Тетраэдрически координированные позиции каркаса T и T' могут занимать катионы в степенях окисления от +6 до +1: S^{6+} , Se^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Cr^{6+} , P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ . Позиции анионов-лигандов X могут быть заняты гидроксидом, кислородом или фтором.

1.1.1. Структурный тип оливина

Оливин – пороодообразующий минерал, магнезиально-железистый силикат $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Содержание Fe и Mg варьируется между двумя конечными членами непрерывного твердого раствора: форстеритом Mg_2SiO_4 и фаялитом Fe_2SiO_4 . Оливины кристаллизуются в ромбической пространственной группе $Pbnm$, параметры ячейки для оливина состава $Mg_{1.635}Fe_{0.365}SiO_4$ равны: $a = 4.768$, $b = 10.250$, $c = 6.006$ Å [1].

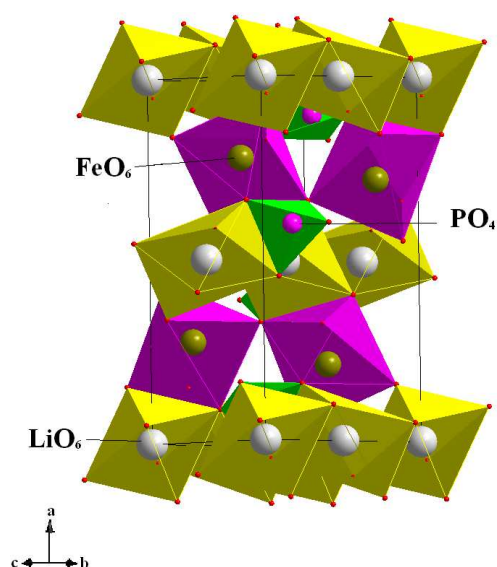


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры фосфата LiFePO_4 .

фрагмент кристаллической структуры фосфата LiFePO_4 со структурой оливина.

К фосфатам семейства $A^I M^{II} \text{PO}_4$ со структурой оливина (в зарубежной литературе их еще называют фосфо-оливинами), относятся в основном литийсодержащие соединения ($A^I = \text{Li}$, $M^{II} = \text{Ni, Co, Mg, Fe, Mn, Cd}$) [2–7], имеются сведения о кристаллизации NaCdPO_4 в данном структурном типе [8, 9]. Кристаллическая структура фосфо-оливинов представлена цепочками из соединенных вершинами октаэдров $M^{II} \text{O}_6$, связанных между собой тетраэдрами PO_4 . Образующиеся полости заселены ионами Li^+ (вдоль оси b), имеющими октаэдрическое окружение.

1.1.2. Структурный тип маричита

Соединения со структурой минерала маричита



привлекают внимание специалистов возможностью использования в качестве электродов натрий-ионных батарей, антиферромагнетиков, материалов с нелинейно-оптической активностью (вызванной близостью

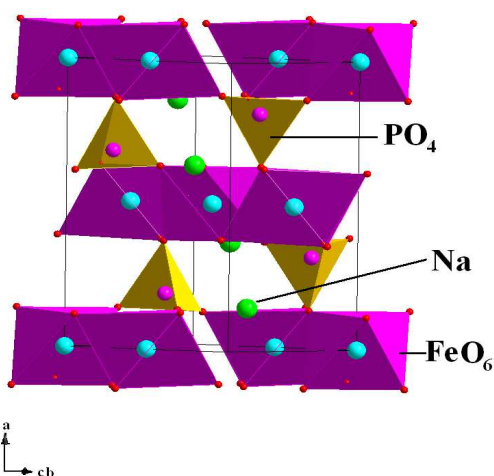


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры фосфата NaFePO_4 .

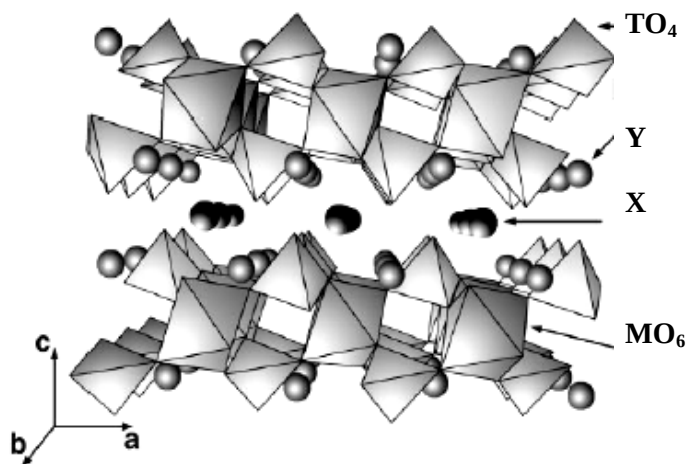
Кристаллохимическая формула оливинов имеет вид: $(M1)^{[6+4]}\{(M2)^{[6]}(\text{TO}_4)\}_{3\infty}$, где $\{(M2)^{[6]}(\text{TO}_4)\}_{3\infty}$ – октаэдротетраэдрический каркас структуры, M1 – внекаркасная позиция. Несмотря на то, что в позициях M1 и M2 катионы находятся в шестерной координации по отношению к атомам кислорода, геометрически эти позиции различны. На рис. 1. представлен

структур маричита и калий-титанил фосфата) [10–13]. Синтетическим аналогом маричита является NaFePO_4 (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) [4]. В маричите имеет место изоморфное замещение железа катионами кобальта и марганца [13–17]. В полиэдрическом виде кристаллическую структуру можно представить колонками из соединенных ребрами октаэдров FeO_6 , простирающимися вдоль оси b , колонки связаны между собой тетраэдрами PO_4 (рис. 2). Образующиеся полости заселены шестикоординированными ионами Na^+ , хотя некоторые авторы настаивают на КЧ 10 [15]. Кристаллохимическая формула соединений группы маричита имеет вид $(\text{M1})^{[6+4]}\{(\text{M2})^{[6]}(\text{TO}_4)\}_{3\infty}$, где $\{(\text{M2})^{[6]}(\text{TO}_4)\}_{3\infty}$ – октаэдро-тетраэдрический каркас структуры, M1 – внекаркасная позиция. Различие между маричитовым и оливиновым структурными типами заключается в том, что в оливинах позицию M1 (4a) занимает катион щелочного металла, а M2 (4c) – катион в степени окисления +2. В маричите же позицию M1 (4a) занимает элемент в степени окисления +2, а M2 (4c) – щелочной металл.

1.1.3. Структурный тип глазерита

Минерал глазерит $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{3}m1$ ($a = 5.6801(6)$, $c = 7.309(3)$ Å) [18].

В кристаллической решетке глазерита выделяют два типа колонок, направленных вдоль оси $\bar{3}$: катионную и смешанную катионно-анионную (рис. 3). Катионно-анионная колонка построена из чередующихся тетраэдров TO_4 и



десятивершинников YO_{10} : $(-\text{YO}_{10}-\text{TO}_4-\text{YO}_{10}-)$. Катион в позиции Y окружен десятью атомами кислорода: четыре из них находятся на близком расстоянии, а шесть других удалены. КЧ этой позиции можно записать как $\text{Y}^{[4+6]}$. Катионные колонки в глазеритоподобных структурах построены из октаэдров и

Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры глазерита.

двенадцативершинников: $(-\text{MO}_6-\text{XO}_{12}-\text{MO}_6-)$. Атом в позиции М окружен шестью атомами кислорода, и его КЧ можно записать как $\text{M}^{[6]}$. Атом в центре двенадцативершинника Х окружен шестью ближними и шестью более удаленными апикальными атомами кислорода, его КЧ – $\text{X}^{[6+6]}$.

Кристаллохимическую формулу для глазеритоподобных структур можно записать в виде $\text{X}^{[6+6]}\text{Y}_2^{[4+6]}\text{M}^{[6]}(\text{TO}_4)_3$. В структуре $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ катионы K^+ заселяют крупные полиэдры $\text{X}^{[6+6]}$ и $\text{Y}_2^{[4+6]}$, $\text{Na}^+ - \text{M}^{[6]}$, а $\text{P}^{5+} - \text{T}$.

Структурный тип глазерита характерен для солей, в которых отношение "крупный катион/малый катион" составляет 3/1. Это отношение, а также размер катионов являются основополагающими при формировании глазеритоподобной структуры. Если взять за основу структуру $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, то разность Δr между радиусами калия и натрия составляет примерно 0.6 Å, в этом случае образуется идеальная постройка [19].

Таким образом, располагая данными по строению $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ и зная радиусы, можно предсказать составы соединений, которые будут кристаллизоваться в глазеритоподобном структурном типе. Так, при замещении SO_4^{2-} на TO_4^{3-} ($\text{T} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$) и подборе соответствующих катионов для сохранения электронейтральности можно ожидать образования соединений состава $(\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; \text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}; \text{T} = \text{P}, \text{V}, \text{As})$.

1.1.4. Структурный тип арканита

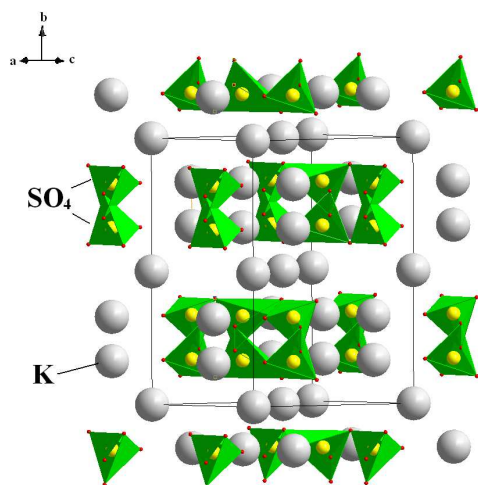


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$.

Сульфат калия существует в двух полиморфных модификациях: орторомбической с пр. гр. $Pnma$ ($\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$) и гексагональной с пр. гр. $P6_3/mmc$ ($\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$). Переход между ними происходит при 853 К [20]. Структурный тип арканита весьма распространен среди неорганических солей с тетраэдрическими оксоанионами. Структура арканита ($\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$) состоит из

катионных и катионно-анионных колонок (рис. 4). Первые состоят из бесконечных цепей полиэдров $(-\text{TO}_4-\text{YO}_{10}-\text{TO}_4-)$, а вторые из цепей $(-\text{XO}_9-\text{XO}_9-)$.

Катионная колонка окружена четырьмя катионно-анионными колонками с одной ориентацией тетраэдров и двумя – с другой. Таким образом, в структуре арканита слои с одной ориентацией тетраэдров чередуются со слоями с противоположной ориентацией тетраэдров. При переходе от глазеритоподобной структуры к арканитоподобной, ориентация части тетраэдров меняется на противоположную. В результате поворота тетраэдров симметрия ячейки понижается от тригональной до орторомбической при сохранении окружения позиции Y в катионно-анионной колонке. Однако позиции X и M в катионной колонке становятся эквивалентным и их координационное окружение меняется на октаэдрическое при ближнем рассмотрении, а с учетом трех удаленных атомов кислорода – на девятикоординированное. В итоге, кристаллохимическая формула соединений структурного типа арканита ($\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$) имеет следующий вид: $\text{X}^{[6+3]}\text{Y}^{[4+6]}\text{TO}_4$. В структуре $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ катионы K^+ заселяют крупные полиэдры $\text{X}^{[6+3]}$ и $\text{Y}^{[4+6]}$, а S^{6+} – T.

Исходя из анализа длин связей X–O и Y–O в полиэдрах XO_9 и YO_{10} следует, что образованию структуры способствуют катионы, стремящиеся к октаэдрическому окружению, при этом большие расстояния X–O будут способствовать вхождению крупных катионов с радиусом более 0.9 Å. Анализируя изо- и гетеровалентные замещения в катионной и анионной части структуры арканита ($\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$), необходимо отметить, что структурный тип арканита наиболее устойчив для катионов с близкими радиусами.

1.1.5. Структурный тип β -тридимита

Структурный тип β -тридимита $\beta\text{-SiO}_2$ широко распространен среди природных соединений. Соединения структурного типа тридимита имеют каркасное строение. Каркас сформирован каналами из шестичленных колец

тетраэдров, связанных общими вершинами, в полостях каналов находятся низкозарядные катионы (рис. 5).

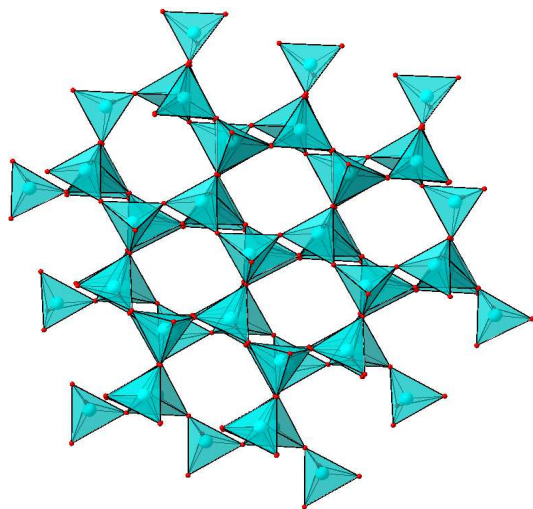


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры β -тридимита.

Каркас структуры минерала тридимита является электронейтральным, однако переход к заряженным анионным каркасам с катионами большого радиуса в полостях вызывает потребность в компенсации заряда и электростатических сил, что приводит к понижению симметрии каркаса из-за дитригонального искажения гексагональных колец и изменению характера дефектности анионных слоев. Данные дефектные слои, принимая катионы A^+ , компенсируют

отрицательный заряд каркаса.

Катионы A^+ заполняют в тридимитоподобном каркасе исключительно полости в каналах, заполнение же второго типа вакансий под тетраэдрами вдоль оси упаковки, снижает устойчивость структуры: при наличии двух общих граней между тетраэдрами и A -содержащим полиэдром, гексагональная тридимитовая топология каркаса становится нестабильной и сменяется кубической кристобалитовой с другой укладкой анионных слоев [21].

Соединения структурного типа β -тридимита при повышении температуры могут претерпевать два вида полиморфных превращений:

- а) *реконструктивные* (сопровождающиеся сменой структурного типа);
- б) *дисторсионные* (сопровождающиеся искажениями идеальной структуры β -тридимита).

Принципиальное различие каркасов, производных от β -тридимита, связано с разной ориентацией тетраэдров в шестичленных кольцах относительно плоскости сеток. Если обозначить тетраэдры, ориентированные своими апикальными вершинами вверх по оси укладки слоев, буквой U (англ. upward), а тетраэдры

противоположной ориентации, т.е. «смотрящие» вниз – буквой D (англ. downward), то можно показать порядок расположения тетраэдров в кольцах.

Теоретически возможны восемь видов колец: 1) UDUDUD, 2) UUUDDD, 3) UUDUDD, 4) UUDDDD (DDUUUU), 5) UDUDDD (DUDUUU), 6) DUDDUD (UDUUDU), 7) DUUUUU (UDDDDD), 8) UUUUUU (DDDDDD), из которых в производных от β -тридимита каркасах известно только первые шесть. Эти шесть колец формируют шесть видов сеток, соответственно шесть видов каркасов:

1. А – каркас (группа кальсилита KAlSiO_4) состоит из тридимитовых сеток, составленных кольцами UDUDUD;
2. В – каркас (группа RbAlSiO_4) из сеток, составленных кольцами UUUDDD;
3. С – каркас (группа бериллонита NaBePO_4) из сеток, составленных кольцами UUDUDD и UDUDUD в численном соотношении 2:1;
4. D – каркас (группа $(\text{H}_3\text{O})\text{ZnPO}_4$) из сеток, составленных кольцами UDUDUD и UUUDDD в численном соотношении 1:3;
5. Е – каркас (группа $\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$) из сеток, составленных равным числом колец UUUUDD и DDDDUU;
6. F – каркас (группа берtrandита $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$) из сеток, составленных равным числом колец UUUDUD и DDDUDU.

Таким образом, особенности строения фосфатов типа β -тридимита обуславливают большое разнообразие возможных заместителей в каркасе и полостях (часто с образованием широких рядов твердых растворов) при сохранении исходного структурного мотива.

1.2. Сложные фосфаты металлов в степенях окисления +1 и +2 в семействе



Реализация структурных типов в том или ином ряду фосфатов зависит, как от природы щелочного металла A^{I} , так и от природы каркасообразующего катиона M^{II} . Классификация фосфатов по щелочным катионам является традиционной и наиболее удобной.

1.2.1. Литийсодержащие фосфаты $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Литийсодержащие фосфаты $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, преимущественно, принадлежат к структурному типу оливина (табл. 1).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики фосфатов $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			a , Å	b , Å	c , Å	β , град	
LiNiPO_4	$Pnma$	Оливин	10.0374(6)	5.8587(3)	4.6802(3)	–	[2]
LiMgPO_4	$Pnma$	Оливин	10.147(2)	5.909(2)	4.692(2)	–	[5]
LiCoPO_4	$Pnma$	Оливин	10.205(1)	5.9226(6)	4.7003(5)	–	[2]
LiZnPO_4	$R3$	Фенакит	13.628(3)	9.096(2)	–	–	[22]
	Cc	Кристобалит	17.2962(1)	9.7753(1)	16.1989(2)	98.953(1)	[23]
	Cc	Кристобалит	17.250(6)	9.767(3)	17.106(6)	110.9(3)	[24]
	$Pna2_1$	Кристобалит	10.0193(1)	4.9657(1)	6.6746(1)	–	[25]
LiFePO_4	$Pnma$	Оливин	10.3297(7)	6.0072(6)	4.6905(4)	–	[4]
LiMnPO_4	$Pnma$	Оливин	10.448(8)	6.098(2)	4.739(4)	–	[6]
LiCdPO_4	$Pnma$	Оливин	10.724 (4)	6.288(1)	4.804 (1)	–	[7]
LiCaPO_4	$P3_1c$	LiNaSO_4	7.5247(1)	–	9.9657(2)	–	[26]
LiSrPO_4	$P6_3$	LiKSO_4	5.002(1)	–	8.209(2)	–	[27]
LiBaPO_4^*	–	–	8.633(7)	8.735(5)	5.211(4)	–	[28]
LiPbPO_4^*	$Pna2_1$	–	7.969(3)	18.591(5)	4.926(1)	–	[29]

*в литературе отсутствуют сведения об отнесении соединения к определенному структурному типу.

В структурном типе оливина кристаллизуются фосфаты, у которых $r(\text{A}^{\text{I}}) < r(\text{M}^{\text{II}})$. Оба катиона Li^+ и M^{2+} занимают октаэдрические позиции. Катион меньшего размера занимает позицию М1 в каркасе, а большего – внекаркасную М2.

Фосфаты LiNiPO_4 и LiCoPO_4 получены золь-гель методом с последующей термообработкой при температуре 973 К [2]. Также описан синтез твердофазным способом, образцы прессовали в таблетки и отжигали при 873 и 1073 К [3].

Оливиноподобный LiMgPO_4 получен в расплаве Li_2SO_4 при 1170 К [5].

Фосфат LiFePO_4 , являющийся аналогом природного минерала трифилита, получен твердофазным способом путем прессования керамических таблеток и последующим отжигом при 723 и 1073 К в азотной атмосфере [4].

Ввиду уникальной (по сравнению с другими щелочными металлами) способности катионов Li^+ находиться в тетраэдрическом окружении, наблюдается кристаллизация фосфатов в неоливиновых формах, в структуре которых присутствуют тетраэдры LiO_4 . Фосфат LiZnPO_4 кристаллизуется в нескольких модификациях: трех кристобалитоподобных и фенакитоподобной [23]. Фенакитовая модификация, полученная гидротермальным способом при 468 К и 13.8 МПа, имеет ромбоэдрическую симметрию. Структура состоит из связанных вершинами чередующихся тетраэдров LiO_4 , ZnO_4 и PO_4 , ориентированных в одном направлении вдоль оси c , при этом все катионы занимают каркасные позиции [22]. $\alpha\text{-LiZnPO}_4$, полученный твердофазным способом при 1123 К, имеет кристобалитоподобную структуру, состоящую из шестичленных колец, образованных чередующимися между собой тетраэдрами ZnO_4 и PO_4 . Катионы Li^+ занимают четырехкоординированные внекаркасные позиции, при этом в направлении оси c ориентирован только один из тетраэдров [23, 24]. В другой кристобалитоподобной модификации $\delta_{\text{I}}\text{-LiZnPO}_4$, синтезированной гидротермальным способом при 368 К в кислой среде, структура представляет собой шестичленные кольца из чередующихся между собой тетраэдров ZnO_4 и PO_4 , в то время как катионы Li^+ занимают четырехкоординированные внекаркасные позиции [25]. Авторами [25] показана частичная разупорядоченность в заселенности позиций $\text{Li}^+/\text{Zn}^{2+}$ – 8%, а также высказано предположение, что $\delta_{\text{I}}\text{-LiZnPO}_4$ является метастабильной фазой и имеют место кинетически заторможенные температурно-индуцируемые обратимые переходы между модификациями LiZnPO_4 : $\alpha \leftrightarrow \delta_{\text{I}} \leftrightarrow \delta_{\text{II}} \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$. Данные ДТА показали наличие эффектов, соответствующих предполагаемым $\delta \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ переходам. Переход между двумя метастабильными модификациями $\delta_{\text{I}} \leftrightarrow \delta_{\text{II}}$ на кривой ДТА обнаружен не был, но о его наличии судили по исчезновению рефлексов отражения на

дифрактограммах. Однако, структурной информации или данных порошковой рентгенографии о существовании β - или γ - LiZnPO_4 в литературе не встречается. Кристаллизация LiZnPO_4 в неоливиновых структурах обусловлена, видимо, стремлением катионов Zn^{2+} занимать преимущественно тетраэдрические позиции и катионов Li^+ находиться в тетраэдрическом окружении. Три кристобаллитоподобные формы LiZnPO_4 являются искаженными модификациями идеальной кубической структуры, обладающей достаточной «гибкостью». Гексагональные кольца вынуждены претерпевать искажения с целью сохранения электронейтральности при переходе от классического «нейтрального» к «заряженным» типам каркаса.

Другим примером фосфатов вида $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, в структуре которых присутствуют тетраэдры LiO_4 , являются соединения с $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$. Информация о кристаллической структуре этих фосфатов впервые была опубликована в работе [29], где, несмотря на краткость описания, уже подчеркивалась топология каркаса отличная от оливиновой. В более современных работах описание структуры дано подробнее. Так, фосфат LiCaPO_4 , синтезированный твердофазным методом термообработкой при 923 и 1073 К, изоструктурен тригональной модификации двойного сульфата LiNaSO_4 [26]. Показано, что каркас структуры LiCaPO_4 образован тетраэдрами LiO_4 и PO_4 , соединенными по общим вершинам и образующих каналы, в которых расположены катионы Ca^{2+} в окружении 8 атомов кислорода.

В работе [27] проведен синтез фосфатов $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) твердофазным методом при 1173 и 1273 К. Описание структур указывает на кристаллизацию LiSrPO_4 в гексагональной модификации, изоструктурной LiKSO_4 при комнатной температуре. LiBaPO_4 имеет орторомбическую структуру, предположительно, схожую с высокотемпературной модификацией LiKSO_4 . Фосфат LiPbPO_4 также кристаллизуется в орторомбической модификации [28]. Общим для всех структур является мотив кристаллической решетки, образованной тетраэдрами LiO_4 и PO_4 , соединенных по общим вершинам, в каналах которой находятся катионы в степени окисления +2. Различия в симметрии обусловлены

разными способами компенсации заряда из-за размеров катионов в каналах. Однако описанные модификации являются структурно-родственными. Так, например, структура LiNaSO_4 при комнатной температуре изоструктурна низкотемпературной модификации LiKSO_4 [30].

1.2.2. Натрийсодержащие фосфаты $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Натрийсодержащие фосфаты вида $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ кристаллизуются в нескольких структурных типах. Основными факторами, определяющими кристаллизацию в определенном структурном типе, являются радиус катиона M^{2+} и его способность к октаэдрической или тетраэдрической координации (исключением являются катионы Mg^{2+} и Cu^{2+} с КЧ = 5), катионы натрия Na^+ в этих соединениях занимают, в основном, шести- и девятикоординированные позиции. Необходимо отметить, что в ряду натрийсодержащих фосфатов более широкое распространение получило явление полиморфизма, по сравнению с литийсодержащими фосфатами (табл. 2).

Таблица 2. Кристаллографические характеристики фосфатов $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			a , Å	b , Å	c , Å	β , град	
NaBePO_4	$P2_1/n$	<i>Бериллонит</i>	8.178(3)	7.818(2)	14.114(6)	90.00(2)	[31]
NaMgPO_4	$P2_12_12_1$	—	8.828(2)	6.821(2)	15.250(4)	—	[32]
NaCuPO_4^*	$P2_12_12_1$	—	9.7098(8)	4.8040(3)	7.1676(6)	—	[33]
	$P2_1/n$	—	6.943(1)	8.848(1)	5.013(1)	97.25(1)	[34]
NaCoPO_4	$Pnma$	<i>Маричит</i>	8.871(3)	6.780(3)	5.023(1)	—	[15]
	$P6_5$	<i>β-тридимит</i>	10.166(1)	—	23.881(5)	—	[15]
	$P2_1/n$	<i>ABW-цеолит</i>	5.221(1)	9.983(1)	7.388(1)	90.210(4)	[16]
	$P2_1/c$	—	5.7865(1)	11.0954(2)	9.9228(1)	92.668(2)	[14]
NaZnPO_4		<i>Бериллонит</i>	8.656(3)	8.106(2)	15.260(5)	89.80(3)	[35]
	$P2_1/n$	<i>ABW-цеолит</i>	5.2210(7)	10.019(2)	7.365(1)	90.25(1)	[36]
NaFePO_4	$Pnma$	<i>Маричит</i>	8.9773(3)	6.8679(2)	5.0434(2)	—	[37]

Продолжение таблицы 2

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град	
	$Pnma$	Оливин	10.4051(4)	6.2216(2)	4.9486(2)	–	
NaMnPO_4	Pmn	Маричит	6.9041(1)	9.0882(1)	5.1134(1)	–	[17]
NaCdPO_4	$Pnma$	Оливин	10.832(4)	6.494(2)	5.055(2)	–	[9]
NaCaPO_4	$Pna2_1$	Арканит	20.397(10)	5.412(4)	9.161(5)	–	[38]
	$P\bar{3}m1$	Глазерит	5.440(5)	–	7.536(6)	–	[39]
NaBaPO_4	$P\bar{3}m1$	Глазерит	5.622(4)	–	7.259(5)	–	[40]
	$C2/m$	–	9.743(3)	5.622(1)	7.260(1)	90.10(3)	[41]
NaPbPO_4	$P\bar{3}m1$	Глазерит	5.5631(5)	–	7.0220(6)	–	[42]
	$P6_3/mmc$	$\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$	5.610(3)	–	7.714(5)	–	

*в литературе отсутствуют сведения об отнесении соединения к определенному структурному типу.

Структура натрий-бериллий фосфата NaBePO_4 (минерал бериллонит) часто рассматривается, как производная от тридимитовой. Особенностью бериллонитового каркаса, составленного из шестичленных колец, в которых соединены вершинами тетраэдры BeO_4 и PO_4 , является наличие двух типов ориентации тетраэдров своими апикальными вершинами UUDUDD и UDUDUD, в отношении 2:1 [31].

Фосфат NaMgPO_4 получен из расплава при 1273 К медленным охлаждением до 873 К и последующим отжигом при 1123 К. В работе [32] описана структура $\alpha\text{-NaMgPO}_4$, кристаллизующегося в орторомбической сингонии при комнатной температуре. Особенностью его структуры является наличие трех позиций для катионов магния, где они находятся в пятикоординированном (тетрагональная пирамида) и тетраэдрическом окружении. В данной работе приводятся сведения об обратимом кинетически заторможенном полиморфном превращении при 690 К в β -модификацию, однако структурной информации о ней в литературе не найдено.

Данные о фазе состава NaNiPO_4 [43] носят устаревший характер, в работе

приведены дифрактограммы и кристаллографические параметры очень близкие к таковым для $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ (пр.гр. *Ст*), описанного в более поздней работе [44].

Фосфат NaCuPO_4 кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: орторомбической и моноклинной. В структуре фосфата $\alpha\text{-NaCuPO}_4$, полученного методом твердофазного синтеза [33, 45], катионы меди Cu^{2+} находятся в пятикоординированном окружении. В $\beta\text{-NaCuPO}_4$, полученном в расплаве хлоридов цезия и натрия, катионы Cu^{2+} находятся в кислородных октаэдрах, искаженных вследствие эффекта Яна-Теллера [33]. В работе [46] приводятся данные по гидротермальному синтезу указанных соединений.

Фосфат NaCoPO_4 кристаллизуется также в нескольких полиморфных модификациях в зависимости от способа получения. Авторами [15] была получена маричитоподобная и тридимитоподобная модификации твердофазным способом при 923 и 1023 К, соответственно, с предварительным отжигом при 623 К. Кристаллическую структуру маричитоподобной фазы можно представить колонками из соединенных ребрами октаэдров CoO_6 вдоль оси *b* и связанных между собой тетраэдрами PO_4 . Образующиеся полости заселены ионами Na^+ с КЧ 6, авторы работы [15] считают КЧ равным 10. Маричитоподобная α -форма обратимо переходит в тридимитоподобную β -форму при 998 К. Структура β -модификации состоит из двух типов шестичленных колец тетраэдров CoO_4 и PO_4 , соединенных вершинами и формирующих колонки, параллельные оси *c*. Кольца тетраэдров различаются ориентацией их апикальных вершин: UUDUDD и UDUDUD. Такой тридимитоподобный каркас существует только при температуре выше 998 К и значительно искажен, размер катионов Na^+ сравнительно мал по сравнению с размерами формируемых каркасных полостей, авторы [15] констатируют формирование сверхструктуры, что приводит к утроению параметра *c*. Фосфат NaCoPO_4 также известен в виде цеолитоподобной модификации с пр. гр. $P2_1/n$, полученной в тефлоновом автоклаве с использованием органических реагентов при 413–433 К. Структура состоит из четырех-, шести- и восьмичленных колец из чередующихся тетраэдров CoO_4 и PO_4 , связанных вершинами. Кольца, соединенные гранями, формируют цепочки

параллельно оси a , в полостях расположены пятикоординированные катионы натрия Na^+ [16]. Гидротермальным способом при 453 К была получена модификация NaCoPO_4 , в структуре которой катионы Co^{2+} находятся в пятикоординированном окружении (тригональная бипирамида) [14]. Также авторы [13] получили модификацию, аналогичную маричитоподобной. Они утверждают, опираясь на данные ДТА, что бипирамидальная модификация переходит в октаэдрическую модификацию при 983 К, а затем в тетраэдрическую при 1193 К, что входит в противоречие с работой [15].

NaZnPO_4 кристаллизуется при комнатной температуре в двух моноклинных модификациях: бериллонито- и цеолитоподобной. Бериллонитоподобная форма получена твердофазным методом в виде порошка, который затем использовался для выращивания монокристалла из расплава Na_2MoPO_4 . Фосфат изоструктурен бериллониту NaBePO_4 , его кристаллическая решетка построена из тетраэдров ZnO_4 и PO_4 , связанных вершинами, различия заключаются в ином наклоне каркасных тетраэдров вдоль направления $[001]$ и небольшом смещении позиций натрия в элементарной ячейке [35]. Цеолитоподобная модификация получена гидротермальным методом при 393 К. Исходя из описания структуры, приведенного в работе [36], можно сделать вывод, что она идентична цеолитоподобной модификации NaCoPO_4 [16]. Каркас структуры также состоит из четырех-, шести- и восьмичленных колец из чередующихся тетраэдров ZnO_4 и PO_4 , в полостях расположены пятикоординированные катионы Na^+ .

Фосфат NaFePO_4 существует в двух структурно-родственных модификациях: маричито- и оливиноподобной. Маричитоподобная форма получена путем твердофазного синтеза при 873 К в потоке аргона с промежуточным прессованием в диски. Получение оливиноподобной модификации проходило в несколько стадий: синтез твердофазным методом LiFePO_4 в атмосфере аргона при 923 К, затем удаление лития по реакции с тетрафтороборатом нитрония NO_2BF_4 и получение целевого продукта по реакции с йодидом натрия NaI при 333 К. Основное различие в структурах модификаций заключается в типе связывания координационных полиэдров FeO_6 между собой:

вершинами в маричите и ребрами в фосфо-олиивине [37].

Фосфат NaMnPO_4 также существует в виде в двух модификаций: природной (оливиноподобной) и синтетической (маричитоподобной). Синтетическая модификация получена гидротермальным способом при 380 МПа и 693 К [17]. В природе существуют минерал натрофилит $\text{Na}(\text{Mn}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})\text{PO}_4$, имеющий структуру оливина [17], однако, синтетический оливиноподобный аналог в настоящее время не получен. В целом, картина полиморфизма аналогична таковой для NaFePO_4 .

Фосфат NaCdPO_4 существует в виде орторомбической модификации со структурой оливина [8, 9].

NaCaPO_4 известен в двух модификациях: низкотемпературной (орторомбической) и высокотемпературной (гексагональной). Орторомбическая форма NaCaPO_4 получена твердофазным способом при 1223 К, его структура описана авторами [38], как производная от структуры арканита ($\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$). Катионы Ca^{2+} находятся в восьмикоординированном состоянии, катионы Na^+ в шестикоординированном, в структуре происходит расщепление позиций катионов Ca^{2+} и Na^+ до трех, что приводит к утроению параметра a ($a \approx 3a(\beta\text{-K}_2\text{SO}_4)$). Полиморфное превращение в гексагональную модификацию происходит при 943 К [39]. Гексагональная форма кристаллизуется в структурном типе глазерита [39, 47].

NaBaPO_4 , полученный из расплава фосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ и буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при 1673 К, кристаллизуется при комнатной температуре в тригональной глазеритоподобной модификации [40]. В NaBaPO_4 разница между радиусами катионов Na^+ и Ba^{2+} ($\Delta r = 0.59 \text{ \AA}$) очень близка к таковой в самом глазерите $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ($\Delta r = 0.62 \text{ \AA}$ между Na^+ и K^+). Структура построена из двух типов колонок: катионно-анионных ($-\text{NaO}_{10}-\text{PO}_4-\text{NaO}_{10}-$) и катионных ($-\text{BaO}_6-\text{BaO}_{12}-\text{BaO}_6-$), параллельных оси c . Авторы [41] получили моноклинную модификацию при 1073 К, однако, в работе изложено только приблизительное описание структуры полученного соединения.

Фосфат NaPbPO_4 известен в двух модификациях: низкотемпературной

(орторомбической) и высокотемпературной (гексагональной) [42]. Соединение получено твердофазным способом при 1073 К. Низкотемпературная форма кристаллизуется в структурном типе глазерита. При 1063 К происходит полиморфное превращение в гексагональную модификацию, изоструктурную α -модификации K_2SO_4 .

Таким образом, в ряду натрийсодержащих соединений $NaM^{II}PO_4$ фосфаты кристаллизуются в структурных типах маричита, арканита и глазерита. Синтез $NaNiPO_4$ позволил бы дополнить сведения об особенностях структурообразования в семействе фосфатов $A^I M^{II} PO_4$.

1.2.3. Калийсодержащие фосфаты $KM^{II}PO_4$

Калийсодержащие фосфаты вида $KM^{II}PO_4$ преимущественно кристаллизуются в структурных типах β -тридимита и арканита. Ряд соединений ($M^{II} = Ni, Mg, Cu, Fe$) не отнесен к какому-либо структурному типу в виду необычной пента-координации катионов M^{2+} (табл. 3).

В отличие от натрийсодержащих фосфатов $NaM^{II}PO_4$ ($M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb$), кристаллизующихся преимущественно в структурном типе глазерита, аналогичные калийсодержащие фосфаты $KM^{II}PO_4$ имеют преимущественно арканитоподобную структуру из-за уменьшения разности между размерами катионов металлов.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики фосфатов $KM^{II}PO_4$

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta (\alpha, \gamma), \text{град}$	
$KBePO_4$	$Pc2_1n$	β -тридимит	8.506(4)	4.937(4)	8.344(5)	—	[48]
$KNiPO_4$	$Pna2_1$	—	8.6333(5)	9.2565(5)	4.9064(9)	—	[49]
	$Pnma$	β -тридимит	8.703(1)	9.255(1)	5.1403(6)	—	[50]
$KMgPO_4$	$P2_1/c$	—	8.549(2)	5.078(1)	18.996(2)	91.68(1)	[51]
	$Pna2_1$	β -тридимит	8.586(1)	9.254(1)	5.2955(7)	—	
	$Pnma$	β -тридимит	8.645(1)	5.2785(7)	9.335(1)	—	

Продолжение таблицы 3

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta (\alpha, \gamma),$ град	
KCuPO ₄ *	$P2_1$	—	8.2778(5)	9.7201(6)	4.9421(3)	92.13(1)	[52]
KCoPO ₄	$P6_3$	—	18.206(1)	—	8.5135(8)	—	[53]
	$P2_1/c$	ABW-цеолит	5.3052(3)	8.5571(4)	10.3926(6)	120.833(2)	[54]
KZnPO ₄	$P6_3$	—	18.155(2)	—	8.504(1)	—	[55]
	$Pna2_1$	β -тридимит	8.7305(7)	9.1651(5)	5.3539(3)	—	[56]
	$Pnma$	β -тридимит	8.7695(5)	5.3490(3)	9.1817(5)	—	
KFePO ₄ *	$P2_1/n$	—	9.6199(10)	8.6756(8)	10.8996(13)	115.577(8)	[57]
KMnPO ₄	$P\bar{1}$	β -тридимит	5.4813(5)	8.627(1)	8.887(1)	87.73(1)	[58]
						89.10(1)	
						88.01(1)	
KCaPO ₄	$P\bar{3}m1$	Глазерит	5.615(1)	—	7.725(2)	—	[39]
KSrPO ₄	$Pnma$	Арканит	7.35	5.56	9.64	—	[59]
KBaPO ₄	$Pnma$	Арканит	7.709(4)	5.663(4)	9.972(5)	—	[60]
KPbPO ₄	$Pnam$	Арканит	7.422(4)	5.637(3)	9.947(6)	—	[61]

*в литературе отсутствуют сведения об отнесении соединения к определенному структурному типу.

Также для калийсодержащих фосфатов наблюдаются полиморфные превращения, сопровождающиеся понижением симметрии, например, от гексагональной до орторомбической ($M^{II} = \text{Ni, Mg, Cu}$).

KBePO₄, полученный твердофазным способом при 1023 К при смешении K₃PO₄ и BeF₂, кристаллизуется в структурном типе β -тридимита [48]. Каркас структуры сформирован шестичленными кольцами из чередующихся тетраэдров BeO₄ и PO₄, связанных по общим вершинам; образующиеся полости заселены катионами K⁺. Тип ориентации апикальных вершин тетраэдров в данных шестичленных кольцах может быть записан, как UUUDDD.

KNiPO₄ кристаллизуется при комнатной температуре в орторомбической

модификации с центросимметричной пространственной группой $Pna2_1$ [49]. Особенностью структуры фосфата, полученного при 1323 К в расплаве KCl, является присутствие пятикоординированных катионов Ni^{2+} в каркасе, построенном из шестичленных колец чередующихся квадратных пирамид NiO_5 и тетраэдров PO_4 . В работах [50, 62] приводятся сведения о двух фазовых переходах при 758 и 853 К, последний из которых сопровождался полиморфным превращением (с сохранением орторомбической симметрии) в модификацию с пространственной группой $Pmna$, в которой центр симметрии отсутствует. Координационное окружение катионов Ni^{2+} менялось на тетраэдрическое и каркас структуры становился тридимитоподобным.

$KMgPO_4$ существует в трех модификациях, полиморфные превращения между которыми происходят при повышении температуры [51]. Фосфат синтезирован твердофазным методом при 1073 К [51], в данной работе также приводится описание получения монокристалла, как гидротермальным способом, так и из расплава. Модификация, существующая при комнатной температуре, имеет моноклинную симметрию и её основной особенностью является наличие в каркасе четырех- (тетраэдр) и пятикоординированных (тетрагональная пирамида) катионов Mg^{2+} , а также катионов K^+ в шести- и семикоординированном окружении. Каркас структуры состоит из шестичленных колец чередующихся полиэдров $(-Mg(2)O_4-P(1)O_4-Mg(1)O_5-P(1)O_4-Mg(2)O_4-P(2)O_4-)$. Тетраэдры MgO_4 и PO_4 связаны по общим вершинам, а $Mg(1)O_5$ связан с одним $P(1)O_4$ общей гранью, а с другим $P(1)O_4$ общей вершиной. Полиморфные превращения, сопровождающиеся повышением симметрии до орторомбической происходят при 635 и 735 К. Каркас структуры становится тридимитоподобным, шестичленные кольца состоят из чередующихся тетраэдров MgO_4 и PO_4 , чьи апикальные вершины ориентированы в направлениях UUUDDD.

$KCuPO_4$ получен гидротермальным способом при температуре 698–863 К и давлении 93–300 МПа [52]. Структура данного фосфата состоит из двух колонок шестичленных колец чередующихся полиэдров $Cu(1)O_5$ и $P(1)O_4$, а также $Cu(2)O_4$ и $P(2)O_4$, связанных общими вершинами и ребрами. Катионы K^+ располагаются в

образующихся полостях в пяти- и семякоординированном окружении.

KCoPO_4 существует в трех полиморфных формах, однако при комнатной температуре кристаллизуются только α - и γ -модификации. У KCoPO_4 обнаружены фазовые переходы при 847 и 873 К [53, 54, 63]. α - KCoPO_4 получен выращиванием монокристалла в гелеобразной системе тетраметилсилоксан/вода. Его структура имеет гексагональную симметрию и состоит из шестичленных колец чередующихся тетраэдров CoO_4 и PO_4 , формирующих два типа колонок вдоль оси c , различие между которыми заключается в ориентации апикальных вершин тетраэдров: UDUDUD и UUUDDD. Структура γ -модификации KCoPO_4 , полученной нагреванием α - KCoPO_4 в расплаве KCl при 1173 К, имеет моноклинную симметрию. Различие в структуре между α - и γ -модификациями KCoPO_4 состоит в ориентации апикальных вершин каркасообразующих тетраэдров. В γ - KCoPO_4 реализуется только один тип ориентации UUUDDD и, соответственно, существует один тип колонок вдоль оси c . По мнению авторов [53, 54, 63], α - KCoPO_4 является метастабильной модификацией, которая при нагревании превращается в β -модификацию и далее в γ - KCoPO_4 , последняя форма является стабильной при комнатной температуре. Обратного перехода в α -форму не происходит и это обстоятельство лежит в основе способа получения γ - KCoPO_4 . Структурная информация о β -модификации в литературе не встречается.

KZnPO_4 имеет три полиморфные формы: гексагональную и две орторомбические, переходы между которыми происходят при 964 и 1056 К и сопровождаются понижением симметрии. Гексагональная форма α - KZnPO_4 получена методом совместного осаждения солей из водного раствора с последующим высушиванием и отжигом при 873 К при воздействии давления в 100 МПа. Структура α - KZnPO_4 состоит из шестичленных колец чередующихся тетраэдров ZnO_4 и PO_4 , формирующих два типа колонок вдоль оси c , различие между которыми заключается в ориентации апикальных вершин тетраэдров: UDUDUD и UUUDDD (1:1) [55], и имеет сходство со структурой α - KCoPO_4 . При 964 и 1056 К гексагональная форма фосфата KZnPO_4 претерпевает полиморфные превращения в орторомбические β - и γ -модификации с пр. гр. $Pna2_1$ и $Pnma$,

соответственно [56]. В этих формах тетраэдры в шестичленных кольцах ориентированы в одном направлении UUUDDD.

KFePO_4 получен гидротермальным методом при 543 К и 10 МПа, его структура расшифрована при 193 К [57]. В каркасе структуры присутствуют катионы железа Fe^{2+} в пятикоординированном (тригональная бипирамида) и тетраэдрическом окружении. Пары связанных гранями тригональных бипирамид FeO_5 и тетраэдров PO_4 , чередующиеся со связанными вершинами четырьмя тетраэдрами FeO_4 и PO_4 , формируют "ленты", параллельные оси a . Эти "ленты", связанные общими вершинами вдоль направлений $[011]$ и $[0\bar{1}1]$, формируют отрицательно заряженный каркас вдоль направлений a и b ; катионы K^+ расположены в полостях в семи- и восьмикоординированном окружении.

KMnPO_4 , синтезированный в расплаве KCl при 1303 К, имеет тригональную симметрию [58]. Каркас структуры сформирован шестичленными кольцами из чередующихся тетраэдров MnO_4 и PO_4 , их апикальные вершины ориентированы в направлении UUUDDD. Кольца создают каналы параллельно оси b , полости в которых занимают катионы K^+ в шести- и восьмикоординированном окружении. По данным ДТА данный фосфат претерпевает два фазовых перехода при 603 и 626 К. Структурная информация о высокотемпературных модификациях в литературе отсутствует.

KCaPO_4 известен в двух модификациях [39], структурная информация имеется только о высокотемпературной форме. Полиморфное превращение происходит при 948 К и является кинетически заторможенным [47], переход в низкотемпературную модификацию происходит медленно и получить ее без примеси высокотемпературной формы не удалось. Высокотемпературная модификация имеет гексагональную симметрию и изоструктурна минералу глазериту $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$.

KSrPO_4 , синтезированный твердофазным способом при 1423 К, кристаллизуется в структурном типе арканита [59]. Катионы Sr^{2+} и K^+ находятся в девяти- и десяти координированном окружении, соответственно. Структура состоит из двух типов колонок: катионно-анионных $(-\text{PO}_4-\text{K}\text{O}_{10}-\text{PO}_4-)$ и

катионных ($-\text{SrO}_9-\text{SrO}_9-$), параллельных оси c .

KBaPO_4 , синтезированный в расплаве при 923 К из смеси фосфата (пирофосфата) калия и фторида бария, также имеет структуру минерала арканита [60]. В каркасе структуры можно выделить два типа колонок, параллельных оси c : катионно-анионные ($-\text{PO}_4-\text{KO}_{10}-\text{PO}_4-$) и катионные ($-\text{BaO}_9-\text{BaO}_9-$).

KPbPO_4 синтезирован твердофазным методом при 973 К. В структуре фосфата полиэдры $[\text{Pb}(1)/\text{K}(1)\text{O}_6]$ уложены вдоль оси a и, будучи связанными двумя ребрами, формируют бесконечные цепи $[\text{Pb}(1)/\text{K}(1)\text{O}_4]_\infty$. Эти цепи, связанные между собой тетраэдрами PO_4 , формируют отрицательно заряженный трехмерный каркас; атомы $\text{Pb}(2)/\text{K}(2)$ находятся в его полостях, сохраняя общую электронейтральность структуры. На кривой ДСК фосфата были обнаружены эндоэффекты при 1036 и 1327 К [61].

Таким образом, калийсодержащие фосфаты кристаллизуются в нескольких тридимито- и цеолитоподобных формах. Для фосфатов, содержащих щелочно-земельные элементы, характерны структурные типы арканита и глазерита. Некоторые полиморфные модификации двойных фосфатов $\text{KM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ не отнесены к какому-либо структурному типу и содержат каркасообразующие катионы в пяти- и четырехкоординированном состоянии.

1.2.4. Рубидийсодержащие фосфаты $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Большинство рубидийсодержащих фосфатов данного типа кристаллизуется в тридимито- и цеолитоподобных каркасах (табл. 4). Для представителей вида $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ наблюдается ряд термоиндуцированных полиморфных переходов, сопровождающихся повышением симметрии.

Таблица 4. Кристаллографические характеристики фосфатов $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			a , Å	b , Å	c , Å	β , град	
RbBePO_4	$Pna2_1$	β -тридимит	8.587(3)	8.636(3)	5.012(2)	—	[48]
RbNiPO_4	$Pc2_1/n$	ABW-цеолит	9.28673(5)	5.08216(2)	8.93493(4)	—	[64]

Продолжение таблицы 4

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град	
RbMgPO ₄	$Pna2_1$	β -тридимит	26.535(1)	9.2926(3)	5.3368(2)	—	[65]
	$Pna2_1$	β -тридимит	8.7938(3)	9.3698(3)	5.3956(1)	—	
	$Pnma$	β -тридимит	8.7907(3)	5.4059(1)	9.3949(3)	—	
RbCuPO ₄	$Pnma$	ABW-цеолит	8.9318(2)	16.1181(2)	8.5666(2)	—	[66]
	$P2_1$	ABW-цеолит	8.6030(3)	9.5880(2)	9.6593(3)	91.422(2)	[66]
RbCoPO ₄	$P2_1$	ABW-цеолит	8.8377(8)	5.4150(5)	8.9723(8)	90.212(2)	[67]
RbZnPO ₄ *	$P2_1$	—	8.855(3)	5.408(1)	8.956(4)	90.90(3)	[68]
RbMnPO ₄	$P2_1$	ABW-цеолит	8.9476(3)	5.4511(2)	9.1655(3)	90.2912(8)	[69]
RbCdPO ₄ *	$Pna2_1$	—	9.091(1)	9.038(2)	5.551(2)	—	[70]
RbSrPO ₄ *	$P2_1/m$	—	7.8009(2)	5.7479(2)	10.0645(3)	90.743(3)	[71]
RbBaPO ₄	$Pnma$	Арканит	7.812(2)	5.740(1)	10.056(2)	—	[72]
RbPbPO ₄	$Pnma$	Арканит	7.635(4)	5.750(3)	10.151(6)	—	[61]

*в литературе отсутствуют сведения об отнесении соединения к определенному структурному типу.

RbBePO₄, полученный твердофазным способом при 1023 К при смешении Rb₃PO₄ и BeF₂, кристаллизуется в структурном типе β -тридимита. Каркас структуры сформирован шестичленными кольцами из чередующихся тетраэдров BeO₄ и PO₄, связанных по общим вершинам, образующиеся полости заселены катионами Rb⁺. Тип ориентации апикальных вершин тетраэдров в данных шестичленных кольцах может быть записан, как UUUDDD [48].

Кристаллическая структура RbNiPO₄, полученного золь-гель методом при 1023 К носит цеолитоподобный характер. Каркас структуры сформирован восьмичленными кольцами из тетраэдров NiO₄ и PO₄, полости заняты катионами Rb⁺ в восьмикоординированном окружении [64].

RbMgPO₄, полученный твердофазным способом при 1173 К, кристаллизуется при комнатной температуре в орторомбической модификации. Особенностью структуры является расщепление позиций катионов магния Mg²⁺ до трех, при этом

в одной из этих позиций катион имеет не тетраэдрическое, а пятикоординированное окружение (квадратная пирамида). Это становится возможным, благодаря сильному наклону одного из тетраэдров $P(2)O_4$, что вызывает формирование "сверхструктуры" и, как следствие, утроение параметра a . Данный фосфат претерпевает полиморфные превращения при 442 и 457 К в орторомбические β - и γ -модификации с пр. гр. $Pna2_1$ и $Pnma$, соответственно. В этих модификациях катионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические позиции, формируя тридимитоподобный каркас из шестичленных колец чередующихся тетраэдров MgO_4 и PO_4 [65].

$RbCuPO_4$, полученный золь-гель-методом при 1023 К, кристаллизуется при комнатной температуре одновременно в двух модификациях: орторомбической и моноклинной, имеющих цеолитоподобную топологию каркаса [66]. Обе модификации содержат катионы меди Cu^{2+} в тетраэдрическом окружении, медьсодержащие полиэдры искажены вследствие эффекта Яна-Теллера. В работе [73] приведены данные ДТА, согласно которым фосфат $RbCuPO_4$ претерпевает два фазовых перехода при 683 и 823 К, причем на кривой охлаждения воспроизводится только последний. Моноклинная модификация, по-видимому, является метастабильной, и полиморфное превращение между комнатной орторомбической и моноклинной модификациями кинетически затруднено. Замечено, что нагрев и охлаждение непрессованного образца приводит к доминированию (9:1) моноклинной фазы, а повторный нагрев и охлаждение после прессования в диски приводит к кристаллизации исключительно орторомбической формы. Данных о высокотемпературной модификации, существующей выше 823 К, в литературе не встречается.

$RbCoPO_4$, полученный гидротермальным способом при 453 К, кристаллизуется в моноклинной цеолитоподобной модификации. Каркас структуры представляет собой слои шестичленных колец из чередующихся тетраэдров CoO_4 и PO_4 [67].

$RbZnPO_4$ синтезирован твердофазным способом при 1373 К. Каркас структуры построен из перпендикулярных оси a колонок восьмичленных колец из

чередующихся квадратных пирамид ZnO_5 , тетраэдров ZnO_4 и PO_4 . Катионы рубидия Rb^+ занимают шести- и восьмикоординированные позиции внутри полостей формируемых слоями колец [68].

RbMnPO_4 получен твердофазным методом путем последовательного обжига при 773, 1073 и 1323 К. Структура фосфата содержит катионы марганца Mn^{2+} в тетраэдрическом и пятикоординированном окружении (квадратная пирамида), её каркас сформирован колонками из шестичленных колец чередующихся полиэдров $\text{MnO}_5/\text{MnO}_4$ и PO_4 , перпендикулярно оси a [69, 74].

RbCdPO_4 кристаллизуется в орторомбической модификации с пр.гр. $Pna2_1$ [69]. Однако детальной структурной информации в литературе не найдено.

RbSrPO_4 получен методом твердофазного синтеза при 1173–1273 К в восстановительной атмосфере. В работе [71] проведено уточнение структуры методом Ритвельда, однако, полиэдрическое описание структуры отсутствует. Приведенные в приложении к статье длины связей вызывают сомнение в качестве уточнения – слишком широкий разброс и нехарактерные для фосфатных тетраэдров в ортофосфатах значения длин связей $\text{P}-\text{O}$: 1.42(3) и 1.66(3) Å.

RbBaPO_4 , полученный в расплаве молибдата рубидия, кристаллизуется в структурном типе арканита [72]. В каркасе структуры можно выделить два типа колонок, параллельных оси c : катионно-анионные $(-\text{PO}_4-\text{RbO}_{10}-\text{PO}_4-)$ и катионные $(-\text{BaO}_9-\text{BaO}_9-)$. По данным ДТА фосфат испытывает фазовый переход при 1333 К.

RbPbPO_4 синтезирован твердофазным методом при 873 К. В структуре фосфата полиэдры $[\text{Pb}(1)/\text{Rb}(1)\text{O}_6]$ уложены вдоль оси a и будучи связанными двумя ребрами формируют бесконечные цепи $[\text{Pb}(1)/\text{Rb}(1)\text{O}_4]_\infty$. Эти цепи, связанные между собой тетраэдрами PO_4 , формируют отрицательно заряженный трехмерный каркас; атомы $\text{Pb}(2)/\text{Rb}(2)$ находятся в его полостях, сохраняя общую электронейтральность структуры. На кривой ДСК фосфата были обнаружены эндо-эффекты при 962 и 1273 К [61].

Полиморфизм в ряду рубидийсодержащих фосфатов имеет сходную картину с таковым в ряду калийсодержащих соединений. Часть фосфатов

кристаллизуются в нескольких тридимито- и цеолитоподобных формах. Двойные фосфаты $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$) содержат каркасообразующие катионы в 5- и 4-координированном состоянии. Для фосфатов, содержащих щелочно-земельные элементы, ожидается кристаллизация в структурных типах арканита или глазерита. Синтез фосфатов RbFePO_4 , RbCaPO_4 и RbSrPO_4 может подтвердить и дополнить данные о фазо- и структурообразовании в этом ряду представителей семейства $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$.

1.2.5. Цезийсодержащие фосфаты $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Цезийсодержащие фосфаты вида $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ кристаллизуются преимущественно в структурном типе β -тридимита (табл. 5).

Таблица 5. Кристаллографические характеристики фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$

Соединение	Пр. гр.	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки				Литература
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град	
CsBePO_4	$Pnam$	β -тридимит	8.713(4)	8.836(5)	5.147(4)	—	[48]
CsMgPO_4	$P2_1/n$	β -тридимит	9.58199(2)	8.95501(1)	5.50344(2)	90.68583(1)	[78]
	$Pnma$	β -тридимит	8.9327(2)	5.5277(2)	9.6487(3)	—	[79]
CsCuPO_4	$Pm2_1n$	ABW-цеолит	5.3362(9)	8.8712(20)	8.967(18)	—	[80]
	$Cmcm$	—	7.0176(10)	6.8494(5)	22.691(2)	—	[80]
CsCoPO_4	$P2_1$	β -тридимит	9.2063(2)	5.4734(1)	9.2738(2)	90.394(1)	[76]
	$P2_1/a$	β -тридимит	18.4403(3)	5.47502(8)	9.3231(2)	90.315(1)	[76]
	$Pn2_1a$	β -тридимит	9.2027(2)	5.4763(1)	9.4007(2)	—	[76]
	$Pnma$	β -тридимит	9.1572(2)	5.4973(1)	9.4360(2)	—	[76]
CsZnPO_4	$P2_1/a$	β -тридимит	18.33(8)	5.45(4)	9.25(6)	90.14(8)	[81]
	$Pn2_1a$	β -тридимит	9.246(9)	5.468(6)	9.359(7)	—	[81]
	$Pnma$	β -тридимит	9.915(5)	5.493(5)	9.406(5)	—	[81]
CsMnPO_4	$Pn2_1a$	β -тридимит	9.128(3)	5.595(1)	9.575(2)	—	[82]
CsPbPO_4	$Pnma$	Арканит	9.930(9)	5.655(5)	8.954(8)	—	[61]

*в литературе отсутствуют сведения об отнесении соединения к определенному структурному типу

Некоторые исследователи настаивают на принадлежности структуры данных фосфатов к типу ABW-цеолитов [75]. Однако хотя эта классификация проводится на основе структурных особенностей веществ, она не является фундаментальной в понимании теоретической кристаллохимии, а скорее имеет прикладную направленность, охватывая большое количество различных соединений. В рядах цезийсодержащих фосфатов имеет место явление полиморфизма. Переходы между фосфатами сопровождаются повышением симметрии, в ряде работ изучено влияние размера частиц на энтальпию полиморфных переходов [76, 77].

CsBePO_4 , полученный твердофазным способом при 1023 К при смешении Cs_3PO_4 и BeF_2 , кристаллизуется в структурном типе β -тридимита [48]. Каркас структуры построен из колонок шестичленных колец чередующихся тетраэдров BeO_4 и PO_4 , связанных по общим вершинам; образующиеся полости заселены катионами Cs^+ .

CsMgPO_4 известен в двух модификациях: орторомбической (существует при комнатной температуре) и моноклинной (низкотемпературной). Полиморфное превращение происходит при 220 К и характеризуется относительно небольшими изменениями энтальпии и энтропии ввиду структурной близости этих модификаций [83]. Каркас структуры обеих модификаций сформирован колонками вдоль оси b из шестичленных колец чередующихся тетраэдров MgO_4 и PO_4 , чьи апикальные вершины ориентированы в направлении UUUDDD. Образующиеся полости заселены катионами Cs^+ . Различие между двумя модификациями заключается в происходящем при понижении температуры развороте тетраэдров MgO_4 и PO_4 , что приводит к искажению колец и понижению симметрии [78, 79].

CsCuPO_4 , полученный твердофазным способом при 923 К, кристаллизуется при комнатной температуре одновременно в двух модификациях с одинаковой орторомбической симметрией, но различной топологией каркаса: слоистой и каркасной [80]. Структура слоистой α -модификации содержит одну кристаллографически независимую позицию катионов Cu^{2+} , находящихся в октаэдрическом окружении, искаженном вследствие эффекта Яна-Теллера. Основу структуры α - CsCuPO_4 составляют слои $-(\text{CuPO}_4)-$, в которых плоские квадратные

комплексы $[\text{CuPO}_4]$ связаны тетраэдрами PO_4 . В структуре каркасного $\beta\text{-CsCuPO}_4$ имеют место две кристаллографические позиции тетраэдрически координированных катионов Cu^{2+} . Тетраэдры CuO_4 и PO_4 объединены в трехмерный каркас, в полостях которого расположены катионы Cs^+ . Авторы [80] считают каркасную модификацию низкотемпературной, а слоистую – высокотемпературной. Видимо, температура синтеза близка к температуре полиморфного перехода, который является кинетически заторможенным, а слоистая модификация – метастабильной при комнатной температуре.

CsCoPO_4 и CsZnPO_4 существуют в четырех полиморфных формах: двух моноклинных и двух орторомбических. Переходы между ними происходят с повышением температуры. Структура всех модификаций сформирована колонками вдоль оси b из шестичленных колец чередующихся тетраэдров $\text{CoO}_4/\text{ZnO}_4$ и PO_4 , различие заключается развороте каркасообразующих тетраэдров, что приводит к искажению колец и понижению симметрии [75, 76, 81]. В случае CsZnPO_4 в литературе не удалось обнаружить структурной информации о фазе, существующей ниже 250 К, однако, её существование подтверждено в ряде публикаций [77, 84, 85]. В работах [76, 77] показано влияние размера частиц на энтальпию фазового перехода между моноклинными модификациями фосфатов: при уменьшении размера частиц уменьшается энтальпия фазового перехода, а в случае CsZnPO_4 он исчезает вовсе при диаметре частиц $d < 0.1$ мм. Подобный эффект был назван «giant particle size effect». На другие фазовые переходы в указанных фосфатах размер частиц не оказывает влияния.

CsMnPO_4 кристаллизуется при комнатной температуре в орторомбической модификации [82]. Структура фосфата состоит из колонок, уложенных вдоль оси b , и состоящих из шестичленных колец чередующихся тетраэдров MnO_4 и PO_4 .

CsPbPO_4 кристаллизуется в орторомбической модификации. Основу структуры составляют уложенные вдоль оси a бесконечные цепочки, состоящие из полиэдров PbO_5 . Цепочки свинецсодержащих полиэдров, связанные между собой тетраэдрами PO_4 , формируют полости, занятые катионами Cs^+ . На кривой ДСК фосфата были обнаружены эндоэффекты при 901 и 1081 К [61].

Из анализа литературных источников следует, что концентрационные поля существования различных структурных типов для соединений вида $A^I M^{II} PO_4$ четко не установлены. Отрывочный характер сведений о фазообразовании и отсутствие системного подхода при изучении влияния катионного состава на структурные особенности двойных фосфатов $A^I M^{II} PO_4$ затрудняют обобщение и выявление зависимостей свойств от структуры соединений и их состава.

В рамках систематического исследования представляет интерес изучить полную картину фазообразования соединений состава $A^I M^{II} PO_4$, содержащих различные катионы в полостях и каркасе структуры, в том числе двойные и тройные фосфаты с разнотипными катионами M^{II} в каркасе структуры.

1.3. Свойства фосфатов семейства $A^I M^{II} PO_4$. Области потенциального применения

Особенности структуры каркасных фосфатов семейства $A^I M^{II} PO_4$ обуславливают их полезные физико-химические свойства, часто удачно сочетающиеся в одном материале и определяющие широкие потенциальные возможности их практического применения.

Многие соединения данного семейства не испытывают химической деградации при нагревании до 1273–1473 К.

Необходимо отметить, что литий- и натрийсодержащие фосфаты железа (II), принадлежащие к структурным типам оливина и маричита, нашли широкое применение в качестве катодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [3, 10, 12, 37]. Маричитоподобный фосфат $NaMnPO_4$ предлагался в качестве материала подложки для получения наноразмерных образцов золота [86].

Отсутствие геометрических ограничений перемещению внекаркасных катионов A^+ небольшого размера из одной полости в другую в кристаллической структуре ряда соединений семейства $A^I M^{II} PO_4$ и тот факт, что число структурно и энергетически эквивалентных кристаллографических позиций может быть больше числа перемещающихся катионов, обуславливают ионную проводимость

некоторых соединений данного семейства. У фосфатов щелочных металлов (лития, натрия) при повышении температуры наблюдается рост ионной проводимости. В работе [87] у фосфатов LiCaPO_4 и NaBaPO_4 изучена ионная проводимость при 600 К и она составляет $5.59 \cdot 10^{-7}$ и $3.43 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно.

Следует отметить, что каркасные фосфаты семейства $A^I M^II \text{PO}_4$ широко изучаются в связи с их магнито- и сегнетоэлектрическими свойствами и нелинейно-оптической активностью, проявляющейся в эффекте генерации второй гармоники лазерного излучения [8, 49, 54, 62, 63, 77, 81].

Благодаря кристаллографическим особенностям катионного окружения, широко ведутся исследования, направленные на изучение люминесцентных свойств фосфатов данного семейства, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ). Есть сведения о люминесцентных свойствах фосфатов LiCaPO_4 , LiSrPO_4 , NaMgPO_4 , NaZnPO_4 , NaCaPO_4 , NaBaPO_4 , KMgPO_4 , KCaPO_4 , KSrPO_4 , RbSrPO_4 , CsMgPO_4 , CsZnPO_4 легированных РЗЭ [71, 88–97].

Ряд соединений $A^I M^II \text{PO}_4$ относится к цеолитоподобным материалам (типа ABW), так как порядок расположения атомов в них делает возможным формирование каркаса, содержащего внутренние каналы и полости, которые способны вмещать ионы, атомы и молекулы веществ, чей размер соответствует размеру свободного пространства. Интерес к данным фосфатам связан с применением их в качестве ионообменных веществ, адсорбентов, молекулярных сит, катализаторов химических реакций. Следующие отдельные фосфаты или их полиморфные модификации могут быть отнесены к ABW-цеолитам: NaZnPO_4 , NaCoPO_4 , $\gamma\text{-KCoPO}_4$, RbCoPO_4 , RbNiPO_4 , CsCoPO_4 , CsZnPO_4 [16, 36, 54, 64, 66, 67, 69].

Для прогноза областей применения и совершенствования технологии изготовления керамических материалов необходимо знание их теплофизических свойств, к которым традиционно относят теплоемкость, тепловое расширение и теплопроводность.

Кроме того, знание термодинамических параметров процессов с участием каркасных фосфатов необходимо для решения вопроса об их направленном

синтезе, определении возможности протекания реакций с их участием, понимании роли структуры и динамики кристаллической решетки в объяснении теплофизических свойств. Информация о термодинамических свойствах фосфатов семейства $A^I M^{II} PO_4$ существенно ограничена. Имеется несколько публикаций о температурной зависимости теплоемкости фосфатов: $NaFePO_4$, $RbMnPO_4$, $CsZnPO_4$, $CsCoPO_4$, $CsMgPO_4$ [79–81]. Данные о тепловом расширении и теплопроводности фосфатов указанного семейства в литературе не найдены, за исключением работы [25]. В данной работе приведены объемные коэффициенты теплового расширения δ_I - и δ_{II} -модификаций $LiZnPO_4$, равные $38 \cdot 10^{-6}$ К и $52 \cdot 10^{-6}$ К, соответственно.

У ряда соединений изучены магнитные свойства при низкой температуре. В работах [14, 49, 74] приводятся данные о температурной зависимости магнитной восприимчивости фосфатов: $NaCoPO_4$, $KNiPO_4$, $RbMnPO_4$. Для этих фосфатов наблюдается переходы из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при понижении температуры.

Одним их наиболее приоритетных направлений химического материаловедения является иммобилизация отходов ядерного топливного цикла и, по возможности, их дальнейшее использование. Подобными объектами являются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), содержащие радионуклид ^{137}Cs . Также радионуклид ^{137}Cs является не только радиотоксичным компонентом ЖРО, но и источником «мягкого» гамма-излучения, которое используется в медицине и промышленности.

В течение последних 40 лет способы отверждение этих отходов были связаны с использованием стеклообразных и керамических материалов. Применение в качестве матриц алюминофосфатных и борофосфатных стекол было основано на физико-химической стойкости получаемого продукта. Однако остекловывание не подходит для иммобилизации отходов, содержащих летучие радионуклиды, так как этот процесс проходит при 1273–1473 К и возможен унос радиоактивного цезия в газовую фазу.

Другим способом является использование низкотемпературных фосфатных

керамик или CBPCs (Chemically Bonded Phosphate Ceramics) [99]. Этот метод предполагает иммобилизацию радионуклидов в твердых гидратированных фосфатных материалах типа керамикрита ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Процесс получения керамикрита протекает при низкой температуре с использованием сорбирующих агентов по реакции ионного обмена [100]. Этот метод не является перспективным для высоко- и среднеактивных ЖРО ввиду возможного радиолиза гидратированной воды и разрушения цементного компаунда.

Более многообещающим путем иммобилизации цезийсодержащих ЖРО является использование силикатных и фосфатных керамических материалов со структурами природных минералов поллуцита ($(\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$), лейцита (KAlSi_2O_6), лангбейнита ($\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$), коснарита ($\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$), голландита ($\text{BaAl}_2\text{TiO}_6$) и β -тридимита ($\beta\text{-SiO}_2$) [101–105].

Применение фосфатных материалов со структурой β -тридимита для иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs с последующим использованием в качестве активной части радиоизотопных источников промышленного и медицинского назначения основано на относительно высоком содержании этого элемента и их термической, гидролитической и радиационной стойкости. В настоящее время цезиевые радиоизотопные источники изготавливаются на основе хлорида цезия, хорошо растворимого в воде и обладающего коррозионной активностью. В качестве материала активной части цезиевого источника предлагается использовать фосфат CsMgPO_4 , с высоким содержанием цезия – 52.7 мас. % [73]. Партнерами цезия в таких соединениях могут быть металлы в степени окисления +2, стремящиеся к тетраэдрическому окружению: Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Fe, Cu.

Таким образом, изучение каркасных фосфатов семейства $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ представляет интерес как для фундаментальной науки – понимания взаимосвязи между химическим составом, строением и свойствами соединений, так и для исследований прикладного характера – поиска новых материалов, обладающих термической, химической и радиационной устойчивостью и другими, важными в практическом отношении, свойствами.

1.4. Методы синтеза безводных фосфатов

Для получения безводных фосфатов семейства $A^I M^II PO_4$ применяют методы, основанные на реакциях, протекающих в твердых фазах, в водных растворах (совместного осаждения и гидротермальный), в расплавах (хлориды и молибдаты щелочных металлов).

Твердофазный метод является одним из наиболее общих и часто используемых методов синтеза каркасных фосфатов. При получении фосфатов по методу твердофазного спекания в качестве исходных реагентов используют соли (нитраты, хлориды, карбонаты) соответствующих элементов и дигидрофосфат аммония. Тонкую смесь исходных реагентов подвергают последовательной термообработке при ряде температур с промежуточным диспергированием. В некоторых случаях для более полного протекания реакции, а также приготовления керамических образцов, смесь тщательно диспергируют, прессуют в цилиндры и обжигают при высоких температурах (1073–1273 К и выше) [3, 4, 15, 23, 27, 33, 45, 37, 38, 48, 51, 59, 61, 68, 69, 74, 80].

Повысить реакционную способность исходных реагентов и интенсифицировать протекание твердофазных реакций позволяет способ механохимического активирования. Он включает обработку твердых веществ и их смесей в измельчительных аппаратах и способствует возникновению новых активных центров на свежесформированной поверхности твердых тел и ускорению диффузионных процессов [106, 107].

Недостатком, по сравнению с другими методами, является необходимость применения для получения однофазного конечного продукта более высоких температур отжига, которые определяются температурами разложения используемых реагентов и промежуточных соединений. В некоторых случаях эти температуры могут превышать температуры разложения синтезируемых продуктов, вследствие чего некоторые соединения невозможно получить этим методом. Кроме того, необходимо тщательное диспергирование порошков на каждой стадии.

Метод совместного осаждения, наряду с твердофазным, является одним из наиболее часто применяемых методов синтеза. При синтезе по этому методу водные растворы солей элементов сливают при перемешивании, затем медленно добавляют раствор фосфорного реагента, раствор высушивают при 353 К, и подвергают последовательной термообработке в условиях свободного доступа воздуха при ряде температур. Поэтапный нагрев чередуют с диспергированием на каждой стадии [55, 78, 81, 105].

Метод совместного осаждения из водных растворов позволяет добиться практически молекулярной степени смешения реагентов на начальной стадии процесса, что обуславливает использование более низких температур синтеза (по сравнению с твердофазным методом), получаемый при этом продукт обладает более высокой кристалличностью. Недостатком этого метода является возможное образование при осаждении побочных продуктов (оксофосфатов, пирофосфатов), которые при дальнейшем отжиге могут кристаллизоваться как примесные фазы. Поэтому при выборе условий образования фосфатов необходимо учитывать определенный порядок смешения растворов при постоянном перемешивании реакционной смеси.

Золь-гель метод также является одним из наиболее часто применяемых методов синтеза. При синтезе по этому методу водные растворы солей металлов сливают при перемешивании, затем медленно добавляют раствор фосфорного реагента, гель высушивают при 353 К, и подвергают последовательной термообработке в условиях свободного доступа воздуха при ряде температур. Поэтапный нагрев чередуют с диспергированием на каждой стадии [2, 64. 66]. Часто порошки прессуют в цилиндры и спекают при 873–1273 К в течение 48–72 часов.

При выборе условий образования двойных и более сложных фосфатов в золь-гель синтезе необходимо учитывать определенный порядок смешения растворов. Любое изменение этого порядка может привести к получению неомогенного геля и в дальнейшем к образованию посторонних фаз. Кроме того, необходимо соблюдать определенную последовательность и продолжительность стадий

термообработки, которые чередуются с диспергированием образцов. Это обеспечивает контролируемое фазообразование и способствует формированию однофазного конечного продукта [78, 79]. Использование ультразвуковых волн для гомогенизации геля и интенсификации прохождения реакции в гелевой фазе позволяет снизить конечную температуру синтеза, а также уменьшить количество примесей.

Одной из модификаций золь-гель метода синтеза является использование органических комплексообразователей, в литературе этот способ известен, как «метод Печини». В качестве таких комплексообразователей выступают, например, этиленгликоль и лимонная кислота. В ходе смешения реагентов образуются металл-цитратные комплексы, формирующие гелеобразный коллоидный раствор, который высушивают при 353 К и подвергают последовательной термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 408 и 633 К для разложения этих органических солей. Далее поэтапный нагрев чередуют с диспергированием на каждой стадии, спекая реакционную смесь при 873–1273 К в течение 48–72 часов [108–111]. Преимуществом данной модификации золь-гель метода является получение реагирующих частиц с большой свободной поверхностью, образующихся в результате разложения комплексных солей, таким образом, увеличивается скорость диффузионных процессов и общая реакционная поверхность.

Этот метод иногда позволяет получить уникальные соединения, которые не удастся получить никаким другим способом. Недостатком метода Печини является значительный расход органических реагентов, которые необходимо использовать в избытке, а также выделение в ходе реакции большого количества токсичных соединений – продуктов разложения органических комплексов.

Гидротермальный метод позволяет осуществить процесс синтеза кристаллических фосфатов при низкой температуре (373–623 К) и давлении (15–300 МПа) и есть возможность получить монокристалльные образцы для рентгеноструктурного анализа. Параметрами гидротермального синтеза, влияющими на скорость протекания процессов и свойства образующихся

продуктов, являются начальное значение рН среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. Синтез осуществляется в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени [14, 16, 17, 22, 25, 46, 51, 52, 57, 67].

Применяются несколько способов синтеза этим методом:

1. Исходные реагенты (оксиды, соли элементов, ортофосфорную кислоту) в определенных мольных соотношениях смешивают в водной среде и выдерживают при 473–623 К в автоклавах в течение определенного времени. Важным фактором получения фаз заданного состава является начальное значение рН раствора ($1 < \text{pH} < 2$).

2. Стехиометрические количества водных растворов солей элементов сливают при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем медленно добавляют раствор ортофосфорной кислоты. Полученный раствор высушивают при 353 К в течение 24 часов, вновь обводняют и выдерживают при 373–623 К в автоклаве.

Условия синтеза сильно влияют на возможность образования конечного продукта, поэтому применение гидротермального метода требует значительных затрат времени и средств для выяснения специфики процессов образования твердых продуктов, а именно исследования систем для выбора оптимальных соотношений реагентов, температуры и давления.

При протекании реакций в расплаве в качестве растворителей используются хлориды и молибдаты щелочных металлов (CsCl , NaCl , Na_2MoO_4 , Rb_2MoO_4), также в работах [5, 32, 35, 40, 49, 51, 58, 60, 72, 79], описан случай использования буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и фторида бериллия BeF_2 , соответственно. При получении фосфатов по реакции в расплаве нагревают тонкую смесь стехиометрических количеств ортофосфата или пиррофосфата металла и соли, выбранной в качестве растворителя. В случае использования расплава молибдатов щелочных металлов в состав реагентов входят дигидрофосфат аммония и ортофосфаты или пиррофосфаты металлов. Реакцию проводят при температурах порядка 1073–1473

К в течение нескольких часов. Полученный расплав медленно охлаждают и отмывают растворимую часть подкисленной водой, нерастворимую часть высушивают.

Недостатками являются длительная сушка, отмывка образцов и высокая температура, к преимуществам, несомненно, относится возможность получения монокристаллических образцов.

ГЛАВА 2. Синтез сложных фосфатов вида $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ca, Sr$) и экспериментальные методы их исследования

2.1. Объекты исследования

В работе с использованием метода совместного осаждения и твердофазным способом были получены магний-, цинк-, кобальт-, никель-, марганец-, медьсодержащие фосфаты и исследованы методами рентгенографии (в том числе высокотемпературной), ИК-спектроскопии, дифференциально-термическим и микронзондовым анализами, проведены термохимические эксперименты методами адиабатической вакуумной и дифференциально-сканирующей калориметрии с некоторыми фосфатами. На основе синтезированных соединений получены керамические материалы, исследована их твердость и химическая устойчивость.

Были синтезированы двойные фосфаты щелочных металлов и элементов в степени окисления +2: $A^I M^{II} PO_4$, где $A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ca, Sr$; и твердые растворы на их основе.

2.2. Реактивы и методы синтеза

2.2.1. Используемые реактивы

Для синтеза фосфатов были использованы реактивы:

оксиды – MgO (чда), CuO (чда), ZnO (чда);

карбонат – $CaCO_3$ (чда);

ацетаты – $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (чда), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч);

оксалат – $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (чда)

хлориды – $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (чда), $CsCl$ (осч), $NaCl$ (хч);

нитраты – $RbNO_3$ (хч), $Sr(NO_3)_2$ (хч);

фосфат – $NH_4H_2PO_4$ (хч)

кислоты – HCl (хч), H_3PO_4 (чда).

Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе целям. Реактивы были проверены методом рентгенофазового анализа на отсутствие в них посторонних фаз.

При приготовлении растворов для синтеза фосфатов методом совместного осаждения солей из водных растворов навески оксидов и солей металлов растворяли в необходимом количестве соляной кислоты и доводили до объема мерной колбы дистиллированной водой.

2.2.2. Метод совместного осаждения солей из водных растворов

Этим методом получены фосфаты: $A^I M^{II} PO_4$, где $A^I = Na, Cs$; $M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Cu$. При синтезе стехиометрические количества водных растворов солей металлов сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, далее при перемешивании по каплям добавляли раствор дигидрофосфата аммония или фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Полученный водный раствор солей высушивали при 363 К, диспергировали в агатовой ступке и подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 873–1273 К. Поскольку при быстром повышении температуры в образцах могут образоваться кристаллические примесные фазы с низкой диффузионной подвижностью, реакционную смесь отжигали при последовательном ряде температур с шагом 50–100 К в течение 24–30 ч с дополнительным диспергированием после каждой стадии.

Процесс синтеза, как правило, сопровождается выделением газообразных продуктов (HCl , H_2O) на различных стадиях. Например, суммарные реакции синтеза фосфатов $CsMg_{1-x}Co_xPO_4$ и $NaNiPO_4$ из растворов имели следующий вид:

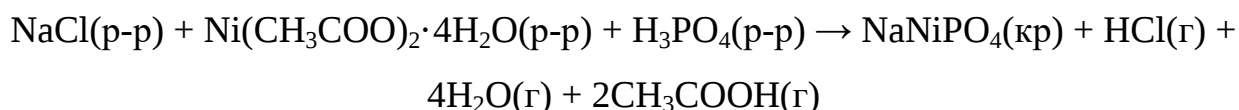
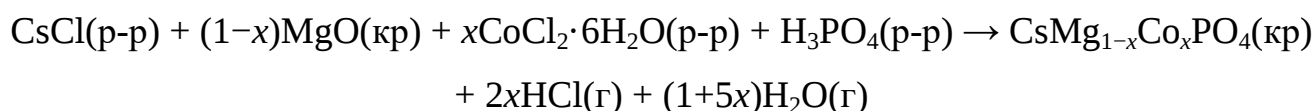


Схема синтеза представлена на рис. 5.

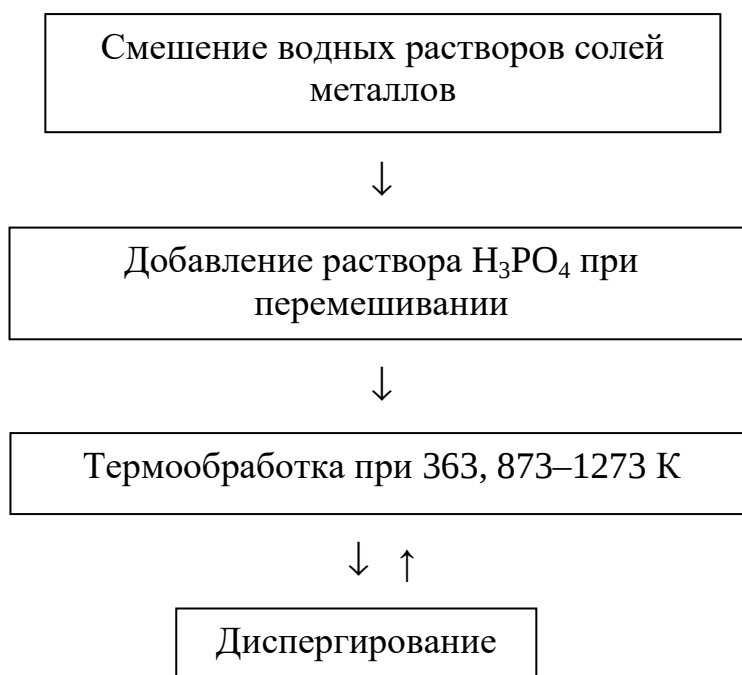


Рис. 5. Схема синтеза фосфатов $\text{CsMg}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$).

2.2.3. Твердофазный метод

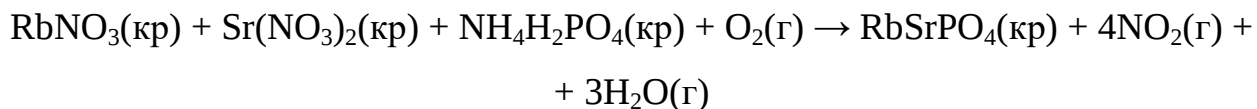
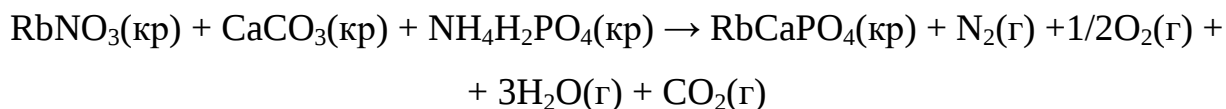
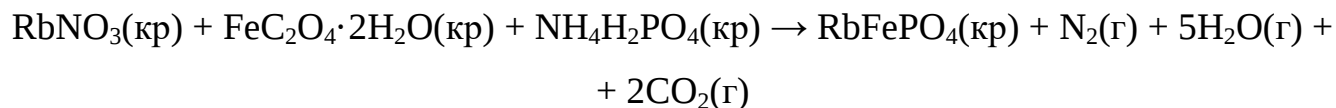
Твердофазный метод использовали для получения ряда фосфатов $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Sr}$). При синтезе фосфата RbFePO_4 тонкую смесь стехиометрических количеств исходных реагентов (нитрата рубидия, оксалата железа (II), дигидрофосфата аммония) помещали в кварцевые ампулы, которые запаивали при 573 К при непрерывной откачке газообразных продуктов, далее ампулы подвергали термообработке при 973–1173 К с шагом 100 К в течение 48 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

При синтезе фосфатов RbCaPO_4 и RbSrPO_4 тонкую смесь стехиометрических количеств исходных реагентов (нитрата рубидия, нитрата стронция или карбоната кальция, дигидрофосфата аммония) подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 873–1273 К.

Преимущество твердофазного способа заключалось в отсутствии окислительной среды, что позволяет избежать окисления железа, а недостатком

этого метода, что для образования однофазного конечного продукта требовались более высокие, чем в других методах, температуры обжига.

Суммарная реакции твердофазного синтеза $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Sr}$) имели следующий вид:



2.3. Методики получения керамических образцов

Керамические образцы для исследований теплопроводности, твердости и гидролитической устойчивости получали прессованием синтезированных порошков в форме цилиндров и последующим их отжигом (метод «холодного прессования» с обжигом), а также методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания. Температура обжига выбиралась индивидуально в зависимости от температуры плавления или разложения фосфатов.

2.3.1. «Холодное прессование» с последующим обжигом

Синтезированные в виде порошка фосфаты прессовали в сухом виде в металлических пресс-формах. Конструкция пресс-форм позволяла проводить прессование в двухстороннем режиме, что обеспечивало получение прессовок с наибольшей равномерностью плотности по высоте.

Термообработку (обжиг) спрессованных таблеток проводили в алуновых тиглях в лабораторной камерной электропечи сопротивления «SNOL 7.2/1100». Нагрев печи до температуры обжига осуществляли постепенно, со скоростью 10

К/мин по программе, задаваемой при помощи автоматического терморегулятора. Обжиг проводили в воздушной среде. Охлаждение отожженных образцов производили постепенно вместе с отключением печи.

Для определения термоусадочных характеристик образцы измеряли до и после обжига по диаметру и по высоте с помощью микрометра с ценой деления 0.01 мм. Определяли массу образцов на аналитических электронных весах GF-1200 (A&D Company Ltd., Япония) и рассчитывали относительную плотность.

2.3.2 Метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания

Метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошковых материалов характеризуется чрезвычайно высокими скоростями протекания процесса усадки. Главной отличительной особенностью метода является неравновесность процессов, происходящих при спекании материалов, которое происходит с большим выигрышем во времени и практически всегда наблюдается снижение температуры спекания. Сокращение времени и снижение температуры спекания существенно уменьшает интенсивность роста зерен в материале.

По методу высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания образцы спекали в вакууме (3 Па) под действием механической нагрузки (70 МПа) при температурах до 1323 К на установке Dr. Sinter Model-625 производства SPS SYNTEX INC. Ltd (Япония). Выдержка при температуре спекания составляла 3 мин. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (аналитические весы ВЛР-200) с точностью ± 0.01 г/см³.

2.4. Методы исследования

2.4.1 Электронный микрозондовый анализ

Контроль химического состава и однородности синтезированных фосфатов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки), оснащенного

энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением, на ускоряющем напряжении 15 и 20 кВ. Результаты микрозондового анализа образца показали однородность состава зерен в образцах и соответствие теоретическим значениям с учетом погрешности метода (не более 2 ат. %).

2.4.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это метод исследования кристаллических фаз, основанный на дифракции рентгеновских лучей от систем плоских атомных сеток кристалла.

При падении пучка рентгеновских монохроматических лучей с длиной волны λ на вращаемый поликристаллический образец дифракционные максимумы наблюдаются при соблюдении условия Вульфа – Брэгга:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1),$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского лучей, d – межплоскостное расстояние данной системы плоскостей, θ – угол падения лучей.

Однотипные серии плоскостей с одним и тем же d , несмотря на их различную ориентировку в пространстве, будут отражать лучи под одинаковыми углами по отношению к первичному пучку. Получаемая при съемке дифракционная картина является индивидуальной для каждого кристаллического вещества, что позволяет идентифицировать методом РФА индивидуальные вещества и компоненты механических смесей. По рентгенограмме поликристаллического образца можно определить индексы Миллера (hkl) атомных плоскостей и рассчитать параметры элементарной ячейки соединений.

Фазовый состав синтезированных порошков определяли методом РФА с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (отфильтрованное CuK_α -излучение, скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$). Индицирование рентгенограмм проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. При обработке рентгенограмм использовали кристаллографическую базу данных ICSD

(v. 2016-1)/Findit (v. 1.9.8). Параметры элементарных ячеек полученных соединений рассчитывали по проиндцированным дифрактограммам в интервале углов 2θ 10–60° и уточняли методом наименьших квадратов.

Высокотемпературные исследования проводили на том же приборе с использованием тепловой приставки HA-1001 Shimadzu в интервале 298–973 К.

Для структурных исследований дифрактограммы снимали в интервале углов 2θ 10–110° с шагом сканирования 0.02° и экспозицией в точке 2 с. Обработку дифрактограмм и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [112] с помощью программы RIETAN-97 [113]. Исходное положение катионных позиций для уточнения задавали, исходя из известных литературных данных по аналогам. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений *R*-факторов. Изотропные тепловые параметры уточнялись для всех атомов. Для построения трехмерной фигуры теплового расширения использовали программное обеспечение Maplesoft [114].

2.4.3. ИК-спектроскопия

Функциональный состав и симметрию синтезированных продуктов подтверждали с помощью ИК-спектроскопии. Метод колебательной ИК-спектроскопии состоит в прохождении ИК излучения через вещество, где происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными частотами атомов (ионов). Метод ИК спектроскопии в ряде случаев является более чувствительным по отношению к примесным фазам, чем метод рентгенофазового анализа, и позволяет обнаружить в образце наличие рентгеноаморфных составляющих. ИК-спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке из KBr (нанесением суспензии образца в изопропиловом спирте на подложку с последующим высушиванием), записывали на спектрофотометре FTIR-8400 с приставкой ATR в диапазоне волновых чисел 1400–400 см⁻¹.

2.4.4. Генерация второй гармоники лазерного излучения

Исследование симметрии образцов методом генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ ЛИ) проводили при комнатной температуре на двухканальной высокочувствительной установке на мелкодисперсном порошке. В качестве источника излучения использовали импульсный лазер с длиной волны 1.064 мкм, работающий в режиме модуляции добротности. В качестве эталона использовали препарат из измельченного до дисперсности 3–5 мкм кристаллического α -кварца. Возникающее в образце и эталоне излучение на длине волны второй гармоники (0.532 мкм) регистрировали в геометрии «на отражение». Появление сигнала свидетельствовало о нецентросимметричности структуры [115].

2.4.5. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) синтезированных образцов проводили в атмосфере аргона с использованием термоанализатора Labsys TG-DTA/DSC в интервале температур 333–1073 К при скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин.

2.4.6. Адиабатическая вакуумная калориметрия

Для определения теплоемкости и расчета на основе полученных данных стандартных термодинамических функций кристаллических фосфатов в области 5–350 К использовали теплофизическую установку БКТ-3.07 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр [116]. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ-11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-3. По результатам калибровок и поверок калориметра погрешность измерения теплоемкости веществ при температурах 5–15 К была не более 2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5%, в области 40–350 К составила не более 0.3%. Погрешность измерения температуры была не более 0.01 К, согласно ITS-90.

2.4.7. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Измерение теплоемкости в области 340–650 К осуществляли с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC204F1 Phoenix производства фирмы Netzsch Geratebau [117]. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости стандартных образцов меди особой чистоты, эталонного синтетического корунда, температуры и энтальпии плавления индия. Погрешность определения теплоемкости составила не более 2.5%, температур фазовых превращений – 0.2 К, энтальпий превращений – 2%. Измерения проводились в атмосфере аргона при средней скорости нагрева калориметрической ампулы с веществом – 5 К/мин.

2.4.8. Исследование магнитных свойств

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения АС- и DC-намагниченности PPMS-9 фирмы «Quantum Design» (абсолютная чувствительность при измерении DC-намагниченности $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$ Гс·см³, при измерении АС-намагниченности $\pm 2 \cdot 10^{-8}$ Гс·см³). Измерения зависимости намагниченности от температуры проводили при напряженности внешнего магнитного поля $H = 5000$ Э в процессе охлаждения (интервал температур $T = 2\text{--}300$ К). Была введена поправка на магнетизм прободержателя.

2.4.9. Измерение твердости керамических материалов

Испытания на твердость проводили на отшлифованных и полированных образцах на микротвердомере Struers Duramin-5. Измерялось распределение микротвердости (H_μ) по сечению образца. В качестве индентора использовалась четырехгранная пирамида Виккерса. Коэффициент трещиностойкости рассчитывался в соответствии с методом Эванса по формуле (2):

$$K_{IC} = 0.016(E/H_\mu)^{1/2}(P/L^{3/2}) \quad (2),$$

где E – модуль Юнга, H_μ – значение микротвердости, P – нагрузка микроиндентирования, L – среднее расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины.

2.4.10. Исследование химической устойчивости

Химическая устойчивость кристаллического фосфата CsMgPO_4 , изучена в нейтральной, кислой и щелочной средах.

Для качественного подтверждения выхода ионов цезия в раствор при контакте с водой, растворами соляной кислоты и гидроксида натрия использовали метод микрокристаллоскопии, основанный на проведении реакции с тройным нитритом натрия, свинца и меди [118].

Количественно химическая устойчивость в широком интервале pH и ионообменная емкость кристаллических фосфатов, содержащих в своей структуре ионы цезия и магния, изучена методом потенциометрического титрования. Измерения pH осуществляли с помощью потенциометра ЭВ-74. Исследования проведены двумя способами – прямым титрованием навески фосфата, предварительно переведенного в гидратированную форму, и обратным титрованием.

В случае прямого титрования навеску порошкообразного образца массой ~ 0.2 г переводили в гидратированную форму путем многочасового контакта с 0.1 н. раствором соляной кислоты при постоянном перемешивании. После этого образец отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой до устойчивого нейтрального значения pH и титровали 0.1 н. водным раствором гидроксида натрия. По кривой титрования определяли эквивалентный объем и рассчитывали полную обменную емкость (ПОЕ, ммоль-экв/г образца) по формуле (3):

$$\text{ПОЕ} = C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{э}} / m \quad (3),$$

где $C_{\text{н}}(\text{NaOH})$ – нормальная концентрация титранта (NaOH), моль-экв/л; $V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем титранта, мл; m – масса образца, г.

Во втором случае к промытому дистиллированной водой образцу добавляли 25 мл 0.1 н. водного раствора NaOH и выдерживали при 298 К в течение 24 ч. Затем смесь центрифугировали, отбирали 10 мл отстоявшегося прозрачного раствора, а остальной раствор оставляли вместе с исследуемым твердым образцом. Обе аликвоты титровали раствором HCl известной концентрации и из кривых титрования находили эквивалентный объем. Расчет полной обменной емкости проводили по формуле (4):

$$\text{ПОЕ} = C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{э}} / m \quad (4),$$

где $C_{\text{H}}(\text{HCl})$ – нормальная концентрация титранта (HCl), моль-экв/л; $V_{\text{э}} = V_{\text{сум}} - V_{\text{т}}$, мл; $V_{\text{сум}}$ – объем контактирующего раствора щелочи, мл; $V_{\text{т}}$ – объем титранта, пошедший на титрование аликвоты, мл; m – масса образца, г.

Количество, перешедших в раствор фосфат-ионов ($n(\text{PO}_4^{3-})$, ммоль-экв/г образца), определяли по формуле:

$$n(\text{PO}_4^{3-}) = C_{\text{H}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot V_{\text{сум}} / (V_{\text{ал}} \cdot m) \quad (5),$$

где C_{H} – нормальная концентрация титранта (HCl), моль-экв/л; V_2 и V_1 – эквивалентные объемы титранта по 2 и 1 точкам эквивалентности соответственно, мл; $V_{\text{сум}}$ – суммарный объем 0.1 н. раствора NaOH, добавленный к навеске исследуемого образца, мл; $V_{\text{ал}}$ – аликвотный объем NaOH, мл; m – масса образца, г.

Для оценки гидролитической устойчивости полученной керамики проводили тест на выщелачивание в дистиллированной воде в статическом режиме при $T = 298$ К в течение 28 суток в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [119].

Для определения концентрации цезия, перешедшего в жидкую фазу, использовался атомно-абсорбционный метод. Анализ проводили на спектрофотометре Perkin-Elmer 603. Анализируемые растворы распыляли в ацетилено-воздушном пламени щелевой горелки. Количественный анализ проводили по линиям поглощения 852.1 нм для цезия. Погрешность определения концентрации цезия в водном растворе не превышала 2 мас. %.

2.4.11. Измерения температуропроводности

Экспериментально измеряемой характеристикой тепловых свойств материала является температуропроводность. Её измерение проводили методом вспышки. Исследования проводили в температурном интервале 298–473K на приборе LFA447 NanoFlash.

При проведении измерений методом лазерной вспышки нижняя поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом. В результате происходит изменение температуры на верхней поверхности образца, которое регистрируется с помощью инфракрасного детектора. Математический анализ этого изменения температуры со временем позволяет определить температуропроводность a . При адиабатических условиях получают:

$$a = 0.1388 \cdot l^2 / t_{0.5} \quad (6),$$

где l – толщина образца (в миллиметрах) $t_{0.5}$ - время (в секундах) достижения 50% значения от максимальной температуры. Исследование теплопроводности методом лазерной вспышки обычно занимает меньше времени, чем методами GHP (метод горячей охранной зоны), HFM (метод греющих плит) или ТСТ (метод горячей проволоки).

Теплопроводность λ при заданной температуре рассчитывали по формуле:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p^o \quad (7),$$

где a – температуропроводность, $\rho = m/V$ – плотность, C_p^o – удельная теплоемкость.

ГЛАВА 3. Фазообразование, строение, концентрационно-температурная и химическая устойчивость фосфатов $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ca, Sr$)

3.1. Фазообразование, кристаллическая структура и термическое поведение фосфата $NaNiPO_4$

Синтезированный при 873 К образец фосфата натрия-никеля представлял собой желтый поликристаллический порошок. По данным РФА образец кристаллизовался в структурном типе маричита и являлся структурным аналогом фосфата α - $NaCoPO_4$ [15].

ИК-спектр синтезированного соединения (рис. 6) по положению и форме полос поглощения типичен для ортофосфатов, кристаллизующихся в структурном типе маричита с пр. гр. $Pnma$ [120]. В спектре присутствуют все полосы поглощения, предсказанные на основании теории групп. Пять полос в области $1120\text{--}990\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным асимметричным колебаниям связей Р–О фосфорных тетраэдров, две полосы при 973 и 936 см^{-1} – к валентным симметричным колебаниям. В области $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$ наблюдаются все пять предсказанных полос асимметричных деформационных колебаний Р–О. Полоса с максимумом при 477 см^{-1} относится к симметричному деформационному колебанию.

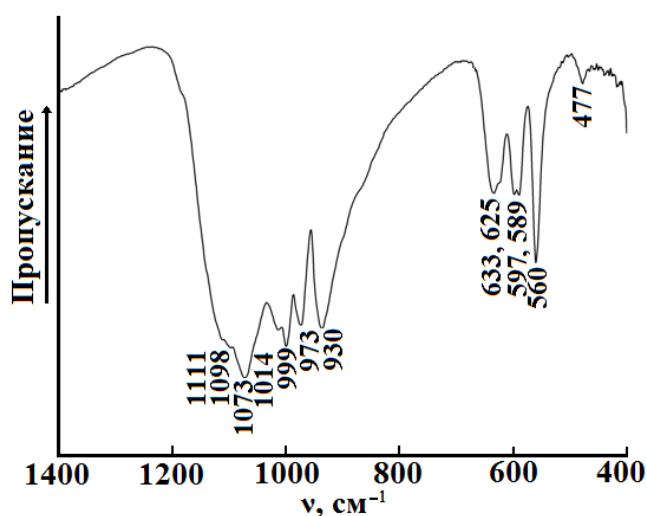


Рис. 6. ИК-спектр фосфата $NaNiPO_4$.

Кристаллическая структура $NaNiPO_4$ уточнена методом Ритвельда. Уточнение кристаллической структуры проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. На рис. 7 изображены его экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная дифрактограммы.

Таблица 6. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры NaNiPO_4

Пространственная группа	$Pnma$ (№ 62)
Z	4
Параметры ячейки:	
$a, \text{\AA}$	8.7839(2)
$b, \text{\AA}$	6.7426(2)
$c, \text{\AA}$	5.0368(2)
$V, \text{\AA}^3$	298.31(2)
Излучение: $\lambda, \text{\AA}$	$\text{CuK}\alpha$; 1.54178
Интервал 2θ , град	10–100
Число отражений	166
Общее число точек	4501
Число уточняемых параметров:	
структурные *	19
другие **	14
Факторы достоверности, %	
$R_{wp}; R_p$	4.94; 3.48

* Фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки;

** Позиционные, тепловые параметры атомов.

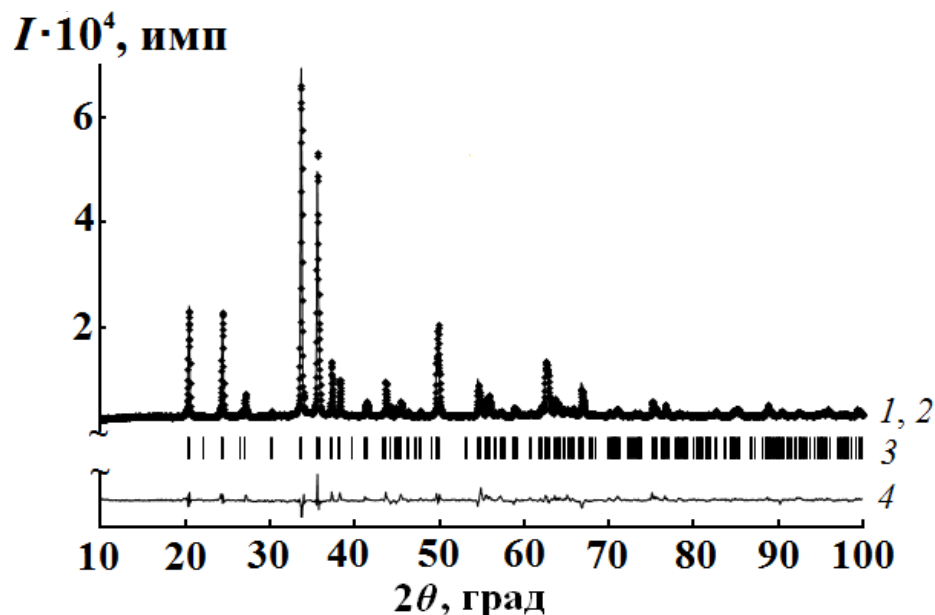


Рис. 7. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) рентгенодифракционные спектры NaNiPO_4 . Вертикальные штрихи (3) – местоположение рефлексов теоретической дифрактограммы, кривая (4) – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров.

В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры NaNiPO_4 использованы координаты атомов $\alpha\text{-NaCoPO}_4$ (пр. гр. $Pnma$) [15]. Условия съемки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 6. Результаты уточнения показали, что ионы Na^+ заселяют внекаркасные позиции M1, а Ni^{2+} – позиции M2 каркаса. Координаты атомов и их тепловые параметры в изотропном приближении приведены в табл. 7.

Таблица 7. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре NaNiPO_4

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{\AA}^2$
Na	4c	0.8538(6)	0.25	0.5381(10)	1.80(12)
Ni	4a	0.5	0.5	0.5	2.26(6)
P	4c	0.1820(5)	0.25	0.4594(8)	1.75(11)
O(1)	4c	0.1189(8)	0.25	0.7551(13)	0.6(2)
O(2)	4c	0.3675(7)	0.25	0.443(2)	0.5(2)
O(3)	8d	0.1324(6)	0.0680(6)	0.3235(7)	0.7(3)

Значения межатомных расстояний и валентных углов в координационных полиэдрах, формирующих кристаллическую структуру NaNiPO_4 , приведенные в табл. 8, согласуются с литературными данными для изученных ранее фосфатов этого структурного типа [13–16]. Длины связей Ni–O и P–O в фосфате NaNiPO_4 составляют 2.060–2.341 и 1.473–1.616 Å соответственно; расстояния Na–O – 2.250–2.430 Å. Структурные полиэдры искажены, что проявляется в значительном разбросе длин связей Na–O, Ni–O и P–O и отклонении валентных углов от идеальных значений.

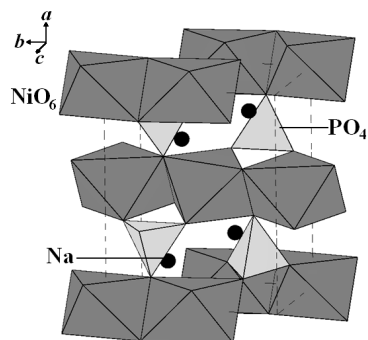


Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры фосфата NaNiPO_4 .

Полости каркаса, образованного объединением колонок структуры и тетраэдров PO_4 , заселяют десяти координированные катионы Na^+ .

Фрагмент структуры фосфата NaNiPO_4 приведен на рис. 8. Соединенные ребрами октаэдры NiO_6 образуют колонки, вытянутые вдоль оси b . Эти колонки связаны между собой тетраэдрами PO_4 . Полости каркаса, образованного объединением колонок структуры и тетраэдров PO_4 , заселяют десяти координированные катионы Na^+ .

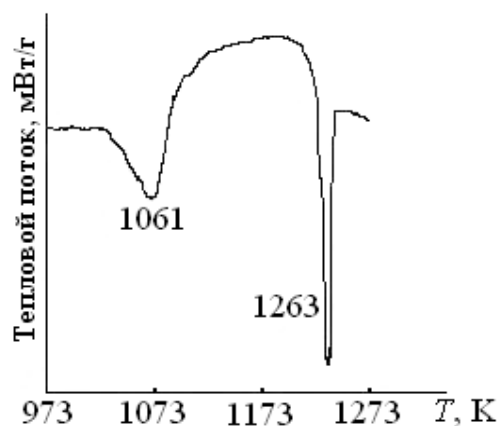


Рис. 9. Кривая ДСК фосфата NaNiPO_4 .

На кривой ДТА фосфата NaNiPO_4 наблюдаются два эндотермических эффекта: при 1023 и 1188 К (рис. 9). Кривая ДСК в совокупности с данными РФА позволили заключить, что первый эффект связан с термораспадом образца NaNiPO_4 . Образующаяся смесь фаз содержала фосфат $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ и пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Второй эффект связан с плавлением компонентов этой смеси.

Таблица 8. Основные межатомные расстояния и углы в структуре фосфата NaNiPO_4

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Na–O(3) ($\times 2$)	2.250(5)	O(3)–P–O(3)	113.2(3)
Na–O(1)	2.340(9)	O(1)–P–O(2)	113.9(3)
Na–O(2)	2.430(1)	O(3)–P–O(1) ($\times 2$)	108.4(2)
Ni–O(3) ($\times 2$)	2.060(5)	O(3)–P–O(2) ($\times 2$)	106.5(2)
Ni–O(2) ($\times 2$)	2.063(4)	O(3)–Ni–O(2) ($\times 2$)	91.6(1)
Ni–O(1) ($\times 2$)	2.341(4)	O(3)–Ni–O(2) ($\times 2$)	88.4(1)
P–O(3) ($\times 2$)	1.473(5)	O(3)–Ni–O(1) ($\times 2$)	89.5(1)
P–O(1)	1.592(7)	O(3)–Ni–O(1) ($\times 2$)	90.5(1)
P–O(2)	1.616(8)	O(2)–Ni–O(1) ($\times 2$)	74.7(1)
		O(2)–Ni–O(1) ($\times 2$)	105.3(2)

Устойчивость структуры маричита в соединениях состава $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ падает при уменьшении радиуса катиона в степени окисления +2 в ряду Mn^{2+} (0.83 $\text{\AA}$), Fe^{2+} (0.78 $\text{\AA}$), Co^{2+} (0.745 $\text{\AA}$), Ni^{2+} (0.69 $\text{\AA}$). Для фосфата NaMnPO_4 обнаружен полиморфный переход «маричит $\leftrightarrow$ оливин», при котором существенных

изменений в структуре не происходит, поскольку эти минералы являются структурно-родственными. Для NaFePO_4 не обнаружено полиморфных превращений в широкой области температур. Фосфат NaCoPO_4 существует в нескольких модификациях: описан обратимый фазовый переход между маричито- и тридимитоподобной формами при 998 К [15]. Существование лишь одной полиморфной модификации фосфата NaNiPO_4 связано, предположительно, с присутствием в структуре катиона Ni^{2+} (0.69 Å), имеющего меньший радиус по сравнению с катионом Co^{2+} (0.745 Å). В структурах соединений $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ октаэдр NiO_6 более искажен по сравнению с октаэдром CoO_6 и из-за более быстрого расширения слабых связей Na–O по сравнению со связями Ni–O и P–O с ростом температуры происходит значительное искажение структуры и её разрушение при сравнительно невысокой температуре.

Установлено, что в ряду $\text{A}^{\text{I}}\text{NiPO}_4$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) фосфаты кристаллизуются в структурных типах оливина, маричита, β -тридимита (ABW-цеолита). В ряду $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ также установлены закономерности структурообразования: при $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ наблюдается кристаллизация в структурном типе маричита, при $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ – в структурных типах арканита/глазерита, исключением являются катионы Be^{2+} с КЧ = 4, Mg^{2+} и Cu^{2+} с КЧ = 5. Таким образом, данные ряды фосфатов и семейство минерала маричита дополнены новым соединением NaNiPO_4 , исследовано его фазообразование и термическая стабильность, уточнена кристаллическая структура.

3.2. Фазообразование, строение и термическое поведение фосфатов $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Fe}$)

Синтезированные твердофазным способом образцы состава RbMPO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Fe}$) представляли белые (стронций- и кальцийсодержащие) и темно-серый (железосодержащий) порошки. Данные рентгенофазового анализа показали, что полученные при 1273 К фосфаты рубидия-кальция RbCaPO_4 и рубидия-стронция RbSrPO_4 кристаллизовались в структурных типах глазерита ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) и арканита ($\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$), соответственно. Кристаллическая решетка фосфата рубидия-

железа (II) RbFePO_4 , синтезированного при 1073 К, изоструктурна фосфату рубидия-цинка RbZnPO_4 (рис. 10).

Известно, что в структурном типе глазерита кристаллизуются фосфаты, у которых разность в размерах радиусов катионов, занимающих позиции М и X(Y), находится в области $0.59 \leq \Delta r \leq 0.89 \text{ \AA}$ [19]. В структуре фосфата RbCaPO_4 разность Δr между радиусами рубидия ($r_{\text{XII}}(\text{Rb}) = 1.72 \text{ \AA}$) и кальция ($r_{\text{VI}}(\text{Ca}) = 1.00 \text{ \AA}$) составляет $0.72 \text{ \AA}$. При кристаллизации фосфата RbCaPO_4 в структуре с гексагональной симметрией наблюдалось меньшее число рефлексов отражения на дифрактограмме по сравнению с фосфатом орторомбической симметрии RbSrPO_4 , что характерно для кристаллов более высокой симметрии.

В структуре арканита кристаллизуются фосфаты, катионы металлов в которых имеют близкие радиусы [19]. В структуре фосфата RbSrPO_4 разность Δr между радиусами рубидия ($r_{\text{X}}(\text{Rb}) = 1.66 \text{ \AA}$) и стронция ($r_{\text{IX}}(\text{Sr}) = 1.31 \text{ \AA}$) составляет $0.35 \text{ \AA}$ и является достаточно часто встречающейся у соединений данного структурного типа [19].

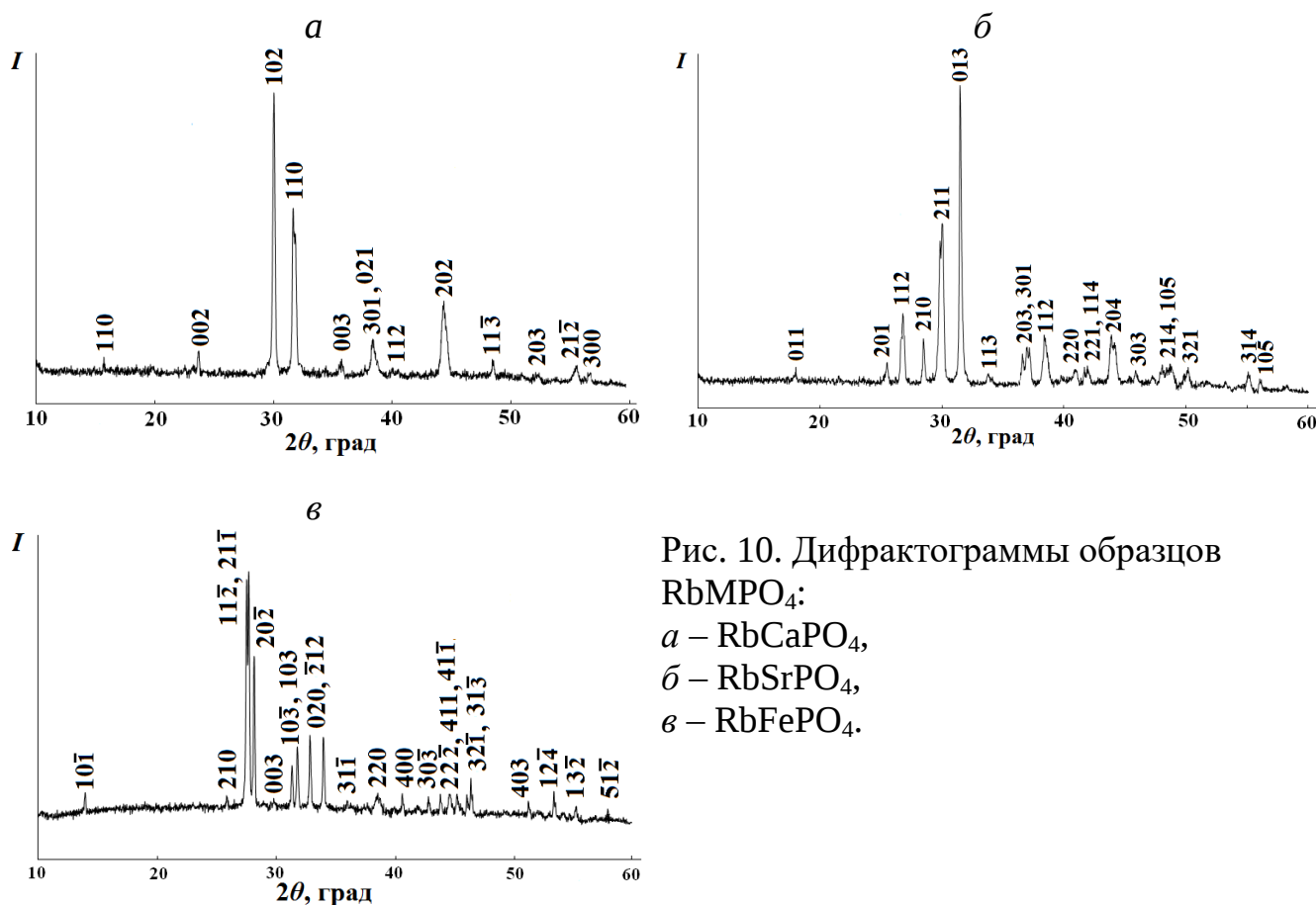


Рис. 10. Дифрактограммы образцов RbMPO_4 :
 a – RbCaPO_4 ,
 b – RbSrPO_4 ,
 v – RbFePO_4 .

Параметры элементарных ячеек фосфатов рассчитаны по проиндцированным дифрактограммам и приведены в табл. 9.

Таблица 9. Кристаллографические характеристики фосфатов $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe, Ca, Sr, Fe}$)

Пр. гр., Z	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$
RbCaPO₄					
$P\bar{3}m1, 1$	5.616(3)	–	7.534(8)	–	205.5(3)
RbSrPO₄					
$Pnma, 4$	7.423(3)	5.612(3)	9.689(4)		403.7(2)
RbFePO₄					
$P2_1, 4$	8.882(4)	5.450(3)	9.002(7)	90.36(7)	435.8 (4)

Исследование фосфатов $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Fe}$) методами ДТА и ДСК показало наличие фазовых переходов у синтезированных образцов. На кривых ДСК фосфатов RbCaPO_4 и RbSrPO_4 (рис. 11) наблюдались эндо-эффекты при температурах $T_{\text{tr}} = 1206$ и 1122 К. Фазовые переходы были обратимыми и воспроизводимыми: они повторялись на кривых охлаждения и воспроизводились при повторном нагреве, что также подтверждало кристаллизацию образцов при комнатной температуре в низкотемпературных формах без примеси высокотемпературных фаз. Обнаруженные переходы, по-видимому, связаны с полиморфными превращениями, описанными для структурных аналогов данных фосфатов $\text{A}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na, K}$) и арканита $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ [20, 47]. Подобные превращения, например, для фосфатов $\text{A}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na, K}$) являются кинетически заторможенными и затрудняют идентификацию полиморфных модификаций.

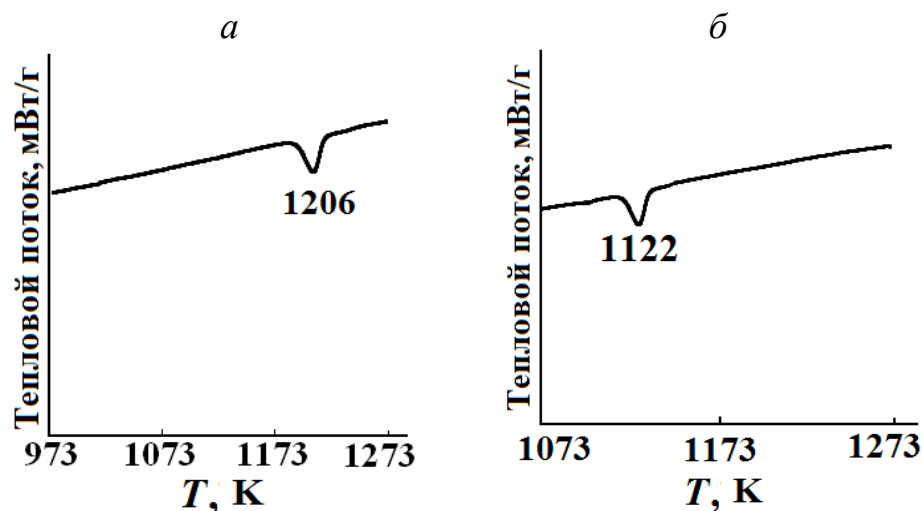


Рис. 11. Кривые ДСК RbMPO_4 : а – RbCaPO_4 , б – RbSrPO_4 .

В ряду $A^I\text{FePO}_4$ ($A^I = \text{Li}, \text{Na}$) фосфаты кристаллизуются в орторомбических полиморфных формах с пр. гр. *Pnma*, принадлежащих к структурным типам оливина и маричита, фосфат KFePO_4 имеет моноклинную симметрию с пр. гр. *P2₁/n*. Фосфаты $A^I\text{M}^{II}\text{PO}_4$ с $A^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ и $\text{M}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ кристаллизуются преимущественно в структурных типах глазерита и арканита (за исключением литийсодержащих соединений), с $A^I = \text{K}, \text{Rb}$ и $\text{M}^{II} = \text{Co}, \text{Ni}$ – в нескольких тридимитоподобных формах. Двойные фосфаты $\text{RbM}^{II}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{II} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$) содержат каркасообразующие катионы M^{2+} в 5- и 4-координированном состоянии. Синтезированные в ходе настоящей работы RbFePO_4 , RbCaPO_4 и RbSrPO_4 дополняют эти данные.

3.3. Фазообразование, кристаллическая структура и концентрационно-температурная устойчивость цезийсодержащих фосфатов

3.3.1. Результаты микрозондового анализа $\text{CsM}^{II}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{II} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg}$)

Состав фосфатов $\text{CsM}^{II}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{II} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) был подтвержден методом электронно-микрозондового анализа. Их составы соответствовали теоретическим, расхождение состава от точки к точке находилось в пределах погрешности метода (табл. 10, табл. 1 Приложения). По данным электронной микроскопии и микрозондового анализа полученные образцы двойных фосфатов были гомогенны и представляли собой зерна различной формы (рис. 12).

Таблица 10. Результаты микрозондового анализа состава образцов $\text{CsM}^{II}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{II} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg}$) в расчете на 4 атома кислорода

Состав	n(Cs)	n(M)	n(P)	n(O)
CsCoPO_4	1.00(2)	1.00(1)	1.00(1)	4
CsMnPO_4	0.99(1)	1.00(1)	1.00(1)	4
CsNiPO_4	1.01(1)	1.00(2)	1.00(1)	4
CsMgPO_4	0.98(1)	1.02(1)	0.99(1)	4

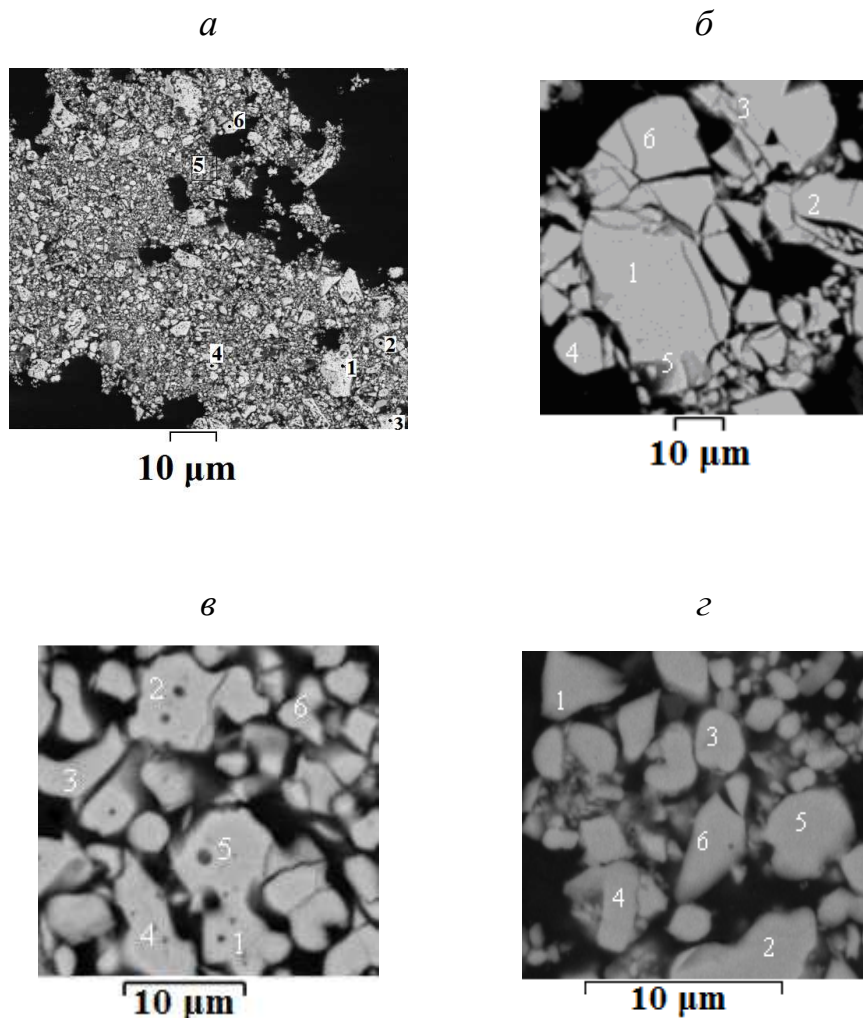


Рис. 12.

Микрофотографии
поверхности

образцов:

a – CsMgPO₄,

б – CsCoPO₄,

в – CsNiPO₄,

г – CsMnPO₄.

3.3.2. Фазообразование и строение фосфатов CsMg_{1-x}M_xPO₄ (M = Zn, Co, Ni, Mn, Cu)

Образцы фосфатов представляли собой окрашенные (Mn-, Co-, Ni- и Cu-содержащие фосфаты) или белые (Zn-содержащие) поликристаллические порошки. Рентгенографические данные свидетельствуют, что их фазовый состав в системах CsMg_{1-x}M_xPO₄ (M = Zn, Co, Ni, Mn, Cu) зависит от температуры обжига, наиболее высокая кристалличность и однородность наблюдалась у образцов, отожженных при 923-973 К (рис. 13). Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов фосфатов показали, что образование продуктов со структурой β-тридимита в исследуемых системах CsMg_{1-x}M_xPO₄ лежит в узкой области составов с *x* в пределах от 0 до 0.4 для медьсодержащих (M = Cu) фосфатов и полностью непрерывной с *x* от 0 до 1.0 для рядов фосфатов с M = Zn, Co, Ni, Mn.

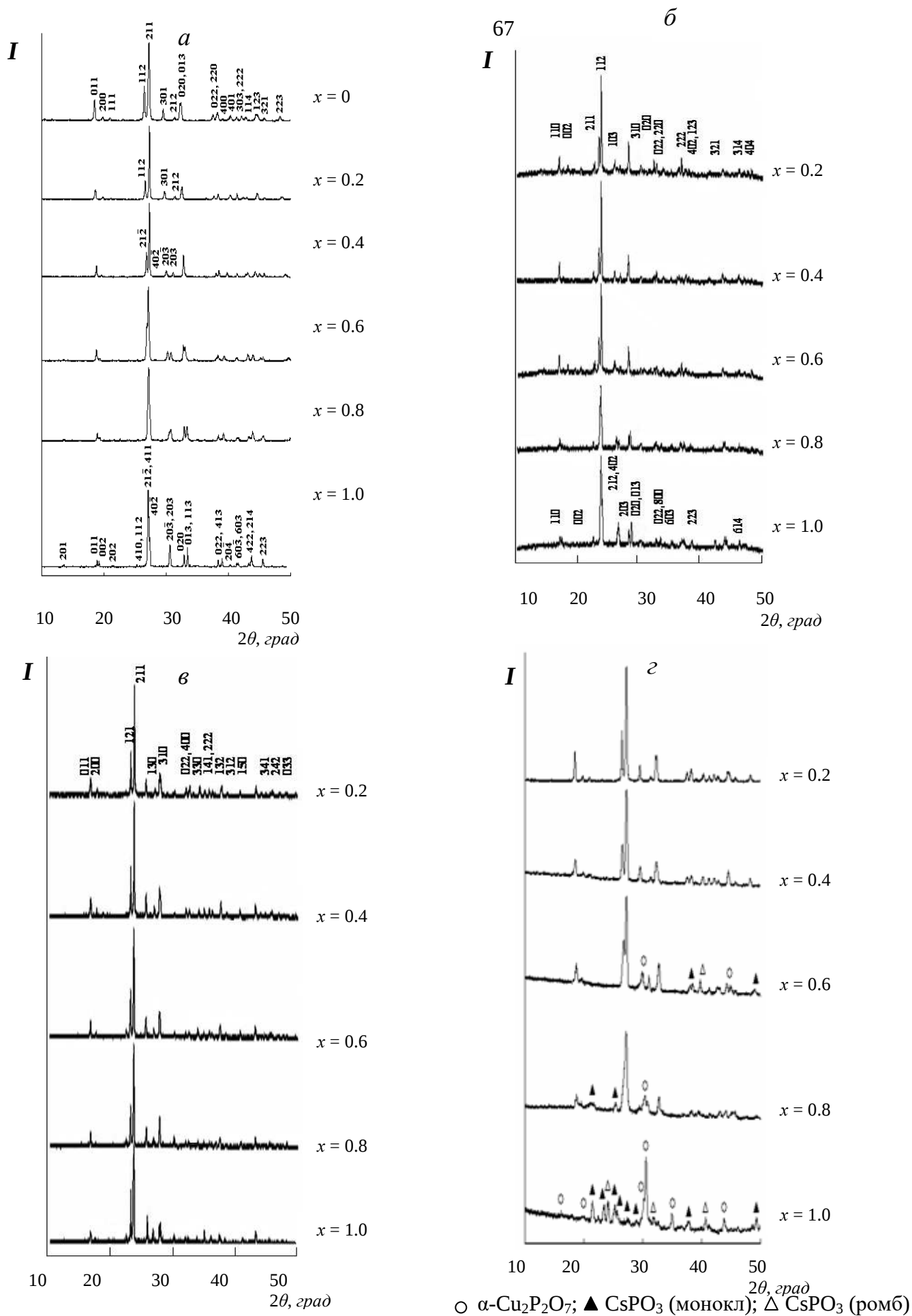


Рис. 13. Дифрактограммы образцов систем $\text{CsMg}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$: *а* – $\text{M} = \text{Zn}$, *б* – $\text{M} = \text{Co}$, *в* – $\text{M} = \text{Mn}$, *г* – $\text{M} = \text{Cu}$.

В работе [80] сообщается о полученном твердофазным способом при 923 К фосфате CsCuPO_4 , кристаллизующимся при комнатной температуре одновременно в двух модификациях с одинаковой орторомбической симметрией, но различной топологией каркаса: слоистой и каркасной, однако в ходе выполнения настоящего исследования такой образец синтезировать не удалось. Наблюдалось образование смеси фаз тройного фосфата с $x = 0.4$, фосфатов цезия и меди при $x \geq 0.6$. Ограниченная растворимость в твердом состоянии в системе $\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ может быть связана с неустойчивостью структуры типа β -тридимита из-за присутствия в ее каркасе тетраэдров CuO_4 , значительно искаженных за счет из-за эффекта Яна-Теллера (этот эффект характерен для ионов Cu^{2+} в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении и приводит к значительному разбросу длин связей в полиэдрах меди [121]).

В литературе имеются сведения о кристаллизации цезийсодержащих фосфатов со структурой β -тридимита в четырех возможных полиморфных формах с тридимитовым типом каркаса при различной симметрии ячейки: двух моноклинных (пр. гр. $P2_1$ и пр. гр. $P2_1/a$) и двух орторомбических (пр. гр. $Pn2_1a$ и $Pnma$).

Дополнительные исследования методами ИК-спектроскопии, ДТА/ДСК и генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ ЛИ) твердых растворов фосфатов $\text{CsMg}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg}$) позволили установить точную картину структурообразования в этих системах.

Было замечено, что после хранения образца CsMgPO_4 при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких суток на его дифрактограмме появлялись дополнительные рефлексы, которые исчезали после отжига при 423 К. Для такого образца наблюдался сигнал ГВГ (свидетельствующий о нецентросимметричности структуры), который также исчезал при 423 К (рис. 14а) и отсутствовал при повторном нагреве фосфата. Причина такого поведения – поглощение воды фосфатом цезия-магния при хранении на воздухе и ее потеря при нагреве выше 423 К. Безводный отоженный образец кристаллизуется при комнатной температуре в центросимметричной ромбической пр. гр. $Pnma$.

Соединения $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) не гигроскопичны и не претерпевают изменений состава как при хранении на воздухе, так и при нагревании. Например, все изменения структуры CsZnPO_4 при нагреве являются полностью обратимыми. Согласно приведенной на рис. 14б кривой температурной зависимости сигнала ГВГ для CsZnPO_4 , это соединение при комнатной температуре существует в centrosymmetric фазе (пр. гр. $P2_1/a$), которая при нагревании переходит в неcentrosymmetric (пр. гр. $Pn2_1a$), а затем centrosymmetric (пр. гр. $Pnma$). При охлаждении указанные фазовые состояния изменялись в обратной последовательности.

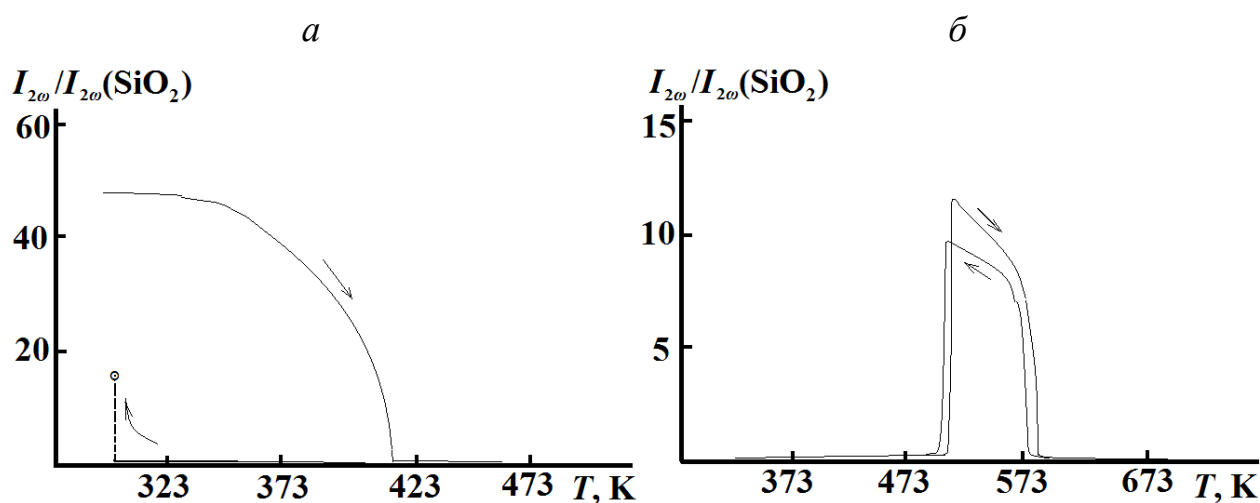


Рис. 14. Данные ГВГ фосфатов CsMgPO_4 (а) и CsZnPO_4 (б).

Наличие в структурах этих соединений изолированных ионов PO_4^{3-} позволяет проводить изучение их колебательных спектров на основе фактор-группового анализа внутренних колебаний фосфорного тетраэдра (табл. 11). В колебательном спектре изолированного иона PO_4^{3-} с точечной симметрией идеального тетраэдра T_d ($43m$) возможно появление четырех полос: полносимметричного колебания A_1 (ν_1 – валентного симметричного колебания), одного дважды вырожденного колебания E (ν_2 – деформационного симметричного) и двух трижды вырожденных колебаний F_2 (ν_3 и ν_4 – валентного асимметричного и деформационного асимметричного колебания соответственно). Все они активны в спектрах комбинационного рассеяния, а в ИК-спектрах проявляются только полосы, соответствующие ν_3 и ν_4 колебаниям.

Таблица 11. Внутренние колебания тетраэдрического иона PO_4^{3-} в соединениях $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (пр.гр. $Pnma$, фактор-группа D_{2h} и пр.гр. $P2_1/a$, фактор-группа C_{2h})

Колебания PO_4^{3-}	Точечная симметрия T_d	Симметрия позиции C_s	Фактор-группа D_{2h}	Симметрия позиции C_1	Фактор-группа C_{2h}
ν_1	A_1	A'	$A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u}$	A	$A_g + B_g + A_u + B_u$
ν_2	E	$A' + A''$	$A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u} + A_u + B_{1g} + B_{3g} + B_{2u}$	$2A$	$2A_g + 2B_g + 2A_u + 2B_u$
ν_3, ν_4	F_2	$2A' + A''$	$2(A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u}) + A_u + B_{1g} + B_{3g} + B_{2u}$	$3A$	$3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$

Колебания, активные в ИК-спектре: для D_{2h} - B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} ; для C_{2h} - A_u, B_u .

Атомы фосфора занимают одну независимую 4с позицию в пр. гр. $Pnma$ (фактор-группа D_{2h}^{16}) (локальная симметрия тетраэдра PO_4 – $C_s (m)$), позицию 4а в пр. гр. $Pn2_1a$ (C_{2v}^5) и две независимые позиции 4с в пр.гр. $P2_1/a$ (C_{2h}^5) (локальная симметрия иона PO_4 для обеих групп – $C_1 (1)$).

В соответствии с теорией групп для фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, кристаллизующихся в наиболее высокосимметричной пространственной группе $Pnma$ ($M^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}$) половина колебаний симметрична, а половина ассиметрична относительно центра инверсии. Колебания, симметричные к центру инверсии, неактивны в ИК-спектре. Оставшимся колебаниям в пр.гр. $Pnma$ соответствуют четыре типа симметрии: A_u (неактивное в ИК-спектре), B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} . Таким образом, в ИК-спектре соединения с этой пространственной группой следует ожидать проявления семи полос ассиметричных валентных колебаний иона PO_4^{3-} : $B_{1u} + B_{3u}$ (ν_1) и $2B_{1u} + 2B_{3u} + B_{2u}$ (ν_3), а также восьми полос ассиметричных деформационных колебаний: $B_{1u} + B_{3u} + B_{2u}$ (ν_2) и $2B_{1u} + B_{3u} + B_{2u}$ (ν_4).

В ИК-спектре соединений, кристаллизующихся в других группах проявляется значительно больше полос, что связано с понижением симметрии. В моноклинной ячейке соединений с пр.гр. $P2_1/a$ (C_{2h}^5) имеется две независимые позиции атомов фосфора (4с) с локальной симметрией $\text{PO}_4^{3-} - C_1(1)$. Это означает, что количество активных в ИК-спектре полос в каждой (валентной и

деформационной) области удваивается и следует ожидать 16 валентных и 16 деформационных колебаний. Следовательно, для иона PO_4^{3-} могут проявиться валентные колебания: 2 ($A_u + B_u$) (ν_1) и 2 ($3A_u + 3B_u$) (ν_3), а также деформационные: 2 ($2A_u + 2B_u$) (ν_2), 2 ($3A_u + 3B_u$) (ν_4) (табл.11).

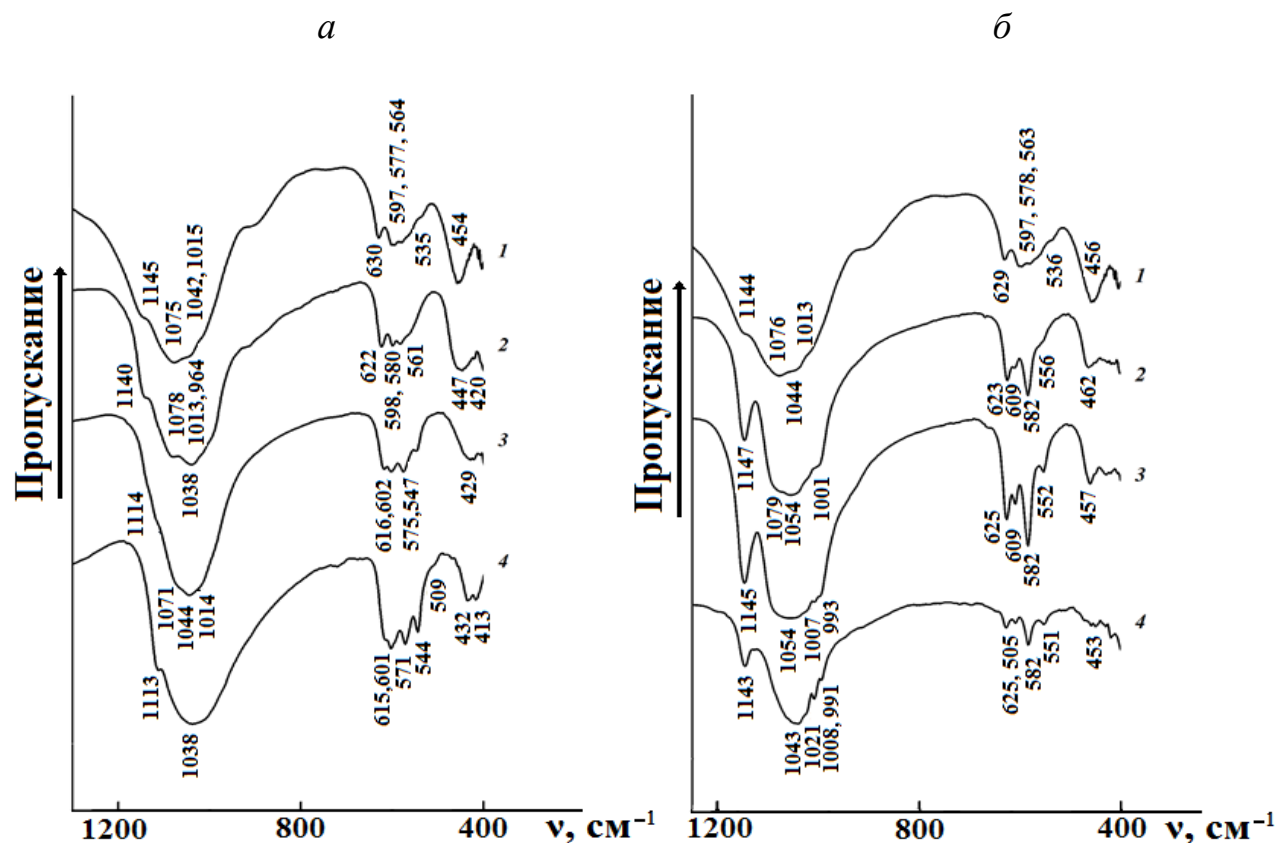


Рис. 15. ИК-спектры фосфатов $\text{CsMg}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, $\text{Me} = \text{Mn}$ (а), Zn (б): $x = 0$ (1), 0.6 (2), 0.8 (3), 1.0 (4).

На рис. 15 представлены ИК-спектры фаз в системах $\text{CsMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (а) и $\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ (б), предварительно выдержанных при 423 К. ИК-спектр CsMgPO_4 представлен на рисунках первым сверху ($x = 0$). Полосы поглощения в области 1145–1015 см^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям иона PO_4^{3-} , а полосы в области 630–535 см^{-1} и при 454 см^{-1} относятся, соответственно, к деформационным асимметричным и деформационным симметричным колебаниям этого иона. Нижние спектры на обоих рисунках, характеризующие соответственно фазы CsMnPO_4 (пр. гр. $Pn2_1a$) и CsZnPO_4 (пр. гр. $P2_1/a$), записаны

при комнатной температуре. В связи с чрезвычайной близостью структур этих соединений и близкой родственностью их пространственных групп, ИК-спектры этих соединений подобны описанному выше спектру CsMgPO_4 . Отнесение полос произведено так же, как и в спектре CsMgPO_4 . Особенно близки ИК-спектры орторомбических фосфатов (рис. 15а). На рисунке видно, как при увеличении содержания в твердых растворах Mn происходит сдвиг полос к меньшим волновым числам за счет большего размера атома Mn по сравнению с Mg. По характеру ИК-спектров можно предположить, что переход из пр. гр. $Pn2_1a$ в полносимметричную пр. гр. $Pnma$ происходит при $x = 0.6$.

ИК-спектр моноклинной фазы CsZnPO_4 ($x = 1.0$) отличается от спектров ромбических фаз наличием интенсивной полосы $\sim 1145 \text{ см}^{-1}$, переходящей в плечо на фоне полосы 1076 см^{-1} в спектре ромбической фазы с пр. гр. $Pnma$ (рис. 15б). Также в спектре CsZnPO_4 есть довольно заметные полосы при 1008 и 991 см^{-1} . Представленные на рис. 15б ИК-спектры промежуточных фаз сохраняют черты, характерные для моноклинной структуры. Учитывая результаты ДСК для этой системы, можно предположить, что полиморфный переход из моноклинной в орторомбическую структуру происходит при $x = 0.5$.

Для данных фосфатов характерно наличие температурно-индуцированных полиморфных превращений, сопровождающихся повышением симметрии: $P2_1 \rightarrow P2_1/a \rightarrow Pn2_1a \rightarrow Pnma$.

Исследование образцов методами ДТА и ДСК (рис. 16) показало, что в системе фосфатов системы $\text{CsMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ с $x = 0.8$ и 1.0 обнаружены два фазовых перехода при температурах 436 и 465 К . Для цинксодержащих фосфатов $\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ с $x = 0.6$, 0.8 и 1.0 также обнаружены фазовые переходы при температурах выше комнатной. При этом для образцов с $x = 0.8$ и 1.0 , как и в системе $\text{CsMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$, наблюдались два перехода, температура которых уменьшалась при уменьшении содержания катиона Zn^{2+} . В системе $\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ для образца с $x = 0.4$ наблюдался переход при 630 К . Для образцов марганецсодержащей системы $\text{CsMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ выше комнатной температуры фазовых переходов не обнаружено.

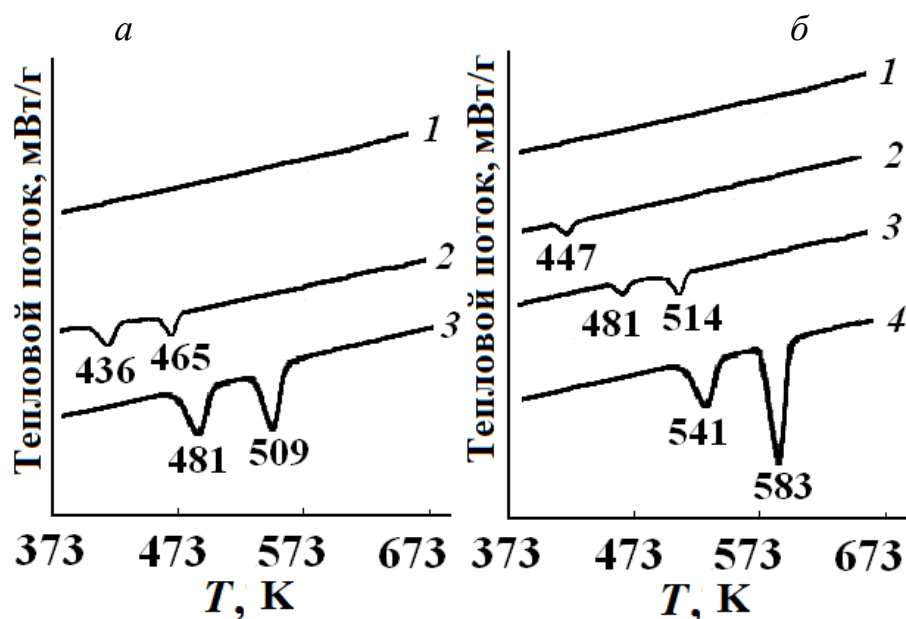


Рис. 16. Кривые ДСК фосфатов $\text{CsMg}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$: $\text{M} = \text{Co}$ (а): $x = 0$ (1), 0.8 (2), 1.0 (3); Zn (б): $x = 0$ (1), 0.6 (2), 0.8 (3), 1.0 (4).

Параметры элементарных ячеек фосфатов рассчитаны по проиндцированным дифрактограммам и приведены в табл. 2 Приложения. Установки при индцировании выбраны в соответствии с результатами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, ГВГ ЛИ и ДСК. Параметры элементарных ячеек твердых растворов плавно меняются с изменением состава x в соответствии с правилом Вегарда. Замещение магния на катион марганца, кобальта, цинка или меди различным образом влияет на параметры, определяющие размеры (a , b , c) и угол β между осями a и c элементарной ячейки. В системе $\text{CsMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ наблюдается закономерное увеличение параметров a , c и объема ячейки при вхождении в каркас катионов марганца, более крупных по сравнению с магнием ($r(\text{Mg}^{2+}) = 0.57 \text{ \AA}$, $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.66 \text{ \AA}$). Вследствие близости ионных радиусов магния, кобальта и цинка, в системах $\text{CsMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ и $\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ происходят небольшие деформации ячейки в различных направлениях.

Фосфаты CsMgPO_4 и CsMnPO_4 при комнатной температуре кристаллизовались в орторомбической модификации (пр. гр. $Pnma$ и $Pn2_1a$, соответственно), а CsCoPO_4 , CsNiPO_4 и CsZnPO_4 – в моноклинной (пр. гр. $P2_1/a$).

3.3.3. Кристаллическая структура фосфата CsNiPO_4

Интерес к фосфату CsNiPO_4 обусловлен возможностью использования его в качестве материала для иммобилизации радионуклидов цезия (^{137}Cs) с относительно высоким содержанием данного элемента (46.4 мас.%). Ранее было показано, что синтетические кристаллические минералоподобные однофазные матричные материалы со структурой β -тридимита могут надежно фиксировать радиоизотопы цезия (^{137}Cs , ^{134}Cs), содержащиеся в отходах ядерных технологий [105]. Для понимания особенностей инкорпорации радионуклидов и других токсичных элементов отходов в целевую фазу необходимо знать ее структуру и детали кристаллохимии. Кроме того, фосфат CsNiPO_4 ($x = 1.0$) является конечным членом ряда фосфатов состава $\text{CsMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$, поэтому знание его строения может помочь в интерпретации экспериментальных результатов по концентрационным границам существования тридимитоподобных никельсодержащих фосфатов.

Синтезированный при 923 К образец фосфата цезия-никеля представлял собой темно-синий поликристаллический порошок. Результаты электронной микроскопии (рис. 12) и микрозондового анализа (табл. 10) показали гомогенность образца и соответствие его состава теоретическому. По данным РФА образец при комнатной температуре кристаллизовался в структурном типе β -тридимита и является структурным аналогом моноклинной модификации фосфата CsZnPO_4 .

ИК-спектр CsNiPO_4 , представленный на рис. 16, подтверждает кристаллизацию фосфата в моноклинной модификации с пр.гр. $P2_1/a$. Для фосфата с данной пространственной группой фактор групповой анализ внутренних колебаний фосфатного иона предсказал большое число активных колебаний – 16 валентных и 16 деформационных (см. табл. 4). Наблюдается перекрывание близкорасположенных полос, и в спектре в области валентных (ν_3 , ν_1) колебаний в интервале $1120\text{--}940\text{ см}^{-1}$ реализуются 8 максимумов. Полосы в области $630\text{--}538\text{ см}^{-1}$ отнесены к деформационным асимметричным (ν_4) колебаниям фосфатного иона.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии позволили выбрать в качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры фосфата CsNiPO_4 методом Ритвельда координаты атомов фосфата CsZnPO_4 в рамках пр. гр. $P2_1/a$ [55].

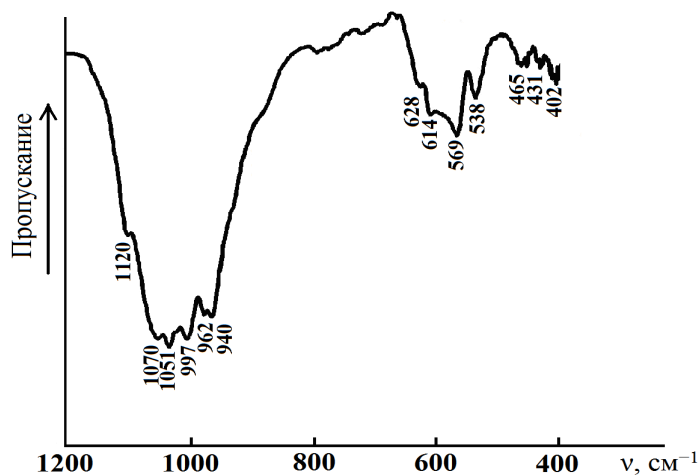


Рис. 17. ИК-спектр CsNiPO_4 .

На рис. 18 показана экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная дифрактограммы фосфата CsNiPO_4 . Наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной дифрактограмм.

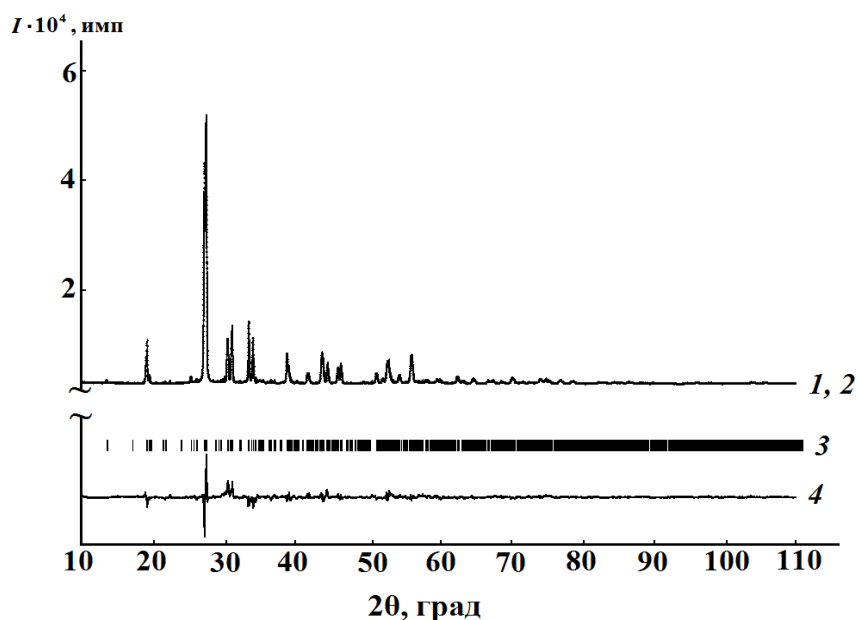


Рис. 18. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) рентгенодифракционные спектры CsNiPO_4 . Вертикальные штрихи (3) – местоположение рефлексов теоретической дифрактограммы, кривая (4) – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров.

Уточнение проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. На начальном этапе структурная модель была зафиксирована, а уточнялись только коэффициент приведения к абсолютной шкале, сдвиг нуля, параметры элементарной ячейки, асимметрия пиков и параметры ширины пиков на полувисоте при постоянном графическом моделировании фона. Дальнейшее уточнение кристаллической структуры проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров до стабилизации значений R -факторов в изотропном приближении тепловых колебаний атомов. Условия съемки и основные данные по уточнению структуры приведены в таблице 12.

Таблица 12. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры CsNiPO_4

Пространственная группа	$P2_1/a$ (№ 14)
Z	8
Параметры ячейки:	
a , Å	18.576(1)
b , Å	5.3557(3)
c , Å	9.0711(5)
β , град	90.261(5)
V , Å ³	902.474(9)
Излучение: λ , Å	$\text{CuK}\alpha$; 1.54178
Интервал 2θ , град	10–110
Число отражений	166
Общее число точек	4501
Число уточняемых параметров:	
структурные*	19
другие**	14
Факторы достоверности, %	
R_{wp} ; R_p	8.81; 6.32

* Фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки;

** Позиционные, тепловые параметры атомов.

Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры приведены в табл. 13.

Таблица 13. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре CsNiPO_4

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{\AA}^2$
Cs(1)	4c	0.004(4)	0.243(2)	0.194(1)	3.3(3)
Cs(2)	4c	0.2490(5)	0.725(2)	0.690(1)	2.6(3)
Ni(1)	4c	0.084(1)	0.252(1)	0.589(2)	1.5(5)
Ni(2)	4c	0.169(1)	0.714(1)	0.077(2)	3.1(6)
P(1)	4c	0.094(2)	0.748(7)	0.421(4)	3.9(9)
P(2)	4c	0.343(2)	0.726(7)	0.092(4)	5.8(13)
O(1)	4c	-0.017(3)	0.249(7)	0.528(7)	2.7(3) [*]
O(2)	4c	0.884(3)	0.190(7)	0.724(7)	2.7(3) [*]
O(3)	4c	0.874(3)	0.049(7)	0.481(7)	2.7(3) [*]
O(4)	4c	0.368(3)	0.009(12)	0.529(6)	2.7(3) [*]
O(5)	4c	0.269(3)	0.723(9)	0.160(7)	2.7(3) [*]
O(6)	4c	0.602(3)	0.188(7)	0.789(7)	2.7(3) [*]
O(7)	4c	0.361(3)	0.847(7)	0.943(7)	2.7(3) [*]
O(8)	4c	0.363(3)	0.463(7)	0.042(7)	2.7(3) [*]

^{*}Тепловые параметры атомов кислорода являлись одним уточняемым параметром.

Основу структуры составляет тетраэдрический трехмерный анионный каркас, образованный шестичленными кольцами (рис.19) из чередующихся тетраэдров PO_4 и NiO_4 , соединенных вершинами, в пустотах которого находятся катионы Cs^+ , занимающие два типа независимых внекаркасных позиций в каналах, изгибающихся вдоль оси a . Так же как и в других фосфатах структурного типа β -тридимита, в каркасе CsNiPO_4 наблюдается различная ориентация тетраэдров в шестичленных кольцах относительно плоскости сеток (UUUDDD).

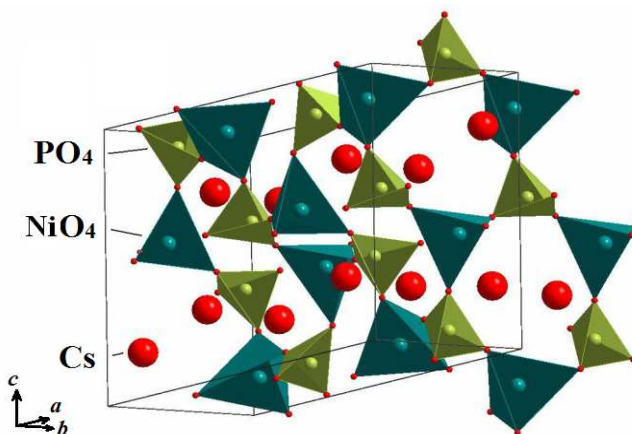


Рис. 19. Фрагмент кристаллической структуры фосфата CsNiPO_4 .

Таблица 14. Основные межатомные расстояния и углы в структуре фосфата CsNiPO₄

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Cs(1)–O(7)	2.85(9)	P(1)–O(3)	1.52(6)
Cs(1)–O(1)	3.06(9)	P(1)–O(4)	1.53(5)
Cs(1)–O(6)	3.10(5)	P(1)–O(2)	1.57(9)
Cs(1)–O(8)	3.15(8)	P(2)–O(5)	1.51(8)
Cs(1)–O(2)	3.17(7)	P(2)–O(8)	1.53(4)
Cs(2)–O(3)	3.01(7)	P(2)–O(7)	1.53(8)
Cs(2)–O(5)	3.01(5)	P(2)–O(6)	1.55(8)
Cs(2)–O(5')	3.03(5)	<P–O>	<1.53>
Cs(2)–O(4)	3.06(7)	Угол	ω , град
Cs(2)–O(7)	3.16(9)	O(6)–Ni(1)–O(3)	113.4(7)
Cs(2)–O(4)	3.16(8)	O(6)–Ni(1)–O(1)	116.3(18)
Cs(2)–O(3)	3.34(7)	O(6)–Ni(1)–O(4)	109.2(21)
Cs(2)–O(2)	3.38(7)	O(3)–Ni(1)–O(1)	107.1(11)
Cs(2)–O(8)	3.45(8)	O(3)–Ni(1)–O(4)	102.3(6)
<Cs–O>	<3.14>	O(1)–Ni(1)–O(4)	106.9(11)
Ni(1)–O(6)	1.84(8)	O(2)–Ni(2)–O(7)	101.7(5)
Ni(1)–O(3)	1.90(5)	O(5)–Ni(2)–O(7)	106.9(4)
Ni(1)–O(1)	1.96(3)	O(1)–P(1)–O(4)	110.8(15)
Ni(1)–O(4)	1.96(6)	O(4)–P(1)–O(2)	109.5(16)
Ni(2)–O(8)	1.80(6)	O(3)–P(1)–O(4)	104.2(13)
Ni(2)–O(2)	1.97(9)	O(3)–P(1)–O(2)	107.2(38)
Ni(2)–O(5)	2.04(8)	O(5)–P(2)–O(8)	109.6(10)
Ni(2)–O(7)	2.04(3)	O(5)–P(2)–O(6)	108.5(23)
<Ni–O>	<1.94>	O(8)–P(2)–O(6)	108.7(5)
P(1)–O(1)	1.50(4)	O(7)–P(2)–O(6)	109.9(7)

Значения основных межатомных расстояний и валентных углов в координационных полиэдрах фосфата CsNiPO₄ приведены в табл. 14. Тетраэдрические позиции Ni и P довольно сильно искажены. Среднее расстояние Ni–O и P–O в тетраэдрах составляет 1.94 Å и 1.53 Å, соответственно. Рассчитанные межатомные расстояния в Cs-полиэдрах типичны для связей Cs–O – 3.14 Å. Таким образом, впервые для моноклинного CsNiPO₄ была уточнена структура, рассчитаны межатомные расстояния в Cs, Ni и P-полиэдрах.

Установлено, что в ряду A^INiPO₄ (A^I = Li, Na, K, Rb, Cs) фосфаты кристаллизуются в структурных типах оливина, маричита и β-тридимита (ABW-цеолита). В ряду CsM^{II}PO₄ фосфаты с M^{II} = Be, Mg, Ni, Zn, Co, Mn

кристаллизуются в структурном типе β -тридимита. Синтезированный в ходе работы фосфат CsNiPO_4 дополняет и подтверждает сведения о фазообразовании в этих рядах исследуемого семейства $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$. При синтезе $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) не удалось получить монофазные продукты. Кристаллизация в полиморфных формах со структурами глазерита и арканита в данном случае затруднительна, так как разность Δr между радиусами катионов в предположительной глазеритоподобной структуре лежит за пределами $0.59 \leq \Delta r \leq 0.89 \text{ \AA}$ [19], в случае структуры арканита (где катионы металлов должны иметь близкие радиусы [19]) она превышает $\Delta r < 0.39 \text{ \AA}$.

3.4. Получение керамик на основе фосфата CsMgPO_4

Керамические материалы высокой плотности чаще всего получают, используя неорганические спекающие добавки [122]. Однако для цезийсодержащих керамических материалов – матриц для иммобилизации радионуклида ^{137}Cs такие исследования ранее не проводились.

Для изучения влияния спекающих добавок была изготовлена керамика на основе фосфата CsMgPO_4 методом «холодного прессования» с последующим обжигом (см. Глава 2). Эксперименты по спеканию керамических образцов с добавками (взятыми в количестве 5 мас.%), спрессованных при 20 кгс/см^2 , показали (табл. 3 Приложения, рис. 20-22), что влияние добавок проявлялось различным образом.

Ряд добавок (ZrO_2 , ZnO , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ta_2O_5 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3) не приводил к заметной усадке образцов керамики во всем изученном интервале температур (рис. 20). Другая группа добавок (Co_2O_3 , MnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3) способствовала спеканию при температурах не ниже 1173 K (рис. 20). Наибольший интерес представляет группа добавок (GeO_2 , CuO , PbO , Bi_2O_3) с температурой начала спекания $973\text{--}1173 \text{ K}$ (рис. 21).

Перечисленные добавки, способствующие спеканию, включают соединения, образующие жидкую фазу при нагревании – CuO , PbO , Bi_2O_3 (температура плавления $863\text{--}1103 \text{ K}$), Co_2O_3 , MnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (температура

плавления ≥ 1273 K) или способные взаимодействовать с CsMgPO_4 с вхождением атомов металлов в кристаллографические позиции магния или фосфора на катион в меньшей степени окисления с образованием кислородных вакансий ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , GeO_2). При таком замещении образуется $0.5x$ кислородных вакансий, что может протекать, например, по уравнению:



Кислородные вакансии увеличивают дефектность структуры фосфата цезия-магния и являются фактором, способствующим спеканию керамики по механизму объемной диффузии. Добавки, взаимодействующие с основным веществом, позволяют достичь плотности не более 81% от рентгенографической, и в случае CsMgPO_4 являются менее эффективными, чем добавки, образующие при спекании жидкую фазу.

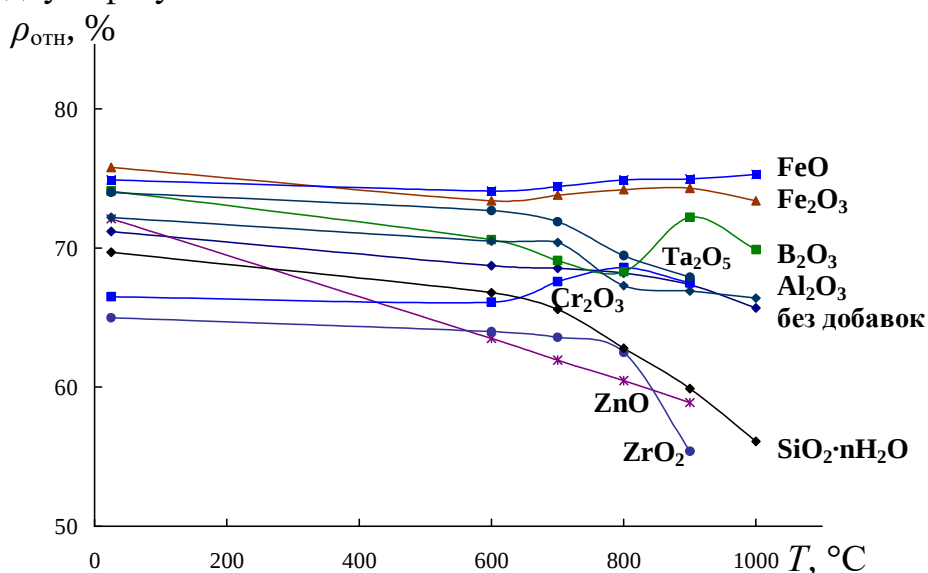


Рис. 20. Кривые спекания цезий-магниевых фосфатных керамик с добавками, неактивными в спекании.

Температурные зависимости относительной плотности керамик, приведенные на рис. 21, имели S-образный характер. Повышение температуры отжига приводило сначала к увеличению плотности керамик, а затем – к их разуплотнению при максимальных температурах отжига. Максимальная плотность керамики в этом случае достигала 91% (спекающая добавка – CuO). Следует отметить, что при добавлении оксида меди может происходить его

взаимодействие с фосфатом цезия-магния с образованием легкоплавких фосфатов меди, что способствует жидкофазному спеканию керамики.

Для выявления оптимального количества спекающей добавки оксида меди исследовано спекание CsMgPO_4 с различным ее количеством. На рис. 22 видно, что заметное спекание в этом случае начиналось около 1173 К.

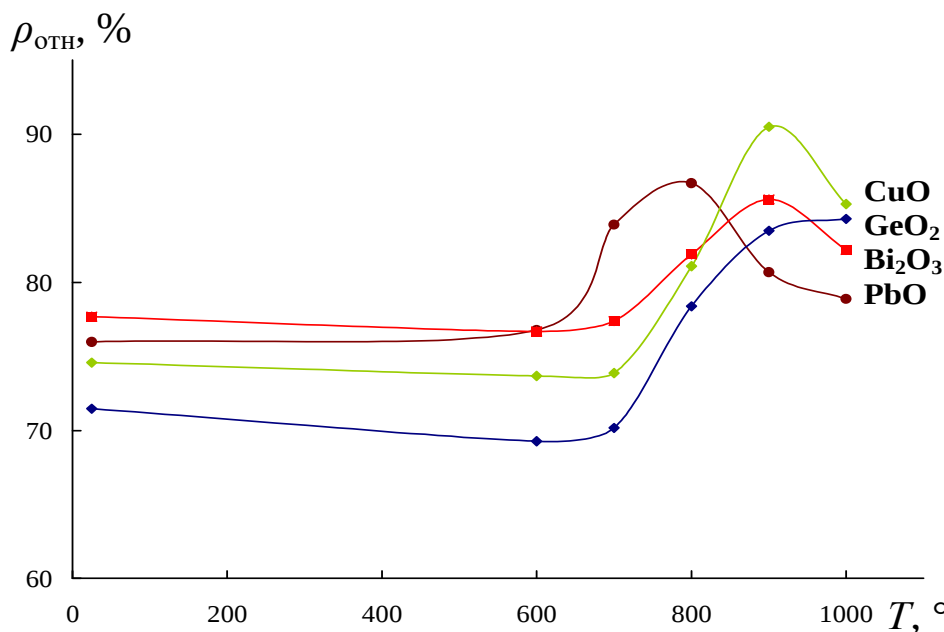


Рис. 21. Кривые спекания цезий-магний фосфатной керамики с активно спекающими добавками.

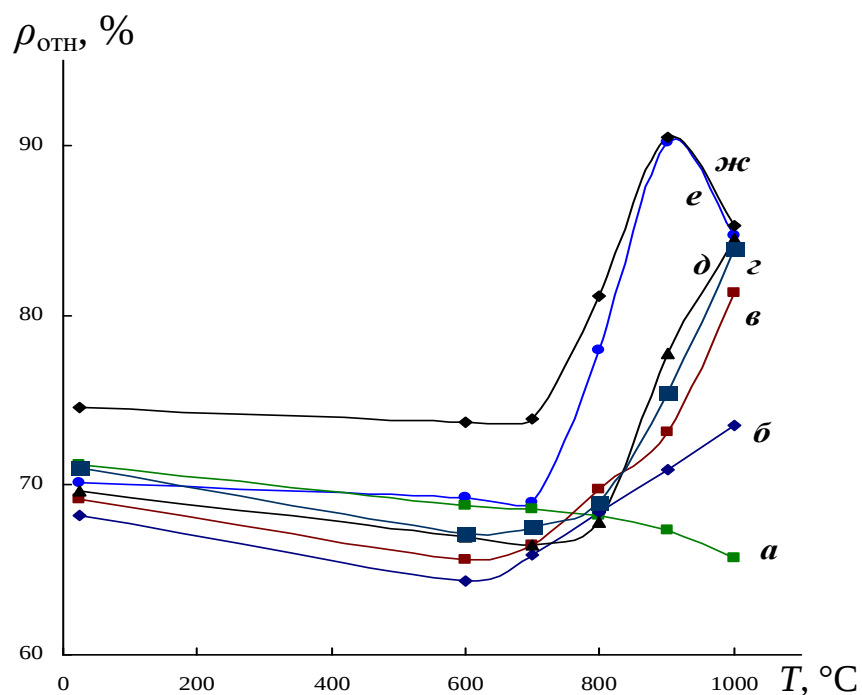


Рис. 22. Кривые спекания цезий-магний фосфатной керамики с различным количеством добавки CuO (от 0 до 5 мас.%): 0 (а), 1.5 (б), 2 (в), 2.5 (г), 3 (д), 3.5 (е), 5 (ж).

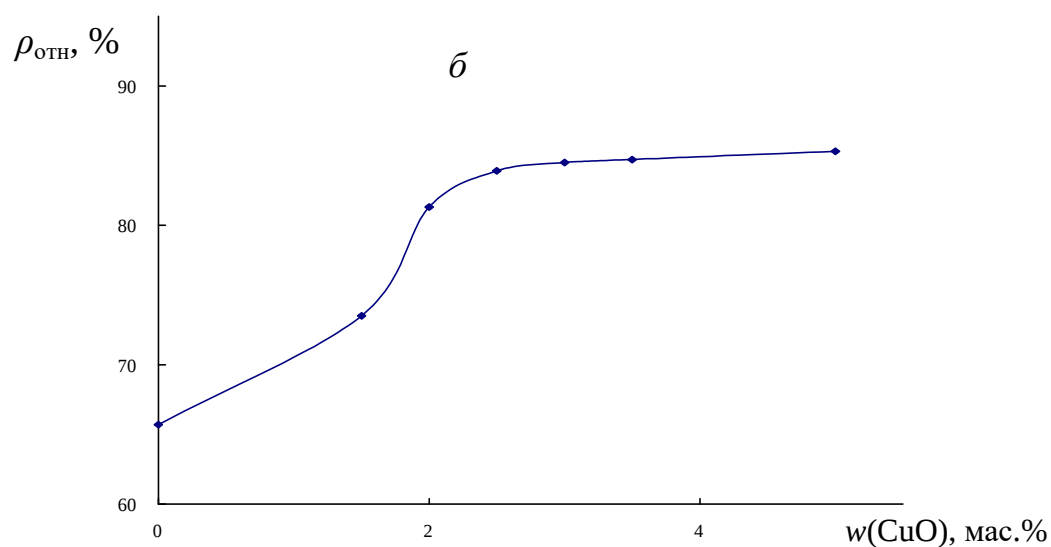
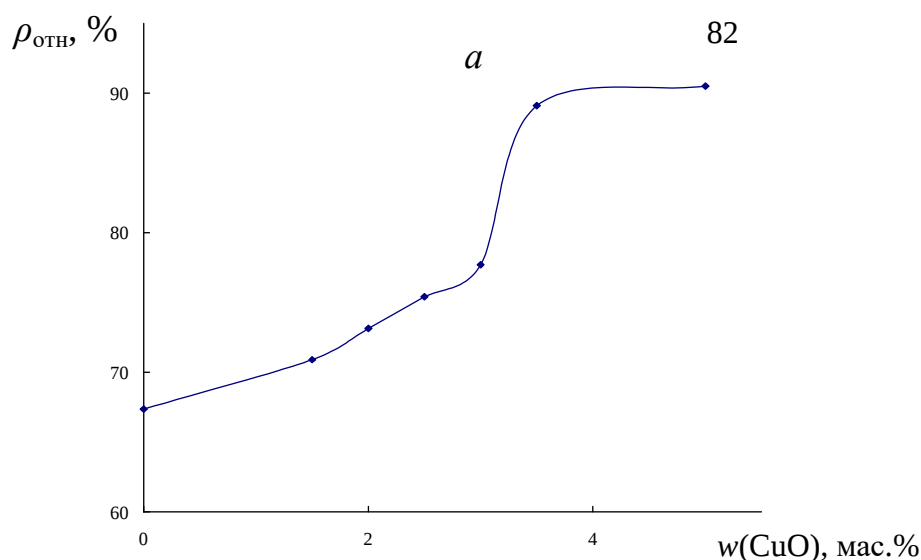


Рис. 23. Плотность цезий-магний фосфатной керамики, изготовленной при 1173 К (*а*), 1273 К (*б*).

Оптимальное количество добавки оксида меди для спекания при этой температуре составляло 3.5 мас.%, а максимально достигаемая относительная плотность керамики 91% (рис. 23*а*). Дальнейшее нагревание приводило к разуплотнению керамики, и изотермический отжиг при 1273 К позволял получать керамики с относительной плотностью 84–86%, оптимальное количество добавки оксида меди при этом составляло 2.5 мас. % (рис. 23*б*), однако получаемые при этом керамики были более хрупкими за счет возникновения зон роста зерен.

Исследовано влияние давления прессования керамики на ее плотность. Для экспериментов взята смесь ортофосфата цезия-магния с оптимальным количеством добавки оксида меди (3.5 мас.%). Из табл. 15 следует, что в

интервале 20–50 кгс/см² увеличение давления на 10 кгс/см² при прессовании керамики вело к росту плотности получаемых образцов на 2–3 %. При последующем отжиге вначале наблюдалось небольшое разуплотнение всех керамических образцов, а при температурах ≥ 1073 К – выравнивание плотностей керамик, спрессованных при различном давлении (рис. 24).

Таблица 15. Плотность цезий-магний фосфатной керамики, спрессованной при различном давлении

$P, \text{ кгс/см}^2$ $T, \text{ К}$	20	30	40	50	60
298	70.1	72.6	75.0	77.2	77.5
873	69.3	71.9	74.4	76.2	76.7
973	69.0	70.6	73.8	74.4	73.1
1073	77.9	79.7	80.6	80.8	80.7
1173	90.2	90.9	91.6	90.6	89.8

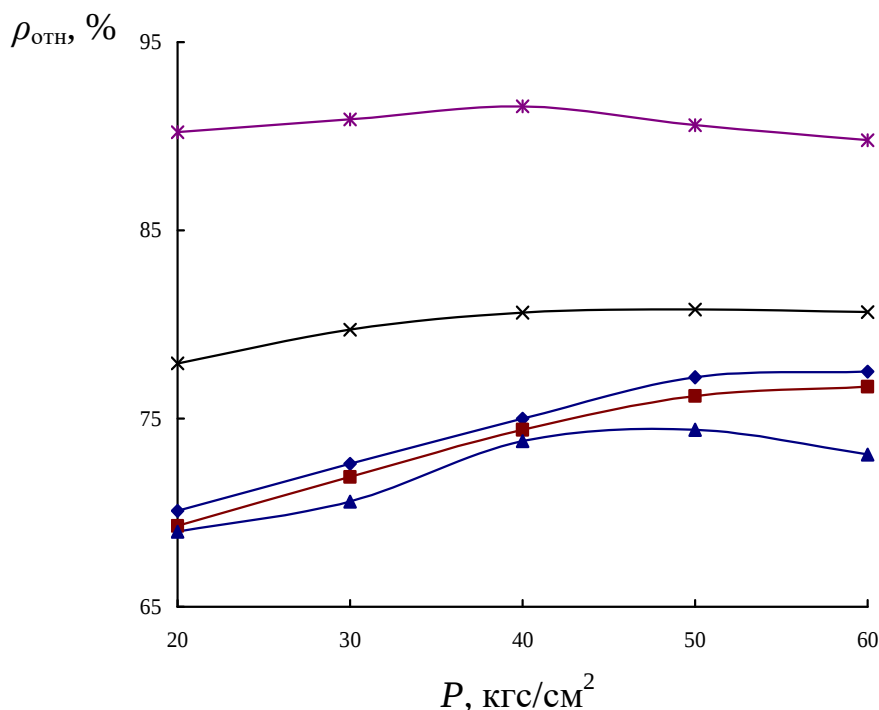


Рис. 24. Относительная плотность цезий-магний фосфатной керамики в зависимости от давления прессования.

При $P > 50$ кгс/см² давление уже в процессе прессования практически не приводило к увеличению плотности керамики. Таким образом, если цезий-магний фосфатную керамику отжигать при 1073–1173 К, то использование высоких давлений прессования для увеличения плотности образца нецелесообразно. Получение керамики с плотностью $\geq 90\%$ возможно при использовании добавки оксида меди в количестве 3.5 мас.%, давлении прессования 20–30 кгс/см² и температуре отжига 1173 К.

В целях получения высокоплотных керамических образцов ($\rho_{\text{отн}} > 95\%$) исследована спекаемость цезий-магний фосфатной керамики с двумя различными добавками. Руководствуясь результатами предыдущих опытов, были использованы добавки (PbO, GeO₂), активно способствующие спеканию, но с различными температурными диапазонами действия (рис. 21). Учитывалось, что в смесях оксидов часто встречается образование легкоплавкой эвтектики, которое способствует жидкофазному спеканию керамики.

Были выбраны следующие смеси веществ-добавок с суммарным содержанием 5 мас.%:

- 1) 2.5 мас.% PbO (температура спекания CsMgPO₄ с ним 973 К) + 2.5 мас.% CuO (1073–1173 К);
- 2) 3 мас.% PbO (973 К) + 2 мас.% GeO₂ (1173 К);
- 3) 2 мас.% PbO (973 К) + 3 мас.% GeO₂ (1173 К).

Керамики спрессованы при давлении 20 кгс/см².

Как видно из табл. 16 и рис. 25, добавки смесей оксидов свинца и германия позволяют уже при 953 К получить керамики с плотностью более 90% от теоретической, причем более раннее спекание наблюдалось для керамики с бóльшим содержанием оксида свинца (3 мас.% PbO).

Для керамики с добавкой смеси оксидов свинца и меди вначале наблюдалось небольшое разуплотнение при невысоких температурах отжига (873–973 К), а затем спекание до плотности более 90% (1073 К), что можно объяснить более поздним образованием легкоплавкой эвтектики в этой системе.

Дальнейшее повышение температуры способствовало началу разуплотнения керамики вследствие роста зерен.

Таблица 16. Плотность керамики на основе ортофосфата цезия-магния с двумя различными добавками

T, K	$m, г$	$h, мм$	$d, мм$	$V, см^3$	$\rho_k, г/см^3$	$\rho_{отн}, \%$
2.5 мас.% PbO + 2.5 мас.% CuO						
298	0.1043	1.678	5.60	0.0413	2.524	71.8
873	0.1013	1.670	5.60	0.0411	2.463	70.0
973	0.1010	1.671	5.64	0.0417	2.392	68.0
1073	0.1001	1.528	5.04	0.0305	3.280	93.3
1173	0.0972	1.564	5.02	0.0310	3.138	89.2
3 мас.% PbO + 2 мас.% GeO₂						
298	0.1085	1.781	5.60	0.0439	2.473	70.3
873	0.1067	1.713	5.60	0.0422	2.529	71.9
923	0.1069	1.638	5.17	0.0343	3.114	88.6
953	0.1066	1.603	5.07	0.0324	3.311	94.2
973	0.1065	1.601	5.05	0.0321	3.321	94.5
1073	0.1059	1.601	5.07	0.0323	3.283	93.4
2 мас.% PbO + 3 мас.% GeO₂						
298	0.1067	1.752	5.60	0.0432	2.473	70.3
873	0.1052	1.696	5.60	0.0418	2.518	71.6
923	0.1056	1.634	5.23	0.0351	3.012	85.7
953	0.1050	1.599	5.11	0.0328	3.201	91.0
973	0.1049	1.586	5.08	0.0321	3.266	92.9
1073	0.1042	1602	5.06	0.0323	3.231	91.9

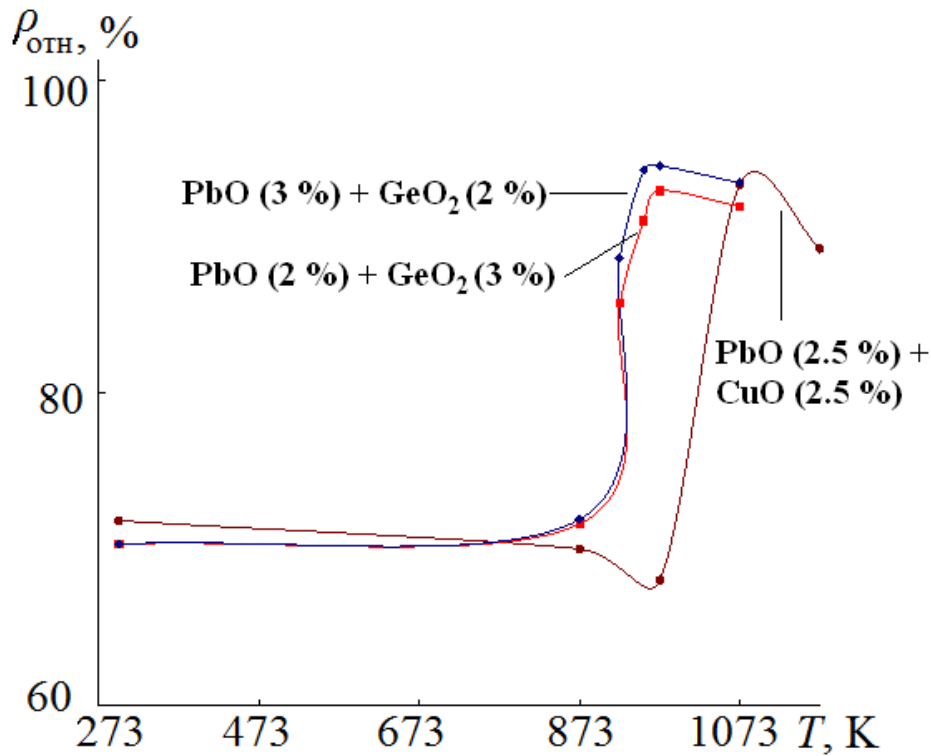


Рис. 25. Кривые спекания цезий-магний фосфатной керамики с двумя различными добавками.

Таким образом, оптимальными условиями при использовании метода «холодного прессования» с последующим отжигом и применением спекающих добавок являлись: давление 30 кгс/см², температура 953 К и спекающая добавка: 3 мас.% PbO + 2 мас.% GeO₂.

3.5. Химическая устойчивость керамик на основе фосфата CsMgPO₄

Стойкость формы иммобилизации радиоактивных отходов определяется по выщелачиванию компонентов. Методом микрокристаллоскопии показано, что при контакте синтезированных фосфатов с водой, растворами соляной кислоты и гидроксида натрия происходит ионный обмен и выщелачивание некоторого количества ионов цезия. При взаимодействии выщелачивающего раствора с тройным нитритом натрия–свинца–меди, под микроскопом видны кристаллы черного цвета в виде прямоугольников и квадратов. Очевидно, что сравнительно большой размер внекаркасных полостей структур фосфатов наряду со значительной поляризацией ионов кислорода приводят к формированию

относительно слабых связей решетки с катионами цезия и их диффузии в раствор с замещением гидратированными ионами водорода или натрия. Процесс выщелачивания при контакте образца CsMgPO_4 с водой (при перемешивании) подтвержден по изменению величины pH от времени контакта (рис. 26).

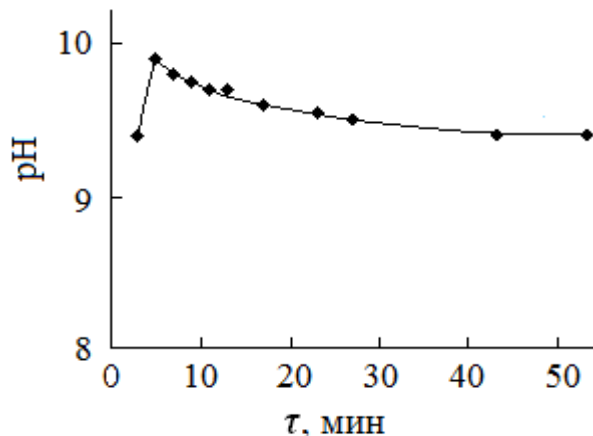


Рис. 26. Зависимость изменения величины pH от времени контакта τ образца CsMgPO_4 с водой.

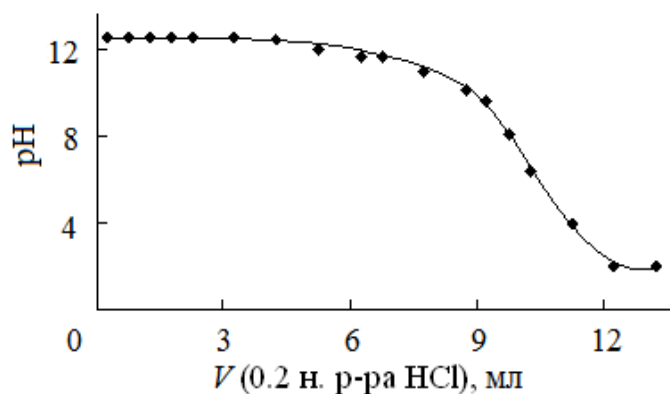


Рис. 27. Кривая обратного потенциометрического титрования раствора гидроксида натрия после обработки образца CsMgPO_4 .

Кривая обратного потенциометрического титрования раствора гидроксида натрия (титрант – раствор соляной кислоты) после обработки им кристаллического фосфата CsMgPO_4 представлена на рис. 27. На кривой наблюдается два скачка. Для расчета ПОЕ использовали эквивалентный объем по второй точке эквивалентности. В процессе взаимодействия исследуемого образца с водным раствором щелочи высвобождается в раствор некоторое количество фосфат-ионов. Их содержание определяли по разности эквивалентных объемов по второму и первому скачкам кривой титрования. Результаты представлены в табл. 17. Содержание вышедших из образца фосфат-ионов превышало содержание перешедших в раствор ионов водорода, т.е. при контакте с раствором щелочи происходит не только ионообменное замещение ионов водорода на ионы натрия в гидратированном образце, но и частичный гидролиз кристаллического фосфата. При этом в раствор переходят фосфат-ионы, образующие соли ортофосфорной кислоты. Титрование их кислотой приводит к завышению результатов как по ПОЕ, так и по содержанию фосфат-ионов.

Таблица 17. Значения полной обменной емкости фосфата и содержания фосфат-ионов, перешедших в 0.1 н. раствор гидроксида натрия за время контакта, полученные способом обратного потенциометрического титрования ($n = 4$, $P = 0.95$)

Соединение	ПОЕ, ммоль-экв/г	Содержание фосфат-ионов, ммоль-экв/г образца
CsMgPO_4	1.64 ± 0.08	7.2 ± 0.6

Влияние pH на выщелачиваемость магния из образца CsMgPO_4 иллюстрирует рис. 28. Концентрацию магния в растворе определяли комплексонометрическим титрованием трилоном-В. В сильноокислой среде происходит растворение CsMgPO_4 . Образец проявил относительную устойчивость в интервале pH от 3 до 10. В щелочной среде, при $\text{pH} > 10$, концентрация гидроксид-ионов возрастает, создавая условия для выпадения осадка гидроксида магния. Найденные характеристики химической устойчивости CsMgPO_4 являются удовлетворительными для матричного цезийсодержащего материала, pH выщелачивающего раствора играет критическую роль в определении химической стойкости фосфата CsMgPO_4 .

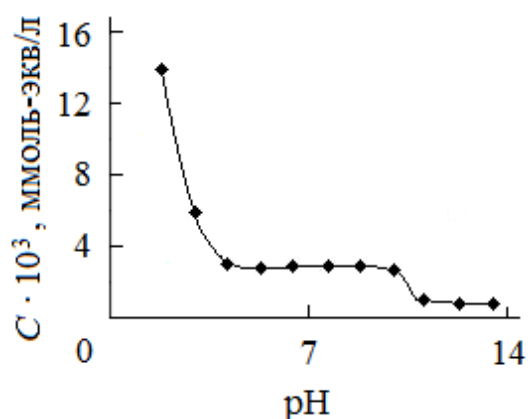


Рис. 28. Изменение концентрации магния от величины pH раствора для образца CsMgPO_4 .

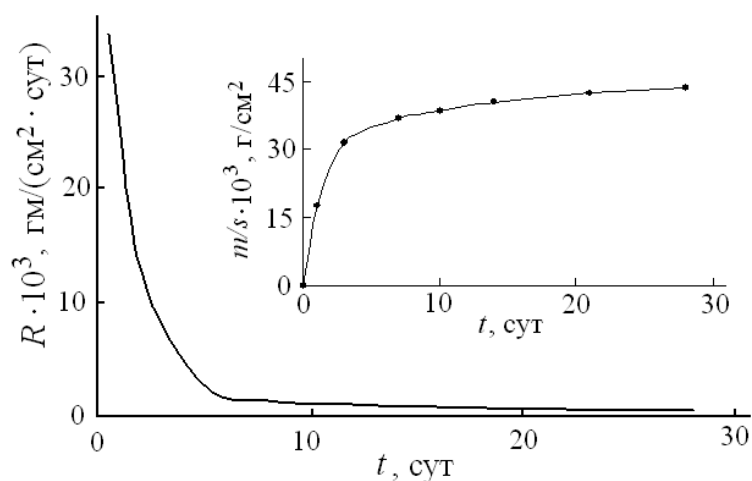


Рис. 29. Кинетическая кривая выщелачивания из керамики на основе CsMgPO_4 и скорость выщелачивания Cs от времени в статическом режиме в дистиллированной воде при 298 К.

Гидролитическую устойчивость полученной керамики испытывали посредством выщелачивания в дистиллированной воде в статическом режиме при 298 К (рис. 29). Для этого методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания при 1173 К была получена керамика на основе фосфата CsMgPO_4 . Этот метод основан на высокоскоростном нагреве образца и пресс-формы за счет пропускания последовательно миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности [123]. Он сочетает в себе высокую скорость нагрева, вакуум и приложение к образцу гидростатического давления. Положительное влияние каждого из отмеченных факторов позволяет получать керамику с улучшенными физико-механическими свойствами при минимальном времени ее формирования. Плотность полученной керамики составила 3.35 г/см^3 (95.3% по отношению к рентгенографической плотности), микротвердость $H_v = 1.50\text{--}1.97 \text{ ГПа}$, коэффициент трещиностойкости $K_{1c} = 0.45\text{--}0.52 \text{ МПа/м}^{1/2}$.

Скорость выхода цезия в жидкую фазу была максимальна в первые сутки исследования и быстро уменьшалась со временем. На 28 сутки скорость выщелачивания цезия из керамيك CsMgPO_4 составила $3 \cdot 10^{-4} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$. После нагревания образца CsMgPO_4 до 423 К и последующей выдержки перед съемкой при 298 К в течение 20 мин рентгеновский спектр полностью соответствовал безводному фосфату CsMgPO_4 . Для керамик состава CsMgPO_4 , полученных в ПО «Маяк» методами горячего и холодного прессования, минимальные скорости выщелачивания цезия составили 10^{-5} и $2 \cdot 10^{-4} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$, соответственно [124]. Известно, что скорости выщелачивания цезия из различных видов стекол, применяемых для отверждения радиоактивных отходов, составляют $10^{-4}\text{--}10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$, скорость выщелачивания цезия из цементированных и битумированных форм $\leq 10^{-3} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$, а из керамики *Synroc D* составляет $10^{-5}\div 10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$ [125].

Высокое содержание цезия в фосфате CsMgPO_4 позволяет использовать его в качестве материала активной части цезиевых источников. По уровню химической устойчивости фосфат цезия-магния не уступает используемым в

настоящее время матричным материалам. Фосфат CsMgPO_4 сравнительно устойчив в интервале pH от 3 до 10.

Таким образом, исследование различных аспектов устойчивости керамического и порошкообразного образца CsMgPO_4 показало, что этот материал может служить основой перспективных матриц для радиохимических систем.

ГЛАВА 4. Теплофизические свойства фосфатов типа $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$): тепловое расширение, теплоемкость, теплопроводность

4.1. Тепловое расширение фосфатов $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$)

Одним из важных физических свойств соединений является их тепловое расширение, которое обуславливает прочность химических связей в структуре и позволяет делать заключения о характере взаимодействия между атомами в кристалле. Для фосфатов тридимитоподобной структуры тепловое расширение ранее не изучалось. Для оценки теплового расширения и деформации структуры при нагревании фосфаты $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$) исследованы методом терморентгенографии в интервале температур 298–1073 К. По данным высокотемпературной рентгенографии рассчитаны параметры элементарных ячеек при различных температурах. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для фосфатов $CsMgPO_4$ и $NaNiPO_4$ (пр. гр. $Pnma$) представлены на рис. 30. Для всех изученных соединений они могут быть описаны линейными зависимостями.

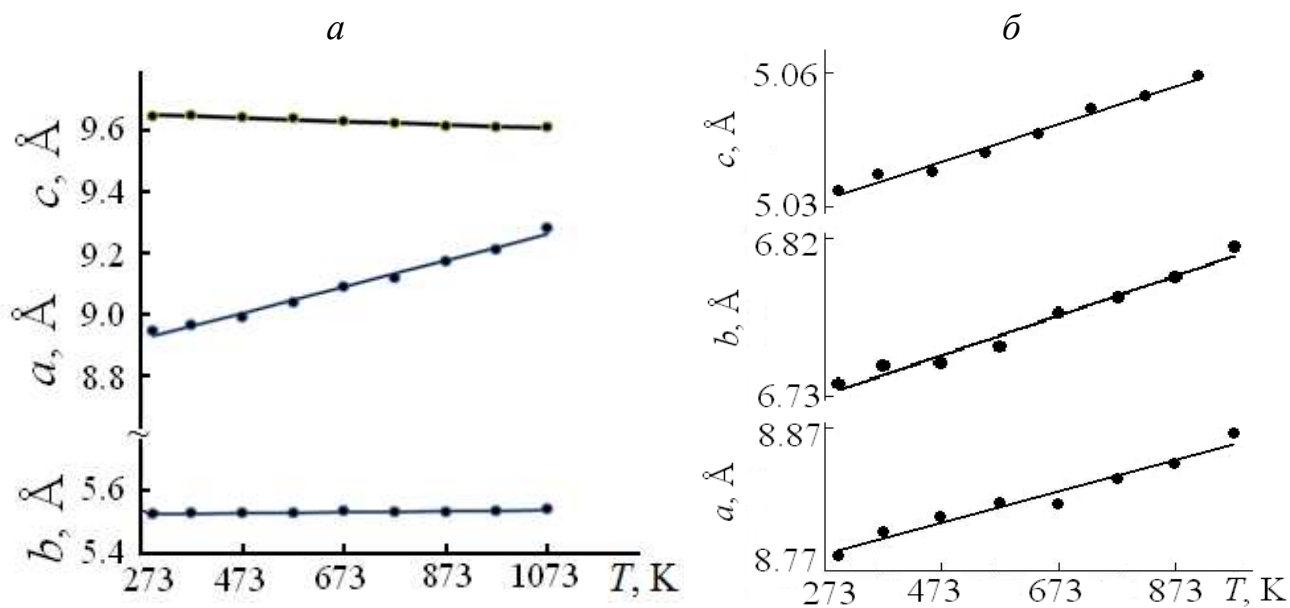


Рис. 30. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для фосфатов $CsMgPO_4$ (а) и $NaNiPO_4$ (б).

Коэффициенты теплового расширения исследованных фосфатов представлены в табл. 18. Объёмные коэффициенты теплового расширения изученных фосфатов типа тридимита составляют $(34\div 71)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Соединения расширяются анизотропно и относятся к классу высокорасширяющихся веществ.

Таблица 18. Коэффициенты теплового расширения фосфатов вида $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$)

Соединение	Температурный интервал, К	Пр. гр.	Коэффициент теплового расширения $\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$				
			α_a	α_b	α_c	α_β	α_V
$CsZnPO_4$	298–473	$P2_1/a$	38	3.7	29	–2.2	71
	523–873	$Pnma$	31	5.5	4.3	–	41
$CsMnPO_4$	298–1073	$Pn2_1a$	41	10	–0.36	–	53
$CsMgPO_4$	298–1073	$Pnma$	47	2.7	–5.7	–	44
$CsCoPO_4$	298–473	$P2_1/a$	11	–18	43	–12	35
	523–873	$Pnma$	22	18	4.3	–	44
$CsNiPO_4$	473–1073	$P2_1/a$	32	16	24	10.7	59
$NaNiPO_4$	298–973	$Pnma$	11	15	7.9	–	34

В качестве примера на рис. 31 приведены фигуры коэффициентов термического расширения $CsMgPO_4$ и $NaNiPO_4$. Максимальное расширение структуры $CsMgPO_4$ происходит вдоль оси a , вдоль которой уложены кольца каркасообразующих полиэдров MgO_4 и PO_4 . Деформации самих шестичленных колец из тетраэдров менее значительны, а коэффициент термического расширения вдоль оси c отрицательный из-за их искажений. Таким образом, ячейка структуры β -тридимита при нагревании может претерпевать деформации как в плоскости bc , параллельной шестичленным кольцам из тетраэдров MgO_4 и

PO_4 , так и в направлении кристаллографической оси a , вдоль которой эти кольца связаны по общим вершинам. Прочность связей $\text{M}^{\text{II}}\text{--O}$ в различных направлениях сильно различается в соединениях $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$).

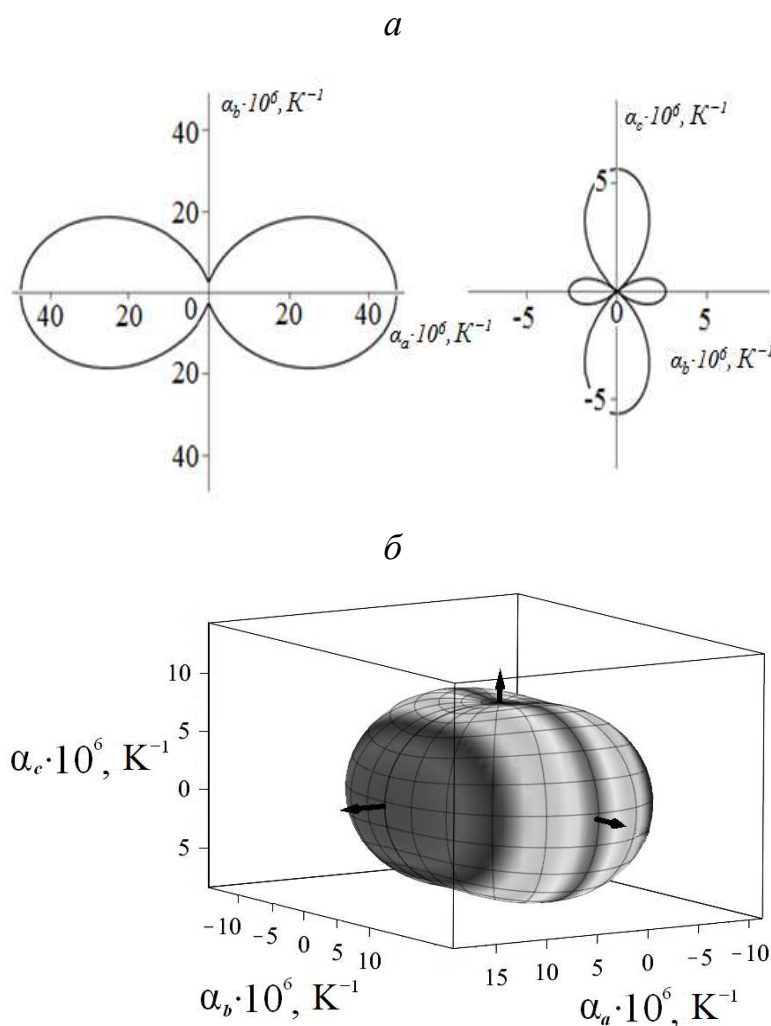


Рис. 31. Фигуры теплового расширения фосфатов CsMgPO_4 (a) и NaNiPO_4 (б).

Исследование термических деформаций кристаллической структуры маричитоподобного фосфата NaNiPO_4 показало, что направлениями наибольшего и наименьшего теплового расширения служат оси b и c соответственно ($\alpha_b = 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), тогда как расширение вдоль оси a ($\alpha_a = 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) является средним по величине. То есть соединение расширяется анизотропно и принадлежит к классу высоко расширяющихся веществ ($\alpha_V = 34 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Вдоль оси c наблюдается минимальное тепловое расширение

структуры, поскольку вдоль этого направления сосредоточены наиболее прочные связи P--O в тетраэдрах PO_4 , соединяющих колонки структуры из октаэдров NiO_6 . Октаэдры NiO_6 связаны через ребра вдоль оси a , но поскольку связи Ni--O в полиэдрах менее прочные по сравнению со связями P--O , расширение оказывается средним по величине. Расположение десяти координированных ионов Na^+ в структуре (рис. 8) с наименее прочными связями Na--O в полиэдре таково, что обуславливает наибольшее тепловое расширение вдоль направления b .

4.2. Теплємкость кристаллических фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Стандартные термодинамические характеристики фосфатов (теплємкость, энтальпия, энтропия и т.д.) необходимы для оптимизации процессов их синтеза, составления тепловых балансов, построения фазовых диаграмм, физико-химического анализа модельных систем с их участием. В настоящей работе были проведено исследование теплємкости фосфатов со структурой β -тридимита $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). Также проведено сравнение их термодинамических характеристик с ранее изученными для фосфата CsMgPO_4 [83].

Теплємкость кристаллических фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) измерена в области 6–650 К (табл. 4-6 Приложения). Экспериментальные значения $C_{p,m}^0$ усредняли с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышало погрешности измерений теплємкости (рис. 32).

Все экспериментальные точки $C_{p,m}^0$ и кривые зависимостей теплємкости в интервале изученных температур для указанных соединений приведены на рис. 33.

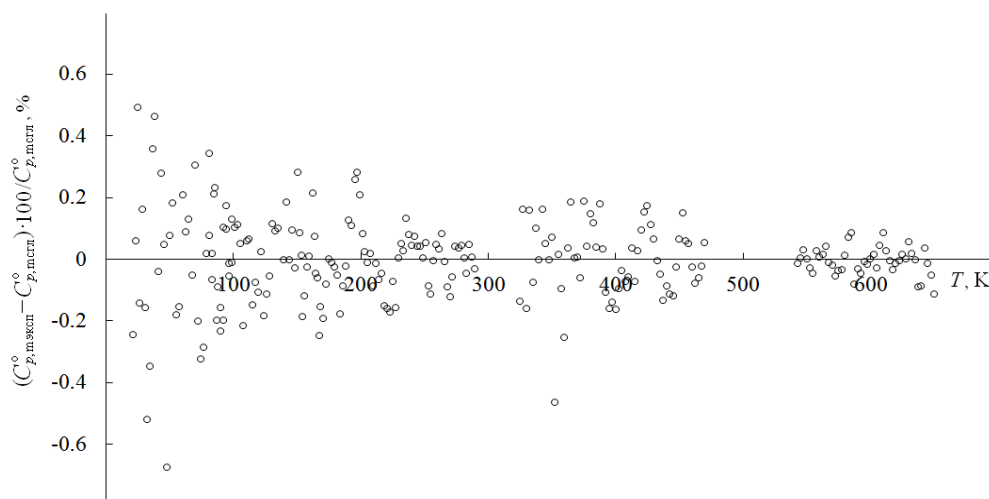


Рис. 32. Температурная зависимость величин среднеквадратичных отклонений экспериментальных значений $C_{p,m}^0$ от сглаженных.

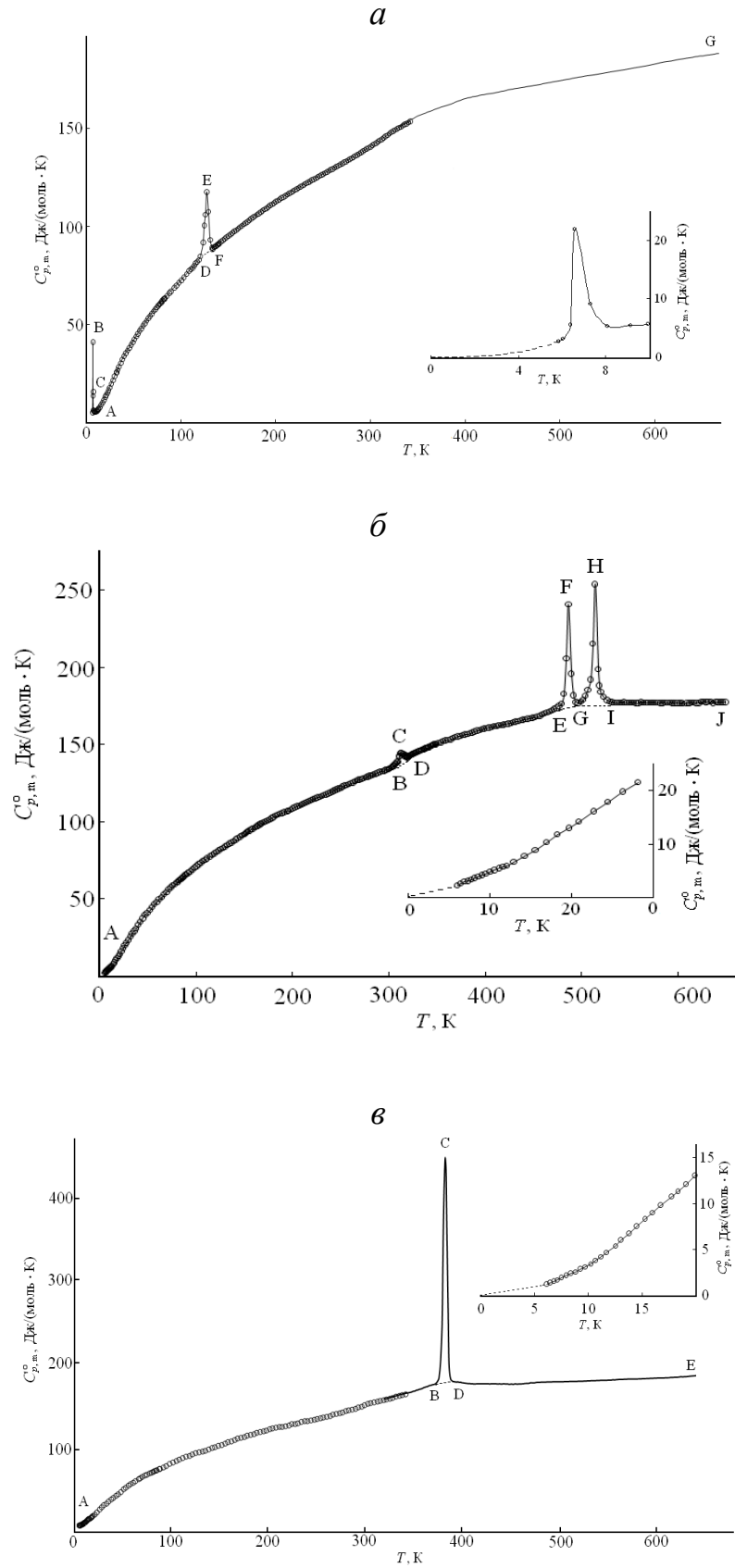


Рис. 33. Температурная зависимость теплоемкости фосфатов: CsMnPO_4 – *a*, CsCoPO_4 – *б*, CsNiPO_4 – *в*.

Температурная зависимость мольной теплоемкости CsMnPO_4 описывалась нижеприведенными полиномами (формулы 8 и 9), значения коэффициентами a_i для которых в интервале 10–650 К представлены в таблице 19:

$$C_{p,m}^o = \sum_{i=0}^n a_i \left(\frac{T}{30} \right)^i \quad (8)$$

$$C_{p,m}^o = \sum_{i=0}^n a_i \ln \left(\frac{T}{30} \right)^i \quad (9)$$

Таблица 19. Коэффициенты уравнений (8, 9), Дж · моль⁻¹ · К⁻¹

T , К	10–41	42–115	136–340	340–650
Уравнение	2	1	2	2
a_0	23.852	54.740	$-9.5547 \cdot 10^3$	$1.9899 \cdot 10^4$
a_1	33.053	-88.020	$2.9963 \cdot 10^4$	$-3.8651 \cdot 10^4$
a_2	16.864	88.837	$-3.8541 \cdot 10^4$	$2.8590 \cdot 10^4$
a_3	-9.6732	-30.914	$2.6168 \cdot 10^4$	$-9.6409 \cdot 10^3$
a_4	16.864	3.7756	$-9.8631 \cdot 10^3$	$1.2357 \cdot 10^3$
a_5	-33.586	0.18384	$1.9541 \cdot 10^3$	52.585
a_6	-34.483	0.52894	$-1.5867 \cdot 10^2$	-18.717
a_7	-12.244	—	—	—

На кривых теплоемкости изученных соединений наблюдались эндотермические фазовые переходы. Обнаруженные переходы были обратимы и воспроизводились при повторном охлаждении и нагреве. За температуру перехода принималась температура, соответствующая максимуму теплоемкости в интервале превращения образца. Согласно данным высокотемпературной рентгенографии и исследований температурной зависимости магнитной восприимчивости, данные переходы соответствовали полиморфным превращениям фосфатов.

В остальном, температурные зависимости теплоемкости этих образцов не имели каких-либо особенностей. Ниже и выше температурных интервалов

фазовых переходов наблюдалось плавное увеличение теплоемкости с ростом температуры.

4.2.1. Теплоемкость и фазовые переходы кристаллического фосфата

CsMnPO_4

На кривой температурной зависимости теплоемкости фосфата CsMnPO_4 наблюдались два фазовых перехода в интервалах 5.8–8.7 и 116–135 К (рис. 33а). Температура первого перехода была определена как $T_{\text{trs1}}^0 = 6.9 \pm 0.1$ К. Значение энтальпии перехода, найденное численным интегрированием кривой теплоемкости, составило $\Delta_{\text{trs1}} H_m^0 = 12.8 \pm 0.2$ Дж·моль⁻¹. Значение энтропии перехода, вычисленное по формуле (10), составило $\Delta_{\text{trs1}} S_m^0 = 3.42 \pm 0.07$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

$$\Delta_{\text{trs}} S_m^0 = \Delta_{\text{trs}} H_m^0 / T_{\text{trs}}^0, \quad (10)$$

За температуру второго перехода была принята $T_{\text{trs2}}^0 = 127.0 \pm 0.4$ К. Энтальпия и энтропия данного перехода составили: $\Delta_{\text{trs2}} H_m^0 = 159.0 \pm 1.4$ Дж·моль⁻¹ и $\Delta_{\text{trs2}} S_m^0 = 1.25 \pm 0.01$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно.

Для объяснения природы данных фазовых переходов было проведено исследование зависимости магнитной восприимчивости от температуры фосфата CsMnPO_4 в интервале от 2 до 300 К. На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 34) было обнаружено два эффекта, соответствующих пикам на кривой теплоемкости фосфата.

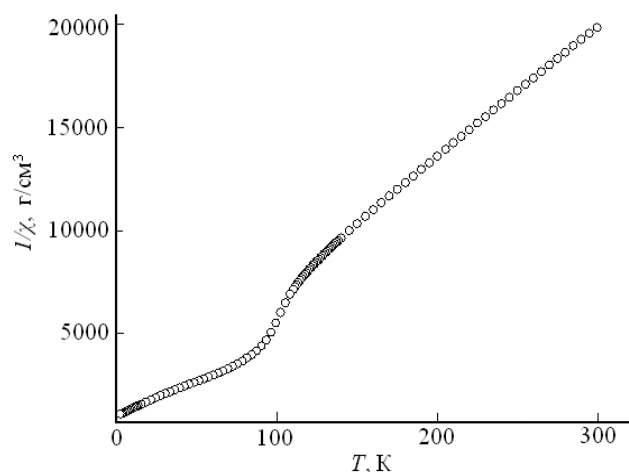


Рис. 34. Температурная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости фосфата CsMnPO_4 .

Согласно этим данным, образец находился в парамагнитном состоянии при температуре выше 150 К и поведение его магнитной восприимчивости описывалось законом Кюри-Вейса, при этом значения температуры и константы Кюри составили $\theta = -16.0 \pm 0.5$ К и $C = 4.528 \pm 0.009$ моль⁻¹ · см³, соответственно. Значение эффективного магнитного момента при 300 К составило $\mu_{эфф}^{экс} = 5.90\mu_B$, что характерно для $\mu_{эфф}^{выч}$ катионов двухвалентного марганца в высокоспиновом состоянии $\mu_{эфф}^{выч}(\text{Mn}^{2+}) = 5.92\mu_B$ ($S = 5/2$, $g \approx 2$), рассчитанного по формуле (11):

$$\mu_{эфф}^{выч}(\text{Mn}^{2+}) = \sqrt{g^2 S(S+1)} \mu_B^2 \quad (11)$$

Исследование температурной зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости, в совокупности с литературными данными, позволили предположить природу найденных фазовых переходов. Фосфаты CsZnPO_4 и CsCoPO_4 претерпевают полиморфные превращения, сопровождающиеся понижением симметрии (пр. гр. $P2_1 \rightarrow P2_1/a \rightarrow Pna2_1 \rightarrow Pnma$) [77, 85]. Предполагая наличие подобных превращений у марганецсодержащего фосфата, ввиду структурной аналогии этих соединений и близости ионных радиусов ($r(\text{Co}^{2+})/r(\text{Mn}^{2+}) = 13.3\%$ и $r(\text{Zn}^{2+})/r(\text{Mn}^{2+}) = 10.0\%$), можно предположить следующий механизм изменения магнитных свойств. Катионы Mn^{2+} распложены в эквивалентных позициях орторомбической модификации (пр. гр. $Pna2_1$), существующей выше 127 К. Моноклинная модификация (пр. гр. $P2_1/a$) содержит 2 типа неэквивалентных позиций, следовательно, когда симметрия структуры становится моноклинной при 127 К, образец переходит в ферромагнитное состояние. Данный тип магнитной структуры сохраняется ниже 6.86 К, а эффект, наблюдаемый на кривой магнитной восприимчивости, появляется в результате изменения кристаллографического окружения при полиморфном превращении из одной моноклинной модификации (пр. гр. $P2_1/a$) в другую (пр. гр. $P2_1$).

4.2.2. Теплоемкость и фазовые переходы кристаллического фосфата CsCoPO_4

На кривой температурной зависимости теплоемкости фосфата CsCoPO_4 наблюдались три фазовых перехода в интервалах 301–323, 472–499 и 499–532 К

(рис. 33б). Термодинамические параметры обнаруженных фазовых переходов приведены в табл. 20.

Таблица 20. Термодинамические параметры фазовых переходов кристаллического фосфата CsCoPO_4

крI $\rightleftharpoons$ крII		
$T_{\text{trs}}^{\circ}, \text{K}$	$\Delta_{\text{trs}} H_{\text{m}}^{\circ}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}} S_{\text{m}}^{\circ}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
313.40 ± 0.01	30.47 ± 0.57	0.094 ± 0.002
крII $\rightleftharpoons$ крIII		
486.9 ± 0.2	344.7 ± 6.9	0.71 ± 0.02
крIII $\rightleftharpoons$ крIV		
514.4 ± 0.2	474.5 ± 9.5	0.92 ± 0.02

Методом высокотемпературной рентгенографии установлено, что данные фазовые переходы соответствуют полиморфным превращениям фосфата, протекающим с повышением симметрии, подтверждая данные, полученные в работе [77].

4.2.3. Теплоемкость и фазовые переходы кристаллического фосфата CsNiPO_4

На кривой температурной зависимости теплоемкости фосфата CsNiPO_4 наблюдал фазовый переход в интервале 370–390 К (рис. 33в). Метод ДТА–ТГ показал стабильность массы образца в процессе нагревания (потеря массы была менее 1.5%). За температуру перехода была принята $T_{\text{trs}}^{\circ} = 382.78 \pm 0.2 \text{ K}$. Энтальпия и энтропия данного перехода составили: $\Delta_{\text{trs}} H_{\text{m}}^{\circ} = 1405 \pm 31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{trs}} S_{\text{m}}^{\circ} = 3.67 \pm 0.08 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, соответственно.

Методом высокотемпературной рентгенографии установлено, что данный фазовый переход соответствует полиморфному превращению фосфата, протекающим с повышением симметрии: из моноклинной модификации с пр. гр. $P2_1/a$, устойчивой при комнатной температуре, в орторомбическую $Pna2_1$.

4.2.4. Анализ теплоемкости кристаллических фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) в области низких температур

Представлялось интересным обработать данные низкотемпературной теплоемкости с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов, получить значение фрактальной размерности D для фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) и сравнить их с данными для исследованного ранее фосфата CsMgPO_4 . Значение D служит опосредованной характеристикой топологии атомного строения и позволяет судить о характере гетеродинамичности структуры твердых тел: в случае тел цепной структуры $D = 1$, слоистой – 2, пространственной – 3. Согласно [126, 127], величину D можно получить на основании обработки зависимости $\ln C_{v,m}^0$ от $\ln T$ с использованием уравнения (12):

$$\ln C_{v,m}^0 = \ln A + D \cdot \ln(T/\theta_{\max}) \quad (12),$$

где A – постоянная величина для конкретного твердого тела, $\theta_{\max}$ – характеристическая температура, при которой возбуждены все колебательные состояния кристалла.

Можно без заметной погрешности допустить, что при $T < 50$ К величина $C_{p,m}^0 = C_{v,m}^0$, и тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости, получим для фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$) значение $D = 3$ в интервале от 20 до 50 К, что соответствует их пространственной (каркасной) структуре. Значения D получены с погрешностью менее 2%. В случае фосфата CsMnPO_4 оценка D не проводилась из-за наличия фазового перехода при $T < 50$ К.

При $T < 20$ К вплоть до температуры начала измерений теплоемкость изученных фосфатов описывается функцией теплоемкости Дебая [$D \cdot (\Theta_D/T)$]:

$$C_{p,m}^0 = n \cdot D \cdot (\Theta_D/T), \quad (13)$$

Характеристическую температуру Дебая Θ_D подбирали по экспериментальным значениям $C_{p,m}^0$ при числе степеней свободы $n = 3$. Полученные значения для фосфатов приведены в табл. 21. Погрешность расчета не превышала погрешности измерения $C_{p,m}^0$ в указанной области температур.

Таблица 21. Фрактальные размерности D и характеристические температуры Дебая Θ_D фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$)

Соединение	n	D	Θ_D , К	ΔT , К	δ , %
CsCoPO_4	3	3	79.08	6–12	1.32
CsNiPO_4	3	3	81.66	6–12	1.15
CsMgPO_4 [82]	3	3	92.16	7–11	1.80

4.2.5. Термодинамические функции кристаллических фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Для расчета стандартных термодинамических функций кристаллических фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) температурные зависимости теплоемкости экстраполировали от 7 до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая с приведенными выше параметрами. Принимали, что при $T < 7$ К уравнение (13) воспроизводит значения $C_{p,m}^0$ с приведенной выше погрешностью.

Численные значения Θ_D , рассчитанные для одинакового интервала температур и приведенные на одно и то же число степеней свободы (табл. 21), позволяют делать некоторые заключения об относительной жесткости каркасов сравниваемых фосфатов. Судя по значениям характеристических температур Дебая, жесткость их каркасов близка.

Значения энтальпий $[H^0(T) - H^0(0)]$ и энтропий $S^0(T)$ изученных фосфатов рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_{p,m}^0 = f(T)$ и $C_{p,m}^0 = f(\ln T)$, функции Гиббса $[G^0(T) - H^0(0)]$ – по энтальпиям и энтропиям соединений при соответствующих температурах. Полагали, что погрешность расчета функций не вносила существенного вклада в точность их определения, т. е. она не превышала указанной ранее погрешности измерения теплоемкости. Значения термодинамических функций фосфатов $[H^0(T) - H^0(0)]$, $S^0(T)$ и $[G^0(T) - H^0(0)]$ приведены в табл. 4-6 Приложения.

По величинам абсолютных энтропий кристаллических фосфатов ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$): $S_m^0(\text{CsMnPO}_4, \text{кр}, 298.15) = 190.27 \pm 0.57$, $S_m^0(\text{CsCoPO}_4, \text{кр},$

298.15) = 180.21 ± 0.72 , $S_m^\circ(\text{CsNiPO}_4, \text{кр}, 298.15) = 193.25 \pm 0.75$ (приложение 2) и соответствующих простых веществ [128, 129]: $S_m^\circ(\text{Cs}, \text{кр}, 298.15) = 85.23 \pm 0.40$, $S_m^\circ(\text{Mn}, \text{кр}, 298.15) = 32.01$, $S_m^\circ(\text{Co}, \text{кр}, 298.15) = 30.07$, $S_m^\circ(\text{Ni}, \text{кр}, 298.15) = 29.87 \pm 0.20$, $S_m^\circ(\text{P}, \text{кр}, \text{белый}, 298.15) = 41.09 \pm 0.25$, $S_m^\circ(\text{O}_2, \text{г}, 298.15) = 205.152 \pm 0.001$ рассчитали стандартные энтропии образования изученных соединений ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$): $\Delta_f S_m^\circ(\text{CsMnPO}_4, \text{кр}, 298.15) = -378.36 \pm 1.23$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{CsCoPO}_4, \text{кр}, 298.15) = -386.40 \pm 1.38$, $\Delta_f S_m^\circ(\text{CsNiPO}_4, \text{кр}, 298.15) = -373.24 \pm 1.61$.

Полученные величины соответствуют процессу:



Как видно из табл. 22, значения теплоемкости данных фосфатов, а также их энтропийные факторы имеют близкие значения. По-видимому, для фосфатов данного семейства стандартные энтальпии образования вносят значительно больший вклад в функции Гиббса образования.

Таблица 22. Сравнение термодинамические свойства фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) при 298.15 К

Соединение	$C_{p,m}^\circ$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_f H_m^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S_m^\circ$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G_m^\circ$, кДж/моль
CsMnPO_4	140.4 ± 0.4	—	378.3 ± 0.7	—
CsCoPO_4	133.7 ± 0.4	—	387.6 ± 1.2	—
CsNiPO_4	148.4 ± 0.4	—	375.4 ± 1.3	—
CsMgPO_4 [82]	122.1 ± 0.4	1931 ± 5	400.0 ± 0.7	1812 ± 5

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена изобарная теплоемкость кристаллических фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) в интервале от $T \rightarrow 0$ до 650 К и рассчитаны термодинамические функции $C_{p,m}^\circ(T)$, $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, $S^\circ(T)$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ в диапазоне 0–650 К, определены стандартные энтропии их образования из простых веществ при $T = 298.15$ К. По

данным о низкотемпературной теплоемкости рассчитаны величины фрактальной размерности D и определен тип топологии структур фосфатов.

4.3. Температуро- и теплопроводность фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Mg}$)

Температуропроводность a керамических образцов состава $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Mg}$) измерена методом вспышки в интервале температур 298–473 К. Величина a , равная отношению коэффициента теплопроводности к объемной удельной теплоемкости вещества, является его физической константой – мерой быстроты выравнивания температурного поля. Из дифференциального уравнения теплопроводности следует, что изменение температуры тела во времени $\delta T/\delta t$ пропорционально a , поэтому быстрее нагревается или охлаждается тело с бóльшим коэффициентом температуропроводности.

Керамики для измерения температуропроводности были изготовлены методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания при 873–973 К. Относительная плотность керамических образцов составила 72–98 % и связана с особенностями их спекания.

По значению температуропроводности (табл. 23) изученные фосфаты превосходят известные огнеупоры, такие как промышленный стабилизированный ZrO_2 (0.57–0.54 мм²/с в температурном интервале 298–573 К) [130].

Теплопроводность фосфатов в интервале 298–573 К оценивали по формуле:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p^0 \quad (14),$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м · К); a – температуропроводность, мм²/с; ρ – плотность керамики, г/см³; C_p^0 – удельная теплоемкость, Дж/(г · К). Теплоемкость исследуемых цезийсодержащих фосфатов была изучена в ходе настоящей работы, фосфата CsMgPO_4 – в работе [82].

Рассчитанные по формуле (14) значения коэффициентов теплопроводности при температурах 298–573 К приведены в табл. 23. Их температурные зависимости образцов приведена на рис. 35. Для всех изученных фосфатов, кроме фосфата CsCoPO_4 , наблюдается небольшое монотонное увеличение коэффициента теплопроводности с ростом температуры. В случае фосфата

CsCoPO_4 имело место полиморфное превращение в исследуемом интервале температур.

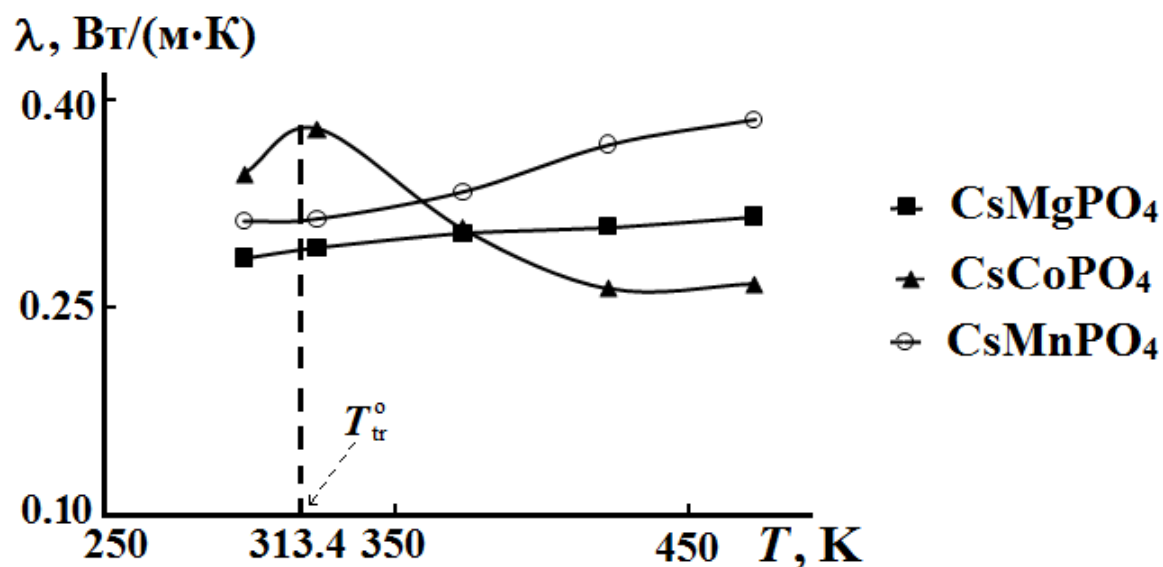


Рис. 35. Температурная зависимость коэффициентов теплопроводности образцов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$).

Таблица 23. Температуро- и теплопроводность фосфатов $\text{CsM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$).

T, K	CsMnPO_4			CsCoPO_4			CsMgPO_4 [82]		
	$a, \text{мм}^2/\text{с}$	$C_p^0, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$a, \text{мм}^2/\text{с}$	$C_p^0, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$a, \text{мм}^2/\text{с}$	$C_p^0, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
298	0.18	0.50	0.31	0.29	0.47	0.35	0.23	0.48	0.29
323	0.17	0.53	0.31	0.30	0.50	0.38	0.23	0.51	0.29
373	0.17	0.57	0.33	0.22	0.54	0.31	0.22	0.54	0.30
423	0.18	0.59	0.37	0.18	0.57	0.26	0.21	0.57	0.31
473	0.18	0.61	0.39	0.17	0.60	0.27	0.21	0.60	0.32

В целом, изученные фосфатные керамики имеют меньшую теплопроводность, чем промышленный ZrO_2 (1.64–1.74 Вт/(м·К) в интервале

температур 298–473 K) – главный керамикообразующий компонент широко применяемых огнеупоров для теплоограждающих конструкций высокотемпературных печей [130, 131].

ВЫВОДЫ

1. Получены новые фосфаты $A^I M^{II} PO_4$ ($A^I = Na, Rb, Cs$; $M^{II} = Ni, Ca, Fe, Sr$) и $CsMg_{1-x}M_xPO_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$, $0 \leq x \leq 1$), оптимизированы методики их синтеза;
2. Получены новые сведения о строении, концентрационно-температурных полях существования соединений и твердых растворов, образующихся в системах $A^I M^{II} PO_4$ и $CsMg_{1-x}M_xPO_4$, изученных методами рентгенографии, спектроскопии, термического и микрозондового анализов;
3. С использованием метода Ритвельда уточнены кристаллические структуры фосфатов $NaNiPO_4$ и $CsNiPO_4$;
4. Изучены теплофизические свойства фосфатов $CsM^{II}PO_4$ ($M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$): тепловое расширение, теплоемкость и теплопроводность. Определены термодинамические характеристики кристаллических фосфатов $CsM^{II}PO_4$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni$): стандартные термодинамические функции $C_{p,m}^o$, $[H^o(T) - H^o(0)]$, $S^o(T)$, $[G^o(T) - H^o(0)]$, рассчитанные в интервале от $T \rightarrow 0$ до 650 K, и значения их энтропий образования $\Delta_f S_m^o$. Установлена взаимосвязь между строением фосфатов и их теплофизическими характеристиками;
5. Оптимизирована методика получения керамики на основе фосфата $CsMgPO_4$, исследовано влияние спекающих добавок, температуры и давления прессования, оценена химическая стойкость в различных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дир, У. А. Породообразующие минералы / У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман – М.: Мир., 1965. – Т. 1. – 371 с.
2. Rommel, S. M. Characterization of the carbon- $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ coated solid solution synthesized by a non-aqueous sol-gel route / S. M. Rommel, J. Rothballer, N. Schall, C. Brünig, R. Weihrich // Ionics. – 2015. – V.21. – P. 325–333.
3. Ait Salah, A. Local structure and redox energies of lithium phosphates with olivine- and Nasicon-like structures / A. Ait Salah, P. Jozwiak, J. Garbarczyk, K. Benkhoucha, K. Zaghib, F. Gendron, C. M. Julien // Journal of Power Sources. – 2005. – V. 140. – P. 370–375.
4. Andersson, A. S. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-Ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study / A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas // Solid State Ionics. – 2000. – V. 130. – P. 41–52.
5. Hanic, F. Crystal structure of lithium magnesium phosphate, LiMgPO_4 : crystal chemistry of the livine-type compounds / F. Hanic, M. Handlovic, K. Budrova, J. Majling // Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. – 1982. – V. 12. № 2. P. 99–127.
6. Shiratsuchi, T. Cathodic performance of $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mg}$ and Zr) annealed in an inert atmosphere / T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi, J. Yamaki // Electrochimica Acta. – 2009. – V. 54 – P. 3145–3151.
7. Elammari, L. New refinement of LiCdPO_4 / L. Elammari, B. Elouadi, W. Depmeier // Acta Cryst. – 1992. – C48. – P. 541–542.
8. Elouadi, B. Crystal structures and ferroelectric properties of $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (A^{I} = monovalent cation and B^{II} = divalent cation) / B. Elouadi, L. Elammari // Ferroelectrics. – 1990. – V. 107. – P. 253–258.
9. Иванов, Ю. А. Кристаллическая структура ортофосфата кадмия-натрия NaCdPO_4 / Ю. А. Иванов, М. А. Симонов, Н. В. Белов // Кристаллография. – 1974. – Т. 19. № 1. – С.163–164.
10. Zaghib, K. Characterization of Na-based phosphate as electrode materials for electrochemical cells. / K. Zaghib, J. Trottiera, P. Hovingtona, F. Brochu, A.

- Guerfia, A. Maugerb, C. M. Julien // J. Power Sources. – 2011. – V. 196. № 22. – P. 9612–9617.
11. Sun, A. Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized NaFePO_4 / A. Sun, F. R. Beck, D. J. A. Haynes Poston Jr., S. R. Narayanan, P. N. Kumta, A. Manivannan // Mater. Sci. Eng. B. – 2012. – V. 177. № 20. – P. 1729–1733.
 12. Oh, S.-M. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries / S. -M. Oh, S.-T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y.-K. Sun Electrochemistry Communications. 2012. – V. 22 – P. 149–152.
 13. Feng, P. Synthesis and characterizations of a polymorphic sodium cobalt phosphate with edge-sharing Co^{2+} octahedral chains / P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 131. – P. 160–166.
 14. Feng, P. Synthesis, Crystal Structure, and magnetic properties of a new polymorphic sodium cobalt phosphate with trigonal bipyramidal Co^{2+} and a tunnel structure / P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 129. – P. 328–333.
 15. Hammond, R. P. Structural chemistry of NaCoPO_4 / R. P. Hammond, J. Barbier // Acta Cryst. – 1996. – B52. – P. 440–449.
 16. Chippindale, A. M. A new modification of NaCoPO_4 with the zeolite ABW structure / A. M. Chippindale, A. R. Cowley, J. Chen, Q. Gao, R. Xu // Acta Cryst. – 1999. – C55. – P. 845–847.
 17. Moring, J. The crystal structure of NaMnPO_4 / J. Moring, E. Kostiner // J. Solid State Chem. – 1986. – V. 61. – P. 379–383.
 18. Okada, K. Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate / K. Okada, U. Ossaka // Acta Crystallogr. – 1980. – B36. – P. 919–921.
 19. Лазорьяк, Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами / Б. И. Лазорьяк // Успехи химии. – 1996. – Т. 65 №4 – С. 307 – 325.
 20. Arnold, H. The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K / H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke, G. Heger // Acta Cryst. – 1981. – B37. – P. 1643–1651.

21. Сандомирский, П. А. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. / П. А. Сандомирский, Н. В. Белов // М.: Наука. – 1984. – 305 с.
22. Bu, X. A new form of lithium zinc phosphate with an ordered phenakite structure, LiZnPO_4 / X. Bu., T. E. Gier, G. D. Stucky // Acta Cryst. – 1996. – C52. – P. 1601–1603.
23. Bu, X. A new polymorph of lithium zinc phosphate with the cristobalite-type framework topology / X. Bu., T. E. Gier, G. D. Stucky // J. Solid State Chem. 1998. – V. 138. – P. 126–130.
24. Elammari, L. Structure of $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ / L. Elammari, B. Elouadi // Acta Cryst. – 1989. – C45. – P. 1864–1867.
25. Jensen, T. R. Preparation, structure determination and thermal transformation of a new lithium zinc phosphate $\delta_1\text{-LiZnPO}_4$ / T. R. Jensen, P. Norby, P. C. Stein // J. Solid State Chem. – 1995. – V. 117. – P. 39–47.
26. Lightfoot, P. Synthesis and structure of LiCaPO_4 by combined X-Ray and neutron powder diffraction / P. Lightfoot, M. C. Pienkowski, P. G. Brucea, I. Abraham // J. Mater. Chem. – 1991. – V.1. №16. – P. 1061–1063.
27. Liang, C. S. Compositionally induced phase transitions and nonlinear optic response in ABCO_4 crystal solution phases ALiPO_4 ($A = \text{Sr, Ba, Pb}$) / H. Eckert, T. E. Gier, G. D. Stucky // Chem. Mater. – 1993. – V. 5. – P. 597–603.
28. Elammari, L. Crystal structure of LiPbPO_4 with “ Li_4O_{13} ” cluster / L. Elammari, B. Elouadi, W. Depmeier // J. Solid State Chem. – 1988. – V. 76. – P. 266–269.
29. Elammari, L. Study of phase transitions in the system of $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{PO}_4$ with $\text{A}^{\text{I}} = \text{Li, Rb}$ and $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb}$ / L. Elammari, B. Elouadi, G. Muller-Vogt // Phase Transitions. – 1988. – V. 13. – P. 29–32.
30. Sakuntala, T. Pressure induced phase transitions in LiNaSO_4 / T. Sakuntala, A. K. Arora // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61. – P. 103–108.
31. Giuseppetti, G. Refinement of the crystal structure of beryllonite, NaBePO_4 / G. Giuseppetti, C. Tadini // Tschermaks Min. Petr. Mitt. – 1973. – V. 20. – P. 1–12.

32. Alkemper, J. The crystal structures of NaMgPO_4 , $\text{Na}_2\text{CaMg(PO)}_4$ and $\text{Na}_{18}\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_{18}$: new examples for glaserite related structures / J. Alkemper, H. Fuess // *Z. Kristallogr.* – V. 213. – 1998. – P. 282–287.
33. Wu, Y. Magnetic transition in $\alpha\text{-NaCuPO}_4$ with Cu-O chains / Y. Wu, X. L. Dong, H. X. Yang, X. J. Wang, X. J. Huang, J. Q. Li, F. Zhou, X. J. Zhou, Z. X. Zhao // *Aip Advances.* – 2012. – V. 2. – P. 032172.
34. Ulutagay-Kartin, M. Synthesis, structure, and magnetic properties of two quasi-low-dimensional antiferromagnets, NaMnAsO_4 and $\beta\text{-NaCuPO}_4$ / M. Ulutagay-Kartin, K. M. S. G. Etheredge, G. L. Schimek, S.-J. Hwu // *J. Alloys and Compounds.* – 2002. – V. 338. – P. 80–86.
35. Elammari, L. The structure of NaZnPO_4 / L. Elammari, J. Durand, L. Cot, B. Elouadi // *Zeitschrift fur Kristallographie.* – 1987. – V. 180. – P. 137–140.
36. Ng, H. Y. Monoclinic $\text{NaZnPO}_4\text{-ABW}$, a new modification of the zeolite ABW structure type containing elliptical eight-ring channels / H. Y. Ng, W. T. A. Harrison // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 1998. – V. 23. – P. 197–202.
37. Avdeev, M. Magnetic structures of NaFePO_4 maricite and triphylite polymorphs for sodium-ion batteries / M. Avdeev, Z. Mohamed, C. D. Ling, J. Lu, M. Tamaru, A. Yamada, P. Barpanda // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 8685–8693.
38. Ben Amara, M. Structure of the low-temperature variety of calcium sodium orthophosphate, NaCaPO_4 / M. Ben Amara, M. Vlasse, G. Le Flem, P. Hagenmuller // *Acta Cryst.* – 1983. – C39. – P. 1483–1485.
39. Евдокимова, П. В. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия) / П. В. Евдокимова, В. И. Путляева, В. К. Иванова, А. П. Гаршева, Т. Б. Шаталова, Н. К. Орлова, Е. С. Климашина, Т. В. Сафронова // *Журн. неорганической химии.* – 2014. – Т. 59. №. 11. – P. 1462–1471.
40. Calvo, C. Crystal structure of the glaserite form of BaNaPO_4 / C. Calvo, R. Faggiani // *Can. J. Chem.* – 1975. – V. 53. – P. 1849–1853.
41. Kolsi, A. W. Structure cristalline de NaBaPO_4 / M. Quarton, W. Freundlich // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 36. – P. 107–111.

42. Quarton, M. Un nouvel exemple de transformation rotationnelle: Le polymorphisme de NaPbPO_4 / M. Quarton, W. Freundlich // J. Solid State Chem. – 1985. – V. 56. – P. 355–359.
43. Kolsi, A.-W. Systeme $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ diagramme de phase et etude cristallographique des orthophosphates doubles / A.-W. Kolsi // Rev. Chim. Miner. – 1979. – V. 16. № 6. – P. 593–596.
44. Moring, J. The crystal structure of $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ / J. Moring, E. Kostiner // J. Solid State Chem. – 1986. – V. 62. № 1. – P. 105–111.
45. Quarton, M. Crystal data for two orthophosphates: $\alpha\text{-NaCuPO}_4$ and $\beta\text{-AgCuPO}_4$. / M. Quarton, M. T. Oumba // J. Appl. Cryst. – 1983. – V. 16. – P. 576–577.
46. Kawahara, A. Structure du monophosphate synthetique de cuivre et de sodium / A. Kawahara, T. Kageyama, I. Watanabe, I. Yamakawa // Acta Cryst. – 1993. – C49. – P. 1275–1277.
47. Bredig, M. A. Isomorphism and allotropy in compounds A_2XO_4 / M. A. Bredig // J. Phys. Chem. – 1942. – V. 46. – P. 747–764.
48. Masse, R. Contribution to the crystal chemistry of $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ monophosphates ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Be}$) / R. Masse, A. Durif // J. Solid State Chem. – 1988. – V. 73. – P. 468–472.
49. Fisher, P. Crystal structure and magnetic ordering in magnetoelectric KNiPO_4 investigated by means of X-Ray and neutron diffraction / P. Fisher, M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid // Ferroelectrics. – 1994. – V. 162. – P. 37–44.
50. Fisher, P. Structural studies of KNiPO_4 at high temperature / P. Fisher, M. Lujan, J.-P. Rivera, H. Schmid // Ferroelectrics. – 1996. – V. 185. – P. 59–62.
51. Wallez, G. Crystal chemistry and polymorphism of potassium–magnesium monophosphate / G. Wallez, C. Colbeau-Justin, T. Le Mercier, M. Quarton, F. Robert // J. Solid State Chem. – 1998. – V. 136. – P. 175–180.
52. Shoemaker, G. L. The crystal structure of potassium copper (II) phosphate KCuPO_4 , an example of a three-dimensional network / G. L. Shoemaker, E. Kostiner, J. B. Anderson // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1980. – V. 152. – P. 317–332.

53. Lujan, M. Crystal growth and X-ray structure of metastable α -KCoPO₄ / M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid // Z. Naturforsch. – 1994. – V. 49b. – P. 1256–1262.
54. Lujan, M. Ferroelastic domain walls in the incommensurate phase of γ -KCoPO₄ / M. Lujan, H. Schmid // Ferroelectrics. – 1996. – V. 175. – P. 41–50.
55. Andratschke, M. Die Kristallstruktur von α -K ZnPO₄ / M. Andratschke, K.-J. Range, H. Haase, U. Klement // Z. Naturforsch. – 1992. – V. 47b. – P. 1249–1254.
56. Wallez, G. Potassium-zinc monophosphate an original polymorphic tridymite derivate / G. Wallez, F. Lucas, J.-P. Souron, M. Quarton // Mat. Res. Bull. – 1999. – V. 34.№. 8. – P. 1251–1261.
57. Yakubovich, O. V. A new type of anionic framework in microporous potassium iron (II) phosphate K[Fe(PO₄)] / O. V. Yakubovich, W. Massa, O. V. Dimitrova // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. – V. 631. – P. 2445–2449.
58. Lujan, M. Crystal growth, room temperature crystal structure and phase transitions of KMnPO₄ / M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid // Z. Naturforsch. – 1995. – V. 50b. – P. 1210–1214.
59. Zhang, Z.-W. Synthesis and luminescence properties of novel K₂SrPO₄:Dy³⁺ phosphor / Z.-W. Zhang, A.-J. Song, S.-T. Song, J.-P. Zhang, W.-G. Zhang, D.-J. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 629. – P. 32–35.
60. Masse, R. Chemical preparation and crystal structure refinement of K₂BaPO₄ monophosphate / R. Masse, A. Durif // J. Solid State Chem. – 1987. – V. 71. – P. 574–576.
61. Huang, S. Three alkali metal lead orthophosphates – syntheses, crystal structures and properties of APbPO₄ (A = K, Rb, Cs) / S. Huang, Q. Jing, J. Han, S. Pan, H. Wu, Z. Yang // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – P. 1490–1495.
62. Lujan, M. Chemical and X-Ray studies of ferroelectric domains in KNiPO₄ / M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid // Ferroelectrics. – 1995. – V. 172. – P. 193–199.
63. Lujan, M. Synthesis and magnetoelectric properties of single crystals of metastable KCoPO₄ / M. Lujan, J.-P. Rivera, H. Schmid // Ferroelectrics. – 1994. – V. 162. – P. 69–80.

64. Henry, P. F. Nickel phosphate based zeotype, RbNiPO_4 / P. F. Henry, M. T. Weller, R. W. Hughes // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 5420-5421.
65. Ait Benhamou, R. Polymorphism of new rubidium magnesium monophosphate / R. Ait Benhamou, G. Wallez, P. Loiseau, B. Viana, M. Elaatmani, M. Daoud, A. Zegzouti // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 2082–2086.
66. Henry, P. F. Polymorphism and piezochromicity in the three-dimensional network-based phosphate RbCuPO_4 / P. F. Henry, S. A. J. Kimber, D. N. Argyriou // *Acta Cryst.* – 2010. – V. B66. – P. 412–421.
67. Feng, P. Syntheses and characterizations of chiral tetrahedral cobalt phosphates with zeolite ABW and related frameworks / P. Feng, X. Bu, S. H. Tolbert, G. D. Stucky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 2497–2504.
68. Xin, S. Structure and temperature sensitive photoluminescence in a novel phosphate red phosphor $\text{RbZnPO}_4\text{: Eu}^{3+}$ / S. Xin, Y. Wang, G. Zhu, X. Ding, W. Geng, Q. Wang // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 16099–16106.
69. Nénert, G. Magnetic properties of the RbMnPO_4 Zeolite-ABW-Type Material: A Frustrated Zigzag Spin Chain / G. Nénert, J. Bettis Jr., R. Kremer, H. Ben Yahia, C. Ritter, E. Gaudin, O. Isnard, M.-H. Whangbo // *Inorganic Chemistry.* – 2013. – V. 52. № 16 – P. 9627–9635.
70. Elammari, L. The average crystal structure of LiCdPO_4 / L. Elammari, B. Elouadi, W. Depmeier, E. Hoverstreydt // *Zeitschrift fur Kristallographie.* – 1988. – V. 185. – P. 474.
71. Yim, D. K. Luminescent properties of $\text{RbSrPO}_4\text{: Eu}^{2+}$ Phosphors for Near-UV-Based White-Light-Emitting Diodes / D. K. Yim, H. J. Song, H.-S. Roh, S.-J. Kim, B. S. Han, Y. H. Jin, H.-S. Hong, D.-W. Kim, K. S. Hong // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 4662–4666.
72. El Ammari, L. Crystal structure of the orthophosphate RbBaPO_4 / L. El Ammari, B. Elouadi // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1992. – V. 188. – P. 99–101.
73. Henry, P. F. RbCuPO_4 – a maximum copper tetrahedral framework adopting the zeotype ABW structure / P. F. Henry, R. W. Hughes, S. C. Ward, M. T. Weller // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 1959–1960.

74. Ben Yahia, H. Structure and magnetic properties of the new phosphate RbMnPO_4 / H. Ben Yahia, E. Gaudin, J. Darriet // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 442. – P. 74–76.
75. Henry, P. F. Synthesis and structural characterisation of CsCoPO_4 -ABW / P. F. Henry, E. M. Hughes, M. T. Weller // *J. Chem. Soc. – Dalton Trans.* – 2000. – P. 555–55.
76. Kawaji, H. Particle size effect on the new phase transition in a tridymite compound, CsCoPO_4 / H. Kawaji, Y. Ishihara, A. Nidaira, T. Tojo, T. Atake, Y. Kuroiwa // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – V. 92 № 2. – P. 451–455.
77. Sawada, A. Slow phase transition and macroscopic size-effect in CsZnPO_4 crystal / A. Sawada, T. Azumi, T. Ono, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa // *Ferroelectrics*. – 2003. – V. 291. – P. 3–10.
78. Orlova, M. Low temperature phase transition and crystal structure of CsMgPO_4 / M. Orlova, S. Khainakov, D. Michailov, L. Perfler, C. Langes, V. Kahlenberg, A. Orlova // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 221. – P. 224–229.
79. Strutynska, N. Yu. CsMgPO_4 / N. Yu. Strutynska, I. V. Zatovsky, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik // *Acta Cryst.* – 2009. – V. E65. – P. i58.
80. Чернятьева, А. П. Экспериментальное и теоретическое исследование полиморфизма CsCuPO_4 / Чернятьева А. П., С. В. Кривовичев, Д. В. Спиридонова, М. С. Осиновская // *Вестник СПбГУ*. – 2015. – Сер. 7. Вып. 3. – С. 49–57.
81. Blum, D. Crystal structures of the three forms of CsZnPO_4 / D. Blum, M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif // *Ferroelectrics*. – 1986. – V. 69. – P. 283–292.
82. Yakubovich, O. V. The crystal structure of CsMnPO_4 / O. V. Yakubovich, M. A. Simonov, O. K. Mel'nikov // *Soviet Physics. Crystallogr.* – 1990 – V. 35. – P. 22–25.
83. Asabina, E. A. Thermodynamic properties of caesium–magnesium monophosphate CsMgPO_4 / E. A. Asabina, A. R. Zaripov, V. I. Pet'kov, A. V.

- Markin, K. V. Kir'yanov, N. N. Smirnova, S. I. Rovny // J. Chem. Thermodyn. – 2008. – V. 40. – P. 653–660.
84. Sawada, A. X-Ray study of extremely slow transition in CsZnPO_4 crystal / A. Sawada, T. Azumi, Y. Kuroiwa // Ferroelectrics. – 2000. – V. 237. – P. 245–252.
85. Yamashita, I. Thermal studies of the IV-III phase transition in CsZnPO_4 / I. Yamashita, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake // Physical Review B. – V. 65. – P. 212104.
86. Shi, F. Synthetic NaMnPO_4 microtubules / F. Shi, J. Rocha, T. Trindade // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – P. 652–655.
87. Ben Rhaïem, A. Complex impedance analysis and ionic conductivity studies of NaBaPO_4 / A. Ben Rhaïem, M. Megdich, K. Guidara // Ionics. – 2013. – V. 19. – P. 1381–1386.
88. More, S. D. Luminescence in LiCaPO_4 / S. D. More, M. N. Meshram, S. P. Wankhede, P. L. Muthal, S. M. Dhopte, S. V. Moharil // Physica B. – 2011. – V. 406. – P. 1178–1181.
89. Wu, Z. C. A novel blue-emitting phosphor LiSrPO_4 : Eu^{2+} for white LEDs / Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, M. L. Gong, Q. Su // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 2356–2360.
90. Kim, S. W. Efficient red emission of blue-light excitable new structure type NaMgPO_4 : Eu^{2+} Phosphor / S. W. Kim, T. Hasegawa, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato // ECS Solid State Letters. – 2013. – V. 2. №12. – P. R49-R51.
91. Pan, H. Synthesis and luminescent properties of NaZnPO_4 : Eu^{3+} red phosphors for white LEDs / H. Pan, X. Li, J. Zhang, L. Guan, H. Su, F. Teng // Materials Letters. – 2015. – V. 155. – P. 106–108.
92. Yang, Z. A novel green-emitting phosphor NaCaPO_4 : Eu^{2+} for white LEDs / Z. Yang, G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, G. Fu // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 1884–1886.
93. Yim, D. K. A novel blue-emitting NaSrPO_4 : Eu^{2+} phosphor for near UV based white light-emitting-diodes / D. K. Yim, H. J. Song, I.-S. Cho, J. S. Kim, K. S. Hong // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – P. 1666–1668.

94. Zhang, S. Luminescence properties and structure of Eu^{2+} doped KMgPO_4 phosphor / S. Zhang, Y. Huang, H. J. Seo // Optical Materials. – V. 32. – 2010. – P. 1545–1548.
95. Yim, D. K. Preparation and photoluminescence properties of $\gamma\text{-KCaPO}_4$: Eu^{2+} phosphors for near UV-based white LEDs / D. K. Yim, I.-S. Cho, C. W. Lee, J. H. Noh, H. S. Roh, K. S. Hong // Optical Materials. – 2011. – V. 33. – P. 1036–1040.
96. Zhang Z.-w. Synthesis and luminescence properties of novel KSrPO_4 : Dy^{3+} phosphor / Z.-w. Zhang, A.-j. Song, S.-t. Song, J.-p. Zhang, W.-g. Zhang, D.-j. Wang // Journal of Alloys and Compounds – 2015. – V. 629. – P. 32–35.
97. Yu, R. Structure-dependent luminescence properties of Eu^{3+} -doped CsBPO_4 ($\text{B} = \text{Mg, Zn}$) / R. Yu, H. Li, H. Ma, C. Wang, H. Wang // Solid State Sciences – 2014. – V. 29. – P. 34–40.
98. Tremaine, P. R. Enthalpies of formation and heat capacity functions for maricite, NaFePO_4 (cr) and sodium iron (III) hydroxyl phosphate, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{Na}_{4/3}\text{H}_{2/3}\text{O})$ (cr) / P. R. Tremaine, C. Xiao // J. Chem. Thermodyn. – 1999. – V. 31. – P. 1307–1320.
99. Kingery, W. D. Cold setting properties / W. D. Kingery // J. Am. Ceram. Soc. – 1950. – V. 33. – P. 242–247.
100. Myasoedov, B. F. Nuclear fuel cycle and its impact on the environment / B. F. Myasoedov, S. N. Kalmykov, Yu. M. Kulyako, S. E. Vinokurov // Geochemistry International. – 2016. – V. 64. № 13. – P. 1156–1167.
101. Yanagisawa, K. Immobilization of cesium into pollucite structure by hydrothermal hot-pressing / K. Yanagisawa, M. Nishioka, N. Yamasaki // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1987. – V. 24. №1. – P. 51–60.
102. Логинова, Е. Е. Силикаты со структурой лейцита как экологически безопасные формы иммобилизации цезия и стронция / Е. Е. Логинова, А. И. Орлова, О. В. Шмидт, В. Т. Демарин, Ю. И. Корнейко // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. № 4. – P. 368–372.

103. Асабина, Е. А. Фосфат цезия-дициркония. Синтез и теплофизические свойства. / Е. А. Асабина, В. И. Петьков, В. Н. Лошкарев, А. А. Родинов, Д. Б. Китаев // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. № 3. – С. 205–210.
104. Aubin-Chevaldonnet, V. Preparation and characterization of (Ba,Cs)(M,Ti)₈O₁₆ (M = Al³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, Mg²⁺) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization / V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, A. Dannoux, D. Gourier, T. Charpentier, L. Mazerolles T. Advocat, // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 366. № 1–2. – P. 137–160.
105. Зарипов, А. Р. Синтез и строение CsLi_{0.5}Al_{0.5}PO₄ / А. Р. Зарипов, Е. А. Асабина, В. И. Петьков, В. С. Куражковская, С. Ю. Стефанович, С. И. Ровный // Журнал неорганической химии. – 2008 – Т. 53. № 6. – С. 932–937.
106. Аввакумов, Е. Г. Механохимические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов– Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
107. Бутягин, П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П. Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1994. – Т. 6. № 12. – С. 1031–1043.
108. Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / M. P. Pechini // US Patent. – 1967. – №3.330.697A.
109. Omori, Y. Fabrication of dispersible calcium phosphate nanocrystals via a modified Pechini method under non-stoichiometric conditions / Y. Omori, M. Okada, S. Takeda, N. Matsumoto // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – V. 42. – P. 562–568.
110. Pet'kov, V. I. Design and characterization of phosphate-containing ceramics with kosnarite- and langbeinite-type structures for industrial applications / V. I. Pet'kov, E. A. Asabina, M. V. Sukhanov, I. A. Schelokov, A. S. Shipilov, A. A. Alekseev // Chemical engineering transactions. – 2015. – V. 43. – P. 1825–1830.
111. Асабина, Е. А. Синтез и каталитические свойства M_{0.5(1+x)}FexTi_{2-x}(PO₄)₃ (M – Co, Ni, Cu; 0 ≤ x ≤ 2) в реакциях превращения метанола / Е. А. Асабина, Н. В. Орехова, М. М. Ермилова, В. И. Петьков, И. О. Глухова, Н. А. Жилыева, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. № 8. – С. 864–869.

112. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. / H. M. Rietveld // *Acta Cryst.* – 1967. – V. 22. – P. 15–1152.
113. Kim, Y. I. Structure refinements with a new version of the Rietveld-refinement program RIETAN / Y. I. Kim, F. Izumi // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1994. – V. 102. № 1184 – P. 401–404.
114. Князев, А. В. Кристаллическая структура и тепловое расширение $\text{RbNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$ / А. В. Князев, М. Е. Комшина, А. В. Жидков, А. С. Плесовских // *Журнал неорганической химии.* – 2013. – Т. 58. № 10. – С. 1311–1315.
115. Mill, B. V. Laser and nonlinear optic materials based on LaBGeO_5 and new KTiOPO_4 type compounds / B. V. Mill, E. L. Belokoneva, A. V. Butashin, A. A. Kaminskii, S. Yu. Stefanovich // *Proc. Eur. Conference on Lasers and Electro-Optics (OLEO-Europe 94).* – 1994. – Amsterdam. The Netherlands. – P. 249.
116. Varushchenko, R. M. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane / R. M. Varushchenko, A. I. Druzhinina, E. L. Sorkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – V. 29. – P. 623–637.
117. Hohne, G. W. H. Differential scanning calorimetry / G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger, H. F. Flammersheim // Springer-Verlag. – 2003. – Berlin. Heidelberg.
118. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия (часть II). под ред. И.П. Калинкина – СПб.: – «Мир и Семья», 2003. – 982 с.
119. ГОСТ Р 52126-2003 Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. – 2003.
120. Burba, C. M. Vibrational spectroscopic investigation of structurally-related LiFePO_4 , NaFePO_4 , and FePO_4 compounds / C. M. Burba, R. Frech // *Spectrochim. Acta A.* – 2006. – V. 65. № 1. – P. 44–50.
121. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс – М.: Мир, 1987. – Т. 3. – 284 с.
122. Суханов, М. В. Формирование высокоплотной NZP-керамики / М. В. Суханов, В. И. Петьков, Д. В. Фирсов // *Неорганические материалы.* – 2011. – Т. 47. №6. – С. 753–757.

123. Munir, Z. A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41. № 3. – P. 763–777.
124. Зарипов, А. Р. Синтез, фазообразование и свойства цезийсодержащих фосфатов со структурой тридимита. Разработка технологии получения керамик на их основе: автореф. дис. ... канд хим. наук : 02.00.01 / Зарипов Андрей Ринатович – Нижний Новгород., 2009. – 19 с.
125. Ringwood, A. E. “Synroc” / A. E. Ringwood, S. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. L. Ramm // Radioactive waste forms for the future. W. Lutze, R. C. Ewing, Eds. – North-Holland Publisher. Amsterdam. The Netherlands. – 1988. – P. 233.
126. Тарасов, В. В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур / В. В. Тарасов // Журн. физ. химии. – 1950. – Т. 24. №1. – С. 111–128.
127. Тарасов, В. В. Теория теплоемкости цепочно-слоистых структур / В. В. Тарасов, Г. А. Юницкий // Журн. физ. химии. – 1965. – Т. 39. №8. – С. 2077–2080.
128. Cox, J. D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev– New York: Hemisphere Publishing Corp. – 1989. – P. 272.
129. M. W. Chase Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables / M. W. Chase Jr., // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9. – 1998. – V. 1–2. – P. 1–1951.
130. Шелудяк, Ю. Е. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Ю. Е. Шелудяк, Л. Я. Кашпоров, Л. А. Малинин, В. Н. Цалков – М. Наука, 1992. – 184 с.
131. Шевченко, В. Я. Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов – М.: Наука, 1993. – 187 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Результаты микрозондового анализа состава образцов

CsMPO₄ (M = Co, Mn, Ni, Mg) в расчете на 4 атома кислорода

CsCoPO ₄				
№ точки	<i>n</i> (Cs)	<i>n</i> (Co)	<i>n</i> (P)	<i>n</i> (O)
1	0.98	0.99	1.02	4
2	1.02	1.00	1.00	4
3	1.00	0.98	1.02	4
4	0.98	1.01	1.00	4
5	1.02	0.99	1.00	4
6	0.99	1.02	0.99	4
Средний состав	1.00(2)	1.00(1)	1.00(1)	4
CsMnPO ₄				
№ точки	<i>n</i> (Cs)	<i>n</i> (Mn)	<i>n</i> (P)	<i>n</i> (O)
1	0.99	0.99	1.01	4
2	0.99	0.99	1.01	4
3	0.99	1.00	1.00	4
4	0.99	1.00	1.00	4
5	0.98	1.01	1.00	4
6	0.97	1.02	1.00	4
Средний состав	0.99(1)	1.00(1)	1.00(1)	4
CsNiPO ₄				
№ точки	<i>n</i> (Cs)	<i>n</i> (Ni)	<i>n</i> (P)	<i>n</i> (O)
1	1.01	0.98	1.01	4
2	1.02	0.97	1.01	4
3	1.00	0.99	0.99	4
4	1.02	1.03	0.99	4
5	0.99	1.01	1.01	4
6	0.99	1.01	1.00	4
Средний состав	1.01(1)	1.00(2)	1.00(1)	4
CsMgPO ₄				
№ точки	<i>n</i> (Cs)	<i>n</i> (Mg)	<i>n</i> (P)	<i>n</i> (O)
1	1.02	1.01	0.99	4
2	0.98	1.07	0.97	4
3	0.94	1.06	0.99	4
4	0.97	0.97	1.02	4
5	0.96	1.03	0.99	4
6	1.01	0.98	0.99	4
Средний состав	0.98(1)	1.02(1)	0.99(1)	4

Таблица 2.

Параметры элементарных ячеек фосфатов $\text{CsMg}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$

(M = Zn, Co, Ni, Mn, Cu)

x	Пр. гр., Z	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³
$\text{CsMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$						
0	$Pnma$, 4	8.945(3)	5.522(3)	9.647(2)	–	477.7(5)
0.2	$Pn2_1a$, 4	8.972(3)	5.506(2)	9.588(1)	–	475.4(3)
0.4	$Pn2_1a$, 4	9.059(4)	5.471(4)	9.472(5)	–	467.2(4)
0.6	$P2_1/a$, 8	18.292(2)	5.464(2)	9.379(3)	90.05(3)	941.3(7)
0.8	$P2_1/a$, 8	18.474(1)	5.457(2)	9.322(6)	89.98(6)	934.9(5)
1.0	$P2_1/a$, 8	18.513(2)	5.452(1)	9.249(4)	89.85(4)	931.1(9)
$\text{CsMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$						
0.2	ромб.*	9.014(6)	5.502(3)	9.493(8)	–	475.2(1)
0.4	ромб.	9.094(3)	5.504(2)	9.526(5)	–	476.8(5)
0.6	ромб.	9.111(6)	5.495(2)	9.488(5)	–	475.0(8)
0.8	монокл.($P2_1/a$)	18.410(8)	5.489(3)	9.376(6)	90.11(6)	947.4(6)
1.0	монокл.($P2_1/a$)	18.411(8)	5.476(3)	9.301(5)	90.39(6)	937.7(9)
$\text{CsMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$						
0.2	$Pn2_1a$, 4	9.027(4)	5.529(3)	9.660(1)	–	489.4(3)
0.4	$P2_1/a$, 8	18.212(5)	5.529(4)	9.632(8)	90.29(9)	972.2(5)
0.6	$P2_1/a$, 8	18.221(3)	5.479(1)	9.501(5)	90.18(5)	939.5(9)
0.8	$P2_1/a$, 8	18.252(4)	5.442(6)	9.378(7)	90.07(5)	931.8(3)
1.0	$P2_1/a$, 8	18.273(6)	5.391(8)	9.330(6)	90.01(3)	915.1(4)
$\text{CsMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$						
0.2	ромб.	8.977(2)	5.529(7)	9.669(6)	–	481.0(3)
0.4	ромб.	9.027(5)	5.538(2)	9.660(1)	–	483.2(2)
0.6	ромб.	9.057(3)	5.545(3)	9.654(5)	–	486.7(4)
0.8	ромб.	9.081(1)	5.557(6)	9.634(2)	–	487.5(5)
1.0	$Pn2_1a$	9.112(5)	5.585(2)	9.571(7)	–	489.1(7)
$\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$						
0.2	$Pn2_1a$, 4	9.975(8)	5.529(2)	9.645(4)	–	481.2(6)
0.4	$P2_1/a$, 8	18.979(8)	5.455(7)	9.061(8)	90.21(6)	942.3(7)

* пр. гр. $Pnma$ или $Pn2_1a$

Таблица 3

Плотность керамики на основе CsMgPO_4 с различными спекающими добавками

$T, \text{ К}$	$m, \text{ г}$	$h, \text{ мм}$	$d, \text{ мм}$	$V, \text{ мм}^3$	$\rho_{\text{к}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
без добавок						
298	0.1067	1.730	5.60	42.610	2.504	71.2
873	0.1040	1.693	5.69	43.065	2.415	68.7
973	0.1035	1.676	5.71	42.933	2.411	68.6
1073	0.1028	1.667	5.72	42.867	2.398	68.2
1173	0.0993	1.688	5.62	41.903	2.370	67.4
1273	0.0952	1.691	5.57	41.219	2.310	65.7
ZnO						
298	0.1220	1.954	5.60	48.127	2.535	72.1
873	0.1152	2.094	5.60	51.575	2.234	63.5
973	0.1150	2.082	5.69	52.867	2.175	61.9
1073	0.1146	2.074	5.75	53.837	2.129	60.5
1173	0.1132	2.062	5.81	54.687	2.070	58.9
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$						
298	0.1145	1.896	5.60	46.699	2.452	69.7
873	0.1125	1.900	5.67	47.890	2.349	66.8
973	0.1120	1.910	5.69	48.585	2.305	65.6
1073	0.1095	1.932	5.72	49.560	2.209	62.8
1173	0.1059	1.941	5.74	50.297	2.105	59.9
1273	0.0985	1.942	5.73	50.008	1.970	56.0
MnO_2						
298	0.1080	1.650	5.60	40.640	2.658	75.6
873	0.1062	1.669	5.60	41.108	2.583	73.5
973	0.1058	1.676	5.60	41.280	2.563	72.9
1073	0.1031	1.643	5.60	40.467	2.548	72.5

Таблица 3 (продолжение)

T, K	$m, г$	$h, мм$	$d, мм$	$V, мм^3$	$\rho_{к}, г/см^3$	$\rho_{отн}, \%$
1173	0.1010	1.638	5.58	40.042	2.522	71.7
1273	0.0991	1.564	5.49	37.063	2.674	76.0
Li₂CO₃						
298	0.1228	1.980	5.60	48.768	2.518	71.6
873	0.1123	1.875	5.60	46.181	2.432	69.2
973	0.1087	1.840	5.60	45.319	2.399	68.2
1073	0.1052	1.745	5.53	41.912	2.510	71.4
1173	0.1031	1.706	5.21	36.398	2.833	80.6
PbO						
298	0.1136	1.718	5.60	42.314	2.685	76.4
873	0.1131	1.7	5.60	41.871	2.701	76.8
973	0.113	1.649	5.44	38.327	2.948	83.9
1073	0.1128	1.628	5.38	37.009	3.048	86.7
1173	0.1042	1.623	5.37	36.704	2.839	80.7
1273	0.0968	1.619	5.25	34.901	2.774	78.9
B₂O₃						
298	0.1118	1.742	5.60	42.906	2.606	74.1
873	0.1097	1.750	5.67	44.203	2.482	70.6
973	0.1096	1.765	5.71	45.118	2.429	69.1
1073	0.1075	1.768	5.68	44.768	2.401	68.3
1173	0.0994	1.687	5.44	39.138	2.540	72.2
1273	0.0871	1.669	5.20	35.418	2.459	69.9
Mg(OH)₂						
298	0.1070	1.653	5.60	40.714	2.628	74.7
873	0.1035	1.654	5.60	40.738	2.541	72.3
973	0.1034	1.659	5.60	40.861	2.531	72.0
1073	0.1034	1.652	5.60	40.689	2.541	72.3

Таблица 3 (продолжение)

T, K	$m, г$	$h, мм$	$d, мм$	$V, мм^3$	$\rho_K, г/см^3$	$\rho_{отн}, \%$
1173	0.1028	1.641	5.60	40.418	2.543	72.3
1273	0.1022	1.604	5.43	37.076	2.756	78.4
Fe₂O₃						
298	0.1119	1.705	5.60	41.994	2.665	75.8
873	0.1097	1.726	5.60	42.512	2.580	73.4
973	0.1095	1.714	5.60	42.216	2.594	73.8
1073	0.1090	1.696	5.60	41.773	2.609	74.2
1173	0.1079	1.700	5.56	41.320	2.611	74.3
1273	0.1060	1.689	5.57	41.082	2.580	73.4
Co₂O₃						
298	0.1120	1.708	5.60	42.068	2.662	75.7
873	0.1108	1.743	5.67	43.979	2.519	71.7
973	0.1106	1.747	5.68	44.236	2.500	71.1
1073	0.1105	1.750	5.69	44.452	2.486	70.7
1173	0.1097	1.743	5.67	44.072	2.489	70.8
1273	0.1088	1.694	5.51	40.364	2.695	76.7
LiCl·H₂O						
298	0.1168	1.655	5.60	40.763	2.865	81.5
873	0.1072	1.644	5.60	40.492	2.647	75.3
973	0.1042	1.635	5.60	40.270	2.588	73.6
1073	0.1010	1.627	5.59	39.873	2.533	72.0
1173	0.1005	1.602	5.43	37.112	2.708	77.0
GeO₂						
298	0.1107	1.787	5.60	44.014	2.515	71.5
873	0.1072	1.786	5.60	43.989	2.437	69.3
973	0.1075	1.769	5.60	43.571	2.467	70.2
1073	0.1064	1.725	5.34	38.619	2.755	78.4

Таблица 3 (продолжение)

$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{г}$	$h, \text{мм}$	$d, \text{мм}$	$V, \text{мм}^3$	$\rho_{\text{к}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
1173	0.1040	1.657	5.22	35.420	2.936	83.5
1273	0.1018	1.640	5.16	34.335	2.965	84.3
FeO						
298	0.1138	1.754	5.60	43.201	2.634	74.9
873	0.1134	1.768	5.60	43.546	2.604	74.1
973	0.1128	1.750	5.60	43.103	2.617	74.4
1073	0.1125	1.739	5.59	42.725	2.633	74.9
1173	0.1117	1.730	5.58	42.352	2.637	75.0
1273	0.1092	1.723	5.52	41.249	2.647	75.3
Ta₂O₅						
298	0.1077	1.869	5.60	46.034	2.340	66.5
873	0.1065	1.860	5.60	45.812	2.325	66.1
973	0.1128	1.884	5.66	47.436	2.378	67.6
1073	0.1056	1.833	5.51	43.755	2.413	68.6
1173	0.1032	1.828	5.50	43.493	2.373	67.5
Cr₂O₃						
298	0.1128	1.760	5.60	43.349	2.602	74.0
600	0.1119	1.777	5.60	43.768	2.557	72.7
700	0.1114	1.788	5.60	44.039	2.530	71.9
800	0.1079	1.793	5.60	44.162	2.443	69.5
900	0.1067	1.755	5.70	44.705	2.387	67.9
Al₂O₃						
298	0.1037	1.659	5.60	40.861	2.538	72.2
873	0.1027	1.681	5.60	41.403	2.480	70.5
973	0.1026	1.684	5.60	41.477	2.474	70.4
1073	0.1011	1.683	5.69	42.720	2.367	67.3
1173	0.1008	1.68	5.70	42.885	2.350	66.9

Таблица 3 (окончание)

T, K	$m, г$	$h, мм$	$d, мм$	$V, мм^3$	$\rho_K, г/см^3$	$\rho_{отн}, \%$
1273	0.0993	1.671	5.70	42.550	2.334	66.4
ZrO₂						
298	0.1075	1.909	5.60	47.019	2.286	65.0
873	0.1063	1.917	5.60	47.216	2.251	64.0
973	0.1061	1.923	5.61	47.482	2.235	63.6
1073	0.1056	1.940	5.62	48.056	2.197	62.5
1173	0.1054	1.913	6.00	54.089	1.949	55.4
Bi₂O₃						
298	0.1103	1.640	5.60	40.393	2.731	77.7
873	0.1096	1.650	5.60	40.640	2.697	76.7
973	0.1095	1.633	5.60	40.221	2.722	77.4
1073	0.1081	1.600	5.47	37.545	2.879	81.9
1173	0.1056	1.567	5.34	35.082	3.010	85.6
1273	0.0945	1.539	5.20	32.684	2.891	82.2
CuO						
298	0.1057	1.637	5.60	40.319	2.622	74.6
873	0.1049	1.643	5.60	40.467	2.592	73.7
973	0.105	1.641	5.60	40.418	2.598	73.9
1073	0.1047	1.582	5.44	36.702	2.853	81.1
1173	0.1034	1.541	5.18	32.500	3.182	90.5
1273	0.0899	1.524	5.01	29.984	2.998	85.3

Таблица 4

Стандартные термодинамические функции кристаллического CsMnPO_4

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль
<i>Кристалл I</i>				
5	1.71	0.021	0.527	0.001
6	2.68	0.004	0.916	0.001
6.9	4.28	0.008	1.47	0.003
<i>Кристалл II</i>				
6.9	4.57	0.020	3.33	0.003
8	4.90	0.025	3.98	0.006
9	5.24	0.030	4.58	0.011
10	5.58	0.036	5.16	0.015
15	8.67	0.071	8.01	0.049
20	13.28	0.1256	11.11	0.0967
25	18.41	0.2047	14.62	0.1608
30	23.85	0.3102	18.46	0.2435
35	29.29	0.4431	22.54	0.3459
40	34.22	0.6021	26.78	0.4692
45	38.17	0.7835	31.05	0.6138
50	42.05	0.9840	35.27	0.7796
60	49.64	1.443	43.62	1.174
70	56.40	1.974	51.79	1.651
80	62.23	2.568	59.71	2.209
90	67.48	3.217	67.35	2.845
100	72.68	3.917	74.73	3.555
110	78.18	4.671	81.91	4.339
120	83.74	5.482	88.96	5.193
127	86.58	6.079	93.79	5.833

Таблица 4 (продолжение)

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
<i>Кристалл III</i>				
127	86.58	6.238	95.04	5.833
130	87.79	6.499	97.08	6.121
140	91.50	7.396	103.7	7.125
150	95.34	8.330	110.2	8.195
160	99.04	9.302	116.4	9.328
170	102.7	10.31	122.5	10.52
180	106.2	11.35	128.5	11.78
190	109.6	12.43	134.3	13.09
200	112.8	13.55	140.1	14.46
210	115.9	14.69	145.6	15.89
220	118.8	15.86	151.1	17.38
230	121.6	17.06	156.4	18.91
240	124.3	18.29	161.7	20.51
250	127.0	19.55	166.8	22.15
260	129.6	20.83	171.8	23.84
270	132.3	22.14	176.8	25.58
280	133.2	22.56	178.3	26.14
290	135.1	23.48	181.6	27.38
298.15	138.0	24.84	186.4	29.22
300	140.4	25.98	190.3	30.75
310	141.0	26.24	191.1	31.10
320	144.2	27.67	195.8	33.04
330	147.6	29.12	200.4	35.02
340	151.1	30.62	205.0	37.05
350	154.9	32.15	209.6	39.12

Таблица 4 (продолжение)

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
360	158.4	35.28	218.6	43.40
370	160.3	36.87	222.9	45.61
380	162.1	38.48	227.2	47.86
390	163.6	40.11	231.4	50.16
400	164.9	41.75	235.6	52.49
410	166.2	43.41	239.7	54.87
420	167.3	45.08	243.7	57.28
430	168.3	46.75	247.7	59.74
440	169.3	48.44	251.5	62.24
450	170.2	50.14	255.4	64.77
460	171.0	51.84	259.1	67.34
470	171.9	53.56	262.8	69.95
480	172.7	55.28	266.4	72.60
490	173.5	57.01	270.0	75.28
500	174.4	58.75	273.5	78.00
510	175.2	60.50	277.0	80.75
520	176.0	62.26	280.4	83.54
530	176.9	64.02	283.7	86.36
540	177.7	65.79	287.0	89.21
550	178.6	67.58	290.3	92.10
560	179.5	69.37	293.5	95.02
570	180.3	71.17	296.7	97.97
580	181.2	72.97	299.9	101.0
590	182.1	74.79	303.0	104.0
600	183.0	76.62	306.0	107.0
610	183.8	78.45	309.1	110.1

Таблица 4 (окончание)

$T, \text{ K}$	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
620	184.7	80.29	312.1	113.2
630	185.5	82.14	315.0	116.3
640	186.3	84.00	318.0	119.5
650	187.1	85.87	320.9	122.7

Таблица 5

Стандартные термодинамические функции кристаллического CsCoPO₄

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль
<i>Кристалл I</i>				
0	0	0	0	0
5	1.36	0.002	0.486	0.001
10	4.69	0.018	2.53	0.008
15	8.29	0.049	5.05	0.027
20	13.44	0.1033	8.117	0.0591
25	18.57	0.1822	11.63	0.1084
30	23.49	0.2875	15.45	0.1761
35	28.30	0.4170	19.44	0.2633
40	33.01	0.5703	23.53	0.3707
45	37.42	0.7465	27.67	0.4987
50	41.41	0.9437	31.82	0.6475
60	48.39	1.394	40.01	1.007
70	54.75	1.910	47.95	1.447
80	60.57	2.487	55.65	1.965
90	65.75	3.119	63.09	2.559
100	70.96	3.802	70.28	3.226
110	75.58	4.535	77.27	3.964
120	79.80	5.313	84.03	4.770
80	62.23	2.568	59.71	2.209
90	67.48	3.217	67.35	2.845
100	72.68	3.917	74.73	3.555
110	78.18	4.671	81.91	4.339
120	83.74	5.482	88.96	5.193
130	83.89	6.131	90.57	5.644

Таблица 5 (продолжение)

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
130	83.89	6.131	90.57	5.644
140	87.95	6.990	96.94	6.581
150	91.94	7.890	103.1	7.582
160	95.78	8.829	109.2	8.644
170	99.38	9.805	115.1	9.765
180	102.7	10.82	120.9	10.95
190	105.8	11.86	126.5	12.18
200	108.6	12.93	132.0	13.48
210	111.2	14.03	137.4	14.82
220	113.9	15.15	142.6	16.22
230	116.5	16.31	147.7	17.68
240	119.2	17.48	152.8	19.18
250	122.0	18.69	157.7	20.73
260	124.7	19.92	162.5	22.33
270	127.3	21.18	167.3	23.98
273.15	128.1	21.59	168.8	24.51
280	129.6	22.47	171.9	25.68
290	131.8	23.78	176.5	27.42
298.15	133.7	24.86	180.2	28.87
300	134.1	25.11	181.0	29.21
310	137.0	26.46	185.5	31.04
313	137.8	26.87	186.8	31.60
<i>Кристалл II</i>				
313	140.0	26.90	186.9	31.60
320	142.4	27.89	190.0	32.92
330	145.3	29.33	194.5	34.84

Таблица 5 (продолжение)

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
340	148.0	30.80	198.8	36.80
350	150.4	32.29	203.2	38.81
360	152.7	33.81	207.4	40.87
370	154.8	35.35	211.6	42.96
380	156.7	36.90	215.8	45.10
390	158.5	38.48	219.9	47.28
400	160.2	40.07	223.9	49.50
410	161.7	41.68	227.9	51.76
420	163.2	43.31	231.8	54.06
430	164.6	44.95	235.7	56.39
440	165.9	46.60	239.5	58.77
450	167.5	48.26	243.2	61.18
460	169.5	49.95	246.9	63.63
470	172.5	51.66	250.6	66.12
480	175.0	53.40	254.3	68.65
487	177.1	54.63	256.8	70.43
<i>Кристалл III</i>				
487	177.1	54.97	257.5	70.43
490	176.7	55.50	258.6	71.21
500	177.5	57.27	262.2	73.81
510	177.5	59.05	265.7	76.45
514	177.8	59.76	267.1	77.52
<i>Кристалл IV</i>				
514	177.0	60.23	268.0	77.52
520	177.0	61.29	270.0	79.13
530	177.0	63.06	273.4	81.85

Таблица 5 (окончание)

$T, \text{ K}$	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
540	177.0	64.83	276.7	84.60
550	177.0	66.60	280.0	87.38
560	177.0	68.37	283.2	90.20
570	177.0	70.14	286.3	93.05
580	177.0	71.91	289.4	95.92
590	177.0	73.68	292.4	98.83
600	177.0	75.45	295.4	101.8
610	177.0	77.22	298.3	104.7
620	177.0	78.99	301.2	107.7
630	177.0	80.76	304.0	110.8
640	177.0	82.53	306.8	113.8
650	177.0	84.30	309.5	116.9

Таблица 6

Стандартные термодинамические функции кристаллического CsNiPO_4

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль
<i>Кристалл I</i>				
0	0	0	0	0
5	0.895	0.002	0.467	0.001
10	3.35	0.012	1.76	0.006
15	8.03	0.039	3.94	0.020
20	13.06	0.0921	6.944	0.0468
25	18.54	0.1706	10.43	0.0901
30	24.62	0.2787	14.35	0.1519
35	29.56	0.4144	18.53	0.2340
40	34.27	0.5740	22.78	0.3372
45	39.07	0.7573	27.09	0.4619
50	43.90	0.9647	31.46	0.6083
60	52.93	1.450	40.28	0.9670
70	60.41	2.017	49.02	1.414
80	66.38	2.652	57.49	1.947
90	71.66	3.343	65.62	2.563
100	77.58	4.089	73.47	3.258
110	82.93	4.891	81.12	4.031
120	87.30	5.744	88.53	4.880
130	91.35	6.637	95.68	5.801
140	95.39	7.571	102.6	6.793
150	99.53	8.545	109.3	7.852
160	103.7	9.562	115.9	8.978
170	107.9	10.62	122.3	10.17
180	111.8	11.72	128.6	11.42

Таблица 6 (продолжение)

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
190	115.4	12.85	134.7	12.74
200	118.7	14.03	140.7	14.12
210	121.7	15.23	146.6	15.55
220	124.3	16.46	152.3	17.05
230	126.9	17.71	157.9	18.60
240	129.4	19.00	163.3	20.21
250	132.0	20.30	168.7	21.87
260	134.9	21.64	173.9	23.58
270	138.1	23.00	179.1	25.34
273.15	139.2	23.44	180.7	25.91
280	141.7	24.40	184.1	27.16
290	145.4	25.84	189.2	29.03
298.15	148.4	27.03	193.3	30.58
300	149.1	27.31	194.2	30.94
310	152.7	28.82	199.1	32.91
320	155.9	30.36	204.0	34.93
330	158.9	31.94	208.9	36.99
340	162.0	33.54	213.7	39.10
350	165.1	35.17	218.4	41.26
360	169.2	36.84	223.1	43.47
370	173.3	38.56	227.8	45.72
380	176.3	40.31	232.5	48.03
382.8	176.7	40.80	233.8	48.68
<i>Кристалл II</i>				
382.8	178.3	42.21	237.4	48.68
390	177.1	43.49	240.7	50.40

Таблица 6 (окончание)

T, K	$C_{p,m}^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль	$S^{\circ}(T),$ Дж/(моль·К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Дж/моль
400	175.9	45.25	245.2	52.83
410	175.0	47.00	249.5	55.30
420	174.5	48.75	253.7	57.82
430	174.3	50.50	257.8	60.38
440	174.3	52.24	261.8	62.98
450	174.4	53.98	265.8	65.61
460	174.8	55.73	269.6	68.29
470	175.2	57.48	273.4	71.01
480	175.7	59.23	277.1	73.76
490	176.2	60.99	280.7	76.55
500	176.7	62.76	284.3	79.37
510	177.3	64.53	287.8	82.23
520	177.8	66.30	291.2	85.13
530	178.3	68.08	294.6	88.06
540	178.7	69.87	297.9	91.02
550	179.2	71.66	301.2	94.01
560	179.6	73.45	304.4	97.04
570	180.0	75.25	307.6	100.1
580	180.4	77.05	310.8	103.2
590	180.8	78.85	313.9	106.3
600	181.3	80.66	316.9	109.5
610	181.8	82.48	319.9	112.7
620	182.5	84.30	322.9	115.9
630	183.3	86.13	325.8	119.1
640	184.3	87.97	328.7	122.4
650	185.6	89.82	331.5	125.7