

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)

На правах рукописи

ГЛУХОВА ИРИНА ОЛЕГОВНА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ
d-ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СО СТРУКТУРАМИ ТИПОВ
 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ И $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Асабина Елена Анатольевна,
кандидат химических наук, доцент

Нижегород – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение.....	5
ГЛАВА I. Каркасные фосфаты $M_yR_zE_q(PO_4)_3$: синтез, особенности структуры, физико–химические свойства.....	14
1.1 Кристаллохимический обзор некоторых структурных типов, реализующихся для фосфатов $A_xM_yR_zE_qD_v(PO_4)_n$	14
1.2 Структурный тип $NaZr_2(PO_4)_3$ (NЗР).....	16
1.3 Структурный тип вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$ (SW).....	19
1.4 Свойства фосфатов структурных типов NЗР и SW. Области потенциального применения.....	20
1.4.1 Общая характеристика физико–химических свойств каркасных фосфатов.....	20
1.4.2 Каталитические свойства фосфатов структурных типов NЗР и SW.....	22
1.4.3 Теплофизические свойства фосфатов со структурой NЗР и SW: тепловое расширение и теплоемкость.....	35
1.5 Каркасные фосфаты вида $M_yR_zE_q(PO_4)_3$ (M – металлы в степени окисления +2, R – металлы в степени окисления +3, E – металлы в степени окисления +4).....	46
1.5.1 Каркасные фосфаты вида $M_yR_zE_q(PO_4)_3$ (M – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} ; R – Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ; E – Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+}).....	46
1.5.2 Каркасные фосфаты вида $M_yR_zE_q(PO_4)_3$ (M – Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; R – Ti^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ; E – Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+})	49
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	53
2.1 Объекты исследования.....	53
2.2. Реактивы и методы синтеза.....	53
2.2.1 Реактивы.....	53
2.2.2 Методы синтеза.....	55
2.3 Методы исследования.....	56

	Стр.
2.3.1 Рентгенография.....	56
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия.....	58
2.3.3 Электронная микроскопия и электронный микрозондовый анализ.....	59
2.3.4 Мёссбауэровская спектроскопия.....	60
2.3.5 Исследование каталитических свойств.....	61
2.3.6 Исследование термодинамических свойств.....	63
ГЛАВА 3. Фазообразование и строение каркасных фосфатов, включающих элементы в степенях окисления +2, +3 и +4.....	65
3.1 Синтез и исследование $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn).....	65
3.2 Синтез и исследование $M_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)	76
3.3 Синтез и исследование $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)	80
3.4 Синтез и исследование $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)	86
3.5 Общие закономерности фазообразования.....	93
ГЛАВА 4. Исследование физико–химических свойств каркасных фосфатов, включающих элементы в степенях окисления +2, +3 и +4.....	96
4.1 Каталитические свойства.....	96
4.1.1 Каркасные фосфаты, включающие металлы в степенях окисления +2, +3 и +4, как катализаторы конверсии метанола.....	96
4.1.2 Каркасные фосфаты, включающие металлы в степенях окисления +2, +3 и +4, как катализаторы конверсии этанола.....	103
4.2 Тепловое расширение.....	113

	Стр.
4.2.1 Характеристики теплового расширения NZP–фосфатов, включающих элементы в степенях окисления +2, +3 и +4.....	113
4.2.2 Характеристики теплового расширения SW–фосфатов, включающих элементы в степенях окисления +2, +3 и +4.....	115
4.3. Термодинамические свойства фосфатов $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M – Ni, Zn)	118
Выводы.....	125
Список литературы.....	127
Приложение 1.....	138
Приложение 2.....	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Прогресс в неорганической химии и химии твердого тела неразрывно связан с созданием многокомпонентных систем, исследованием химических процессов и условий получения различных материалов.

Сложные фосфаты каркасного строения структурных типов натрий–цирконий фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP, NASICON) и вольфрамата скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW) привлекают интерес исследователей в связи с комплексом потенциально полезных свойств: каталитическая активность в различных процессах органического синтеза, химическая устойчивость, способность выдерживать действие высоких температур и радиации, ионная проводимость. В связи с этим моделирование и получение новых фосфатов структурных типов NZP и SW, исследование совокупности физико–химических свойств этих веществ являются актуальными задачами.

Варьирование химического состава фосфатов позволяет получать материалы с контролируемыми свойствами, в том числе активные термостабильные катализаторы риформинга спиртов.

Известно, что катализаторами дегидратации и дегидрирования алифатических спиртов являются соединения алюминия и d–переходных металлов: титана, циркония, железа, никеля, меди, молибдена и некоторых других. Обнаружена каталитическая активность каркасных фосфатов в реакциях риформинга метанола, этанола, пропиловых и бутиловых спиртов. Выбор оптимальных составов катализаторов на основе фосфатов связан с задачами получения определенных целевых продуктов и возможностью включения конкретного химического элемента в заданную кристаллографическую позицию решетки без ее разрушения. Поскольку гетерогенно–каталитические реакции риформинга спиртов обычно проводятся при повышенных температурах, важную роль также играют термическая стабильность и теплофизические характеристики катализаторов,

определяющие их тепловое расширение и устойчивость к перепадам температур. Все эти причины привлекают исследователей к разработке новых фосфатов каркасного строения и изучению закономерностей их формирования, исследованию физико–химических свойств.

Исходя из кристаллохимических закономерностей строения соединений структурных типов NZP и SW, состав относящихся к ним фосфатов, включающих элементы в степенях окисления от +2 до +4, может быть описан общей формулой $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ (M, R, E – металлы в степенях окисления +2, +3, +4, соответственно; $0 \leq x \leq 2.0$). К началу выполнения данной работы в литературе имелись весьма ограниченные сведения о синтезе и свойствах таких систем. Известны двойные фосфаты с $x = 0$ с щелочноземельными, d–переходными и некоторыми другими металлами; тройные фосфаты с щелочноземельными металлами; изучено тепловое расширение двойных фосфатов металлов IVB группы и щелочных металлов; для представителей рядов $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mg, Ca, Cu, Ba; R – Cr, Fe; E – Ti, Zr) получены данные по их каталитическим и термодинамическим свойствам. В частности, фосфаты, включающие щелочноземельные металлы, железо и цирконий, показали себя как перспективные катализаторы дегидратации метанола с образованием диметилового эфира.

Отметим, что большинство проведенных в литературе исследований фосфатов, включающих металлы в степенях окисления +2, +3 и +4, относилось к веществам структурного типа NZP. Несмотря на то, что многие известные крайние члены рядов $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0$) с d–переходными металлами M (Mn, Co, Cu) кристаллизуются в структурном типе вольфрамата скандия, данных о фазообразовании и свойствах фосфатов SW–типа в широком интервале составов в литературе практически не представлено. Для отдельных представителей SW–фосфатов измерена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции. Тепловое расширение и

каталитические свойства фосфатов со структурой SW авторами опубликованных работ не изучались.

В связи с изложенными актуальными задачами представляются синтез, изучение фазообразования, структуры, каталитических и теплофизических свойств двойных и тройных фосфатов, включающих в свой состав элементы в степенях окисления +2, +3 и +4, в том числе d-переходные металлы. Выбор d-переходных металлов обусловлен их способностью изменять степень окисления, что является важным для каталитических свойств. В качестве модельных каталитических процессов выбраны реакции превращения алифатических спиртов (метанол, этанол) в промышленно значимые химические продукты – диметиловый и диэтиловый эфиры, формальдегид, ацетальдегид.

Цель работы

Целью диссертационной работы является синтез, изучение фазообразования, кристаллической структуры, каталитических и теплофизических сложных фосфатов металлов в степенях окисления +2, +3, +4 с общей формулой $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; R – Al, Fe; E – Ti, Zr; $0 \leq x \leq 2.0$) и оценка возможных областей их практического использования. Для достижения этой цели на разных этапах выполнения работы ставились следующие задачи:

- выбор методик синтеза новых фосфатов и твердых растворов на их основе, методов исследования их физико-химических свойств;
- выявление закономерностей фазо- и структурообразования, концентрационно-температурных пределов реализации твердых растворов и границ термической стабильности в рядах синтезированных фосфатов;
- изучение распределения элементов в кристаллической решетке представителей фосфатов, уточнение их структуры методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии;

- установление взаимосвязи между химическим составом фосфатов, характеристиками их поверхности и каталитическими свойствами в реакциях риформинга метанола и этанола;
- выявление зависимости теплофизических характеристик (тепловое расширение, теплоемкость) от состава и структуры фосфатов.

Научная новизна работы

1. Впервые синтезированы твердые растворы в рядах $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$; $R - Al, Fe$; $E - Ti, Zr$; $0 \leq x \leq 2.0$) и индивидуальные соединения $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, установлены структурные типы фосфатов и концентрационно-температурные пределы их реализации;
2. Проведено структурное исследование (метод Ритвельда) новых фосфатов $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, $MnFeTi(PO_4)_3$, $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$, $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$. Распределение катионов Fe^{3+} в структурах тройных железосодержащих фосфатов дополнительно установлено методом мёссбауэровской спектроскопии.
3. Методом терморентгенографии определены кристаллографические параметры веществ $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $MnFeTi(PO_4)_3$ и $Cu_{0.5(1+x)}R_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($R - Al, Fe$) в интервалах температур $T = (173-473)$ К, $T = (298-1073)$ К, $T = (298-473)$ К, соответственно; оценены их линейные коэффициенты теплового расширения. Тепловое расширение фосфатов структурного типа SW на примере рядов $Cu_{0.5(1+x)}R_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($R - Al, Fe$) изучено впервые.
4. Измерена теплоемкость и охарактеризованы стандартные термодинамические функции впервые синтезированных соединений $M_{0.5}^{2+}Ti_2(PO_4)_3$ ($M - Ni, Zn$) в интервале температур $T = (6-650)$ К. Для фосфата $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ определена стандартная энтропия образования при $T = 298.15$ К.

5. Проведены каталитические испытания новых фосфатов $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu$; $R - Al, Fe$; $E - Ti, Zr$; $0 \leq x \leq 0.7$) в модельных реакциях риформинга метанола и этанола. Установлено, что каталитическая активность и селективность фосфатов по отношению к получаемому продукту зависят от их химического состава, характеристик поверхности и используемого для конверсии исходного реагента (метанол, этанол).

Практическая значимость работы

Проведена комплексная работа по исследованию фазо-, структурообразования и физико-химических свойств сложных фосфатов вида $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$; $R - Al, Fe$; $E - Ti, Zr$; $0 \leq x \leq 2.0$). Полученные сведения о концентрационно-температурных пределах реализации твердых растворов каркасного строения в изученных системах могут быть полезны при создании материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Показано, что фосфат $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ может выступать перспективным высокоселективным катализатором (81–83%) в реакции риформинга метанола в формальдегид. Этот же катализатор по величине выхода целевого продукта (или активности) конкурентоспособен с некоторыми промышленными катализаторами получения ацетальдегида из этанола (Cu/SiO_2-Aq , Cu/SiO_2-IE , $Pt-Sn/SiO_2$ и др.).

Фосфаты $M_{0.5(1+x)}^{2+}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Ni, Cu$; $0 \leq x \leq 0.3$) имеют высокую активность, сравнимую с промышленными катализаторами, в реакции получения дегидратацией метанола диметилового эфира, который является перспективным экологически чистым дизельным топливом.

Синтезирован новый тройной фосфат $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, характеризующийся малым тепловым расширением. Получены данные по тепловому расширению фосфатов со структурами NZP и SW, необходимые для выбора условий эксплуатации материалов на основе этих веществ при повышенных температурах.

Данные о теплоемкости и энтропии образования новых NZP–фосфатов могут быть использованы как справочные сведения при термодинамических расчетах процессов с их участием.

В целом, полученные результаты по фазообразованию, исследованиям структуры, каталитических и теплофизических свойств фосфатов могут быть использованы в учебных курсах и методических разработках по неорганической химии, химии твердого тела, в качестве справочных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

- данные о синтезе, комплексной характеристике состава и строения новых фосфатов состава $M_{0.5(1+x)}^{2+}R_x^{3+}E_{2-x}^{4+}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; R – Al, Fe; E – Ti, Zr; $0 \leq x \leq 2.0$);
- сведения о фазообразовании, концентрационно–температурных полях реализации и кристаллографических характеристиках твердых растворов NZP– и SW–структуры, образующихся в рядах изученных фосфатов;
- результаты структурного исследования новых индивидуальных соединений $Ni_{0.5}Ti(PO_4)_3$, $Zn_{0.5}Ti(PO_4)_3$ и твердых растворов $MnFeTi(PO_4)_3$, $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ и $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$;
- результаты определения каталитической активности в реакциях риформинга метанола и этанола для представителей синтезированных фосфатов в зависимости от их химического состава и морфологии поверхности;
- характеристика теплофизических свойств (теплового расширения и теплоемкости) представителей изученных рядов, а также данные о закономерностях регулирования их теплового расширения путем изменения химического состава в рядах твердых растворов.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены на 22 Международной конференции по химической термодинамике в России «RCCT–2019» (Санкт–Петербург, 2019 г.), 22 Международной конференции

по химии фосфора «ICPC–2018» (Будапешт, Венгрия, 2018 г.), 11 Международной конференции по химии твердого тела (Словакия, 2014 г.), 3 Международной конференции по конкурентным материалам и технологиям (Мишколец, Словакия, 2014 г.), 5 Международной научной школы–конференции для молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2019 г.), 5 Международной научной конференции «Прогресс в синтезе и комплексообразовании» (Москва, 2018 г.), 15 Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико–химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2018 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и 12 Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт–Петербург, 2018 г.), 20 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), 20, 21, 22 Всероссийских конференций молодых ученых–химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2017 г., 2018 г., 2019 г.).

По теме диссертации опубликовано 7 статей в Journal of Alloys and Compounds; Thermochimica Acta; Journal of Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements; Журнале неорганической химии; Неорганические материалы; Журнале общей химии; тезисы 17 докладов в сборниках международных и всероссийских конференций; получено 2 патента РФ: №269094 от 14.02.2019 г. «Способ получения диметилового эфира (варианты)» и №2717686 от 14.02.2019 г. «Способ получения композитного термостабильного катализатора каркасного строения для дегидратации метанола в диметиловый эфир (варианты)».

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. Постановка задач исследования, определение

способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью и достигнута применением совокупности физико–химических методов исследования с использованием современного оборудования, а именно порошковой рентгенографии (включая исследования в широком интервале температур и использование полнопрофильного метода уточнения кристаллических структур), ИК– и мёссбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии, электронного микронзондового анализа, газовой хроматографии, адиабатической вакуумной и дифференциально–сканирующей калориметрии.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 164 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы и 2 приложений. Работа содержит 43 таблицы и 71 рисунок. Список литературы включает 147 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

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.

Благодарности

Экспериментальная работа по синтезу и исследованию веществ выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета

ФГАОУ ВО "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ) под руководством к.х.н., доцента Е.А. Асабиной, которой автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы. Часть экспериментов проведена автором в лабораториях катализа Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Российском университете дружбы народов (г. Москва), Центре точных калориметрических исследований НИИ химии при ННГУ, на кафедре радиохимии МГУ им. М.В. Ломоносова, в научно–исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». Автор искренне благодарит В.И. Петькова, А.И. Пылинину, Е.Ю. Миронову, Н.А. Жилияеву, А.Б. Ярославцева, К.В. Похолка, А.М. Ковальского, Н.Н. Смирнову, А.В. Маркина, Н.В. Орехову, М.М. Ермилову, оказавших содействие в выполнении исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18–33–00248мол_а, 15–03–00716а, 18–29–12063мк).

ГЛАВА I. КАРКАСНЫЕ ФОСФАТЫ $M_yR_zE_q(PO_4)_3$: СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1.1 Кристаллохимический обзор некоторых структурных типов, реализующихся для фосфатов $A_xM_yR_zE_qD_v(PO_4)_n$

Кристаллохимия материалов с тетраэдрическими анионами включает в себя исследование соединений со сложными каркасами вида $\{[L_2(XO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ [1]. Такие соединения характеризуются наличием трехмерной кристаллической решетки, образованной октаэдрами LO_6 и тетраэдрами XO_4 с общими атомами кислорода. Положения L могут быть заняты металлами в степенях окисления от +1 до +5, а X – атомами Si, P, As, S, Mo, W. Замена центральных атомов в октаэдрах LO_6 и тетраэдрах XO_4 приводит к изменению отрицательного заряда каркасов, а его компенсация осуществляется за счет разнообразных вариантов заселения позиций в полостях каркасов. В эти позиции могут входить катионы в степенях окисления от +1 до +4. Степень заселенности позиций может варьироваться от нулевой до полного заполнения.

При заселении октаэдрических позиций L каркаса широко распространено явление изовалентного и гетеровалентного изоморфизма при соблюдении правила Гольдшмидта, согласно которому изоморфная взаимозаменяемость возможна в широких пределах при температурах, далеких от точки кипения, при различии в ионных радиусах замещаемых элементов не более 15%.

Очевидно, что существует множество вариаций способов заселения позиций L и X, а также способов компенсации отрицательного заряда каркаса, поэтому теоретически возможно образование огромного количества соединений, в основе которых лежат октаэдро–тетраэдрические структурные фрагменты.

Октаэдро–тетраэдрическим каркасом $\{[L_2(XO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$ обладают около 60 формульных типов из 212 возможных для безводных ортофосфатов вида $A_xM_yR_zE_qD_v(PO_4)_n$, где A, M, R, E, D – металлы в степенях окисления +1, +2, +3, +4, +5, соответственно; $x+2y+3z+4q+5v = 3n$.

Для большинства таких фосфатов характерен структурный тип фосфата натрия–дициркония $NaZr_2(PO_4)_3$ (NЗР или NASICON). В структурном типе NЗР группировки $[L_2(PO_4)_3]^{P-}$ образуют колонки, вытянутые вдоль одного направления – оси $\bar{3}$.

Большое количество ортофосфатов кристаллизуется и в структурном типе вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$ (SW). В их каркасе также могут быть выделены аналогичные колонки, но развернутые друг относительно друга на 71° (этот угол соответствует углу между объемными диагоналями куба) и простирающиеся вдоль направлений 102 и $10\bar{2}$, выступающих здесь в качестве квазитройных осей.

Некоторые материалы имеют несколько структурных модификаций, способных переходить из одной формы в другую при изменении температуры или давления, что показывает структурную общность перечисленных выше способов укладки полиэдров. Симметричная взаимосвязь между фосфатами с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$ [2] показана на Рис. 1.

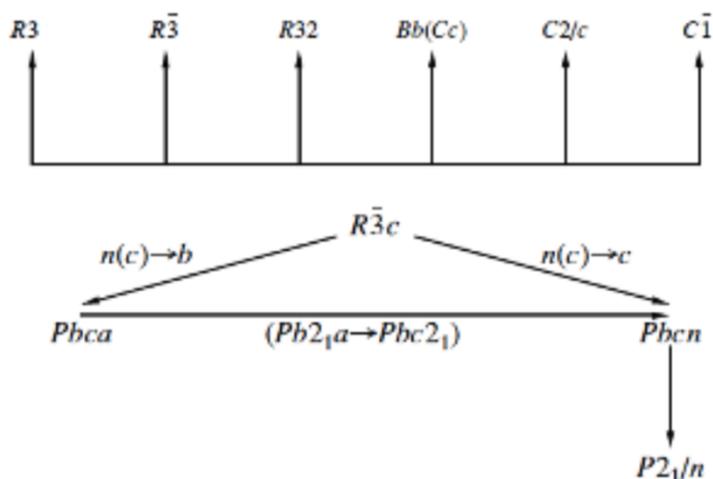


Рис. 1. Схема симметричной взаимосвязи пространственных групп фосфатов с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$ [2].

Как видно из Рис. 1, наиболее высокосимметричной пространственной группой для рассматриваемых фосфатов является $R\bar{3}c$ структурного типа NZP, в котором дополнительно можно выделить еще несколько пространственных групп симметрии: $R\bar{3}$, $R32$, $R3$, $Bb (Cc)$, $C2/c$, $C\bar{1}$. Наличие разных групп симметрии обусловлено небольшими искажениями в каркасе, вызванных включением различных атомов и заполнением или образованием вакансий во внутрикаркасных полостях.

Нижняя часть схемы иллюстрирует возможные пространственные группы для SW-фосфатов с родственным NZP топологическим мотивом (наличие фрагментов из 2 октаэдров LO_6 и 3 тетраэдров PO_4 , соединенных «мостиковыми» атомами кислорода), однако иным способом их укладки.

Уникальной чертой родственных структур NZP и SW является способность аккумулировать большое количество различных катионов – около $2/3$ элементов Периодической системы химических элементов способны образовывать такие фазы. Большинство синтезированных и теоретически возможных (согласно кристаллохимическому принципу) ортофосфатов рассмотренного выше вида кристаллизуются в этих двух типах. Особенности структур NZP и SW, позволяющие варьировать катионную и анионную части, обуславливают возможность контролируемого изменения свойств материалов на их основе, поэтому синтез и исследование таких соединений является актуальной материаловедческой задачей.

1.2 Структурный тип $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP)

Родоначальником семейства фосфатов структурного типа NZP является натрий–дицирконий фосфат $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP, NASICON – Na Super Ionic Conductor). В этом структурном типе кристаллизуется множество фосфатов (в том числе и смешанных), силикатов, арсенатов, молибдатов, включающих в катионные позиции широкое разнообразие элементов.

Существует несколько модификаций внутри этого структурного типа: тригональная (пр. гр. $R\bar{3}c$, $R\bar{3}$, $R3$, $R32$), триклинная ($C\bar{1}$), моноклинная ($C2/c$, Bb (Cc)).

Структура натрий–дицирконий фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ впервые была исследована в работе Хагмана и Киергаарда в 1968 году [3]. Натрий–дицирконий фосфат кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) с параметрами элементарной ячейки $a = 8.8043(2) \text{ \AA}$, $c = 22.7585(9) \text{ \AA}$, $V = 1527.7 \text{ \AA}^3$. Фосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ является представителем семейства соединений с октаэдро–тетраэдрическим каркасом $[\text{L}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}$.

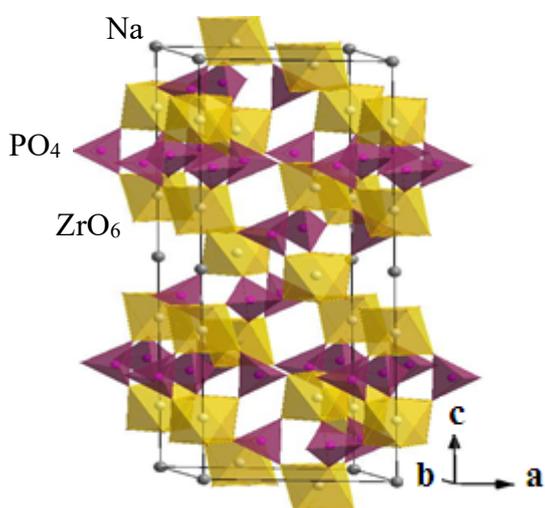


Рис. 2. Структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Таким образом, структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть представлена как трехмерный каркас, образованный полиэдрами двух типов – PO_4 и ZrO_6 (Рис. 2). Эти полиэдры образуют каркас путем их связи через общие атомы кислорода, а именно: каждый тетраэдр соединен с 4 октаэдрами, и каждый октаэдр соединен с 6 тетраэдрами. Отмечено [4], что

структуры с высокозарядными катионами небольшого размера в октаэдрических позициях и ионами фосфора, серы и молибдена в тетраэдрических позициях обладают высокой стабильностью октаэдро–тетраэдрических структурных фрагментов $\text{L}_2(\text{XO}_4)_3$ и наличием полостей, способных аккумулировать катионы для компенсации заряда каркаса n . Эти внутрикаркасные полости также выступают в роли «буфера» при искажении решетки в результате изменения катионного или анионного состава.

Кристаллохимическая формула ромбоэдрических фосфатов с каркасами $[\text{L}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}$ может быть представлена в следующем виде: $(\text{M1})^{[6]}(\text{M2})_3^{[8]}\{[\text{L}_2^{[6]}(\text{P}^{[4]}\text{O}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$, где L – октаэдрически координированная

позиция, **M1** и **M2** – позиции полостей, различающиеся формой, размером и координационными числами (К.Ч.) аккумулярованных ионов. Полости формируют сеть внутренних каналов, «пронизывающих» структуру NZP, и характеризуются количественным соотношением **M1** : **M2** = 1 : 3.

Октаэдро–тетраэдрический каркас фосфата натрия–дициркония $\{[Zr_2(PO_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$ имеет отрицательный заряд, который нейтрализуется введением в полости ионов натрия. Пустота **M1** представляет собой вытянутую антипризму с расстоянием 2.6 Å от центра до 6 ближайших атомов кислорода, в то время как ион в позиции **M2** окружен 8 атомами кислорода в диапазоне расстояний от ~2.47 до 2.89 Å и двумя дополнительными атомами на дистанции ~3.25 Å [5]. Тогда кристаллохимическая формула рассматриваемого соединения имеет вид $Na\Box_3Zr_2(PO_4)_3$, где Na занимает все полости **M1**, Zr находится в октаэдрически координированных позициях L, а три позиции **M2** остаются вакантными (\Box).

Необходимо отметить, что в других соединениях с каркасом $\{[L_2(PO_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$ полости **M1** и **M2** могут быть заняты как частично, так и полностью в зависимости от заряда ионов в позиции L структуры. Предпочтительными для внедрения в позиции L являются ионы с высокой степенью окисления (от +3 до +5) и относительно небольшого радиуса ($r < 0.8 \text{ \AA}$).

Структура NZP допускает широкое варьирование катионной и анионной частей в составе соединений, однако можно выделить несколько закономерностей реализации этого структурного типа. Индивидуальные соединения и твердые растворы со структурой NZP содержат относительно большие по размеру катионы–компенсаторы (щелочные, щелочноземельные металлы и др.) во внутрикаркасных полостях, а ионы в октаэдрических позициях LO_6 не имеют существенной разницы в ионных радиусах.

1.3 Структурный тип вольфрамата скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW)

Вольфрамат скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ является родоначальником структурного типа SW, к которому относятся некоторые сложные фосфаты d-переходных металлов IV группы, сурьмы и ниобия, а также фосфаты циркония с небольшими катионами в полостях (литий, магний и др.). В этом структурном типе различают орторомбическую (пр. гр. $Pbcn$, $Pbca$) и моноклинную модификации (пр. гр. $P2_1/n$).

Структура $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ определена в 1966 г. [6]. Соединение $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $Pnca$, $Z = 4$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 9.596(4) \text{ \AA}$, $b = 13.330(3) \text{ \AA}$, $c = 9.512(4) \text{ \AA}$, $V = 1216.7 \text{ \AA}^3$. В соединении $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ катионы Sc^{3+} занимают в структуре один тип октаэдрических позиций, и каркас образован группировками из двух ScO_6 -октаэдров и трех WO_4 -тетраэдров, причем колонки фрагментов из таких группировок ориентированы поочередно в двух непересекающихся направлениях, параллельных осям третьего порядка (Рис. 3). Структурный тип вольфрамата скандия топологически близок к типу NZP, что подтверждается, например, полиморфным переходом соединения $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ по схеме: $P2_1/n \rightarrow R\bar{3}c$ [7] при $T = 313 \text{ K}$.

Необходимо отметить, что не существует единого обозначения кристаллохимической формулы структурного типа SW ввиду большого

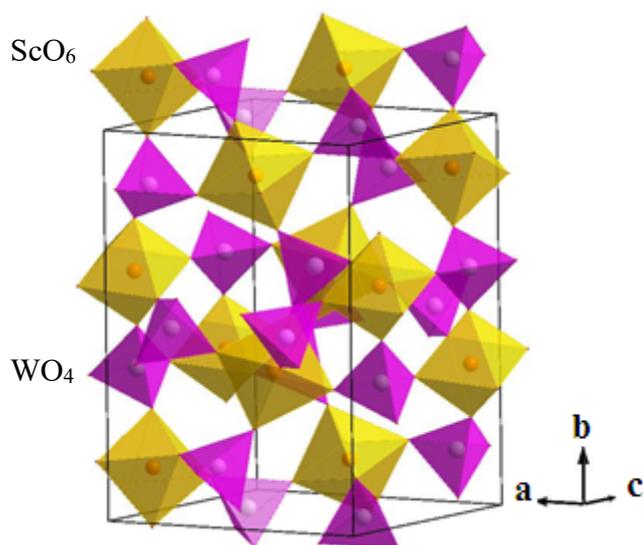


Рис. 3. Структура $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$.

количества возникающих в каркасе тетраэдрически координированных полостей. Полости структуры в известных фосфатах этого структурного типа не заселены полностью: количество позиций в полостях превышает число заселяющих катионов. Как и в NZP-структуре, полости образуют трехмерную

сеть каналов. Особенности ориентации колонок определяют размер этих каналов: в наиболее узких частях диаметр сечения не превышает 0.9 \AA , а в широких участках каналов – не более $1.2\text{--}1.4 \text{ \AA}$, что определяет возможности катионного внедрения в них.

Среди фосфатов этого структурного типа распространены соединения моноклинной симметрии (пр. гр. $P2_1/n$) – например, двойные фосфаты циркония, гафния с такими катионами–компенсаторами как ионы лития, магния, d–переходных металлов. Понижение симметрии от орторомбической до моноклинной обусловлено частичным заселением полостей.

Таким образом, структурный тип SW предпочтителен для сложных фосфатов каркасного строения, содержащих в полостях небольшие катионы. Область изоморфных замещений и наборов катионов в этом структурном типе заметно уже, чем у соединений со структурой NZP.

1.4 Свойства фосфатов структурных типов NZP и SW. Области потенциального применения

1.4.1 Общая характеристика физико–химических свойств каркасных фосфатов

Жесткая структура фосфатов каркасного строения обуславливает их химическую и термическую стабильность: для многих соединений структурного типа NZP характерна устойчивость при действии температур до $T = (1273\text{--}1873) \text{ K}$. Отдельные представители семейства NZP характеризуются контролируемым малым или ультрамалым тепловым расширением, в том числе резистентностью к тепловым шокам с большим градиентом температур. Облучение таких фосфатов –излучением с суммарной поглощенной дозой до $5 \cdot 10^8 \text{ Гр}$ не вызывало их химического или фазового разложения [8, 9]. Для фосфата натрия–плутония $\text{NaPu}_2(\text{PO}_4)_3$ (структурный тип NZP, 60% вес. ^{239}Pu) обнаружен неизменный фазовый и химический состав в течение 2 лет экспозиции [9].

Керамики на основе фосфатов циркония, содержащие щелочные, щелочноземельные металлы, неодим, цирконий и ниобий, а также –облученные образцы аналогичных составов не подвергаются разложению в гидротермальных условиях ($T = (473–673)$ К, $p = 600$ МПа), морской воде до 2 лет [10].

Двойные фосфаты $AE_2(PO_4)_3$ и $M_{0.5}E_2(PO_4)_3$ (А – щелочные металлы, М – щелочноземельные металлы, Е – Ti, Zr, Hf, Th, U, Pu) устойчивы в течение нескольких дней в расплавах хлоридов металлов при $T = (923–1153)$ К [11–13].

Способность соединений с каркасами $[L_2(PO_4)_3]^{n-}$ к ионной проводимости обусловлена наличием каналов в структурах NZP и SW и возможностью ионной миграции катионов между полостями [14].

В последние годы обнаружена каталитическая активность фосфатов структурного типа NZP и SW в реакциях дегидрирования, селективного окисления и изомеризации углеводородов, а также различных реакций превращения спиртов. Способность к включению множества s-, p-, d- и f-элементов как в каркасообразующие элементы (тетраэдры и октаэдры), так и в полости каркаса дает широкие возможности для варьирования состава катализаторов, и следовательно, каталитической активности. Фосфатные атомные группы обладают кислотным характером и способны стабилизировать низшие степени окисления d-переходных металлов. Все эти факторы привлекают исследователей в изучении каталитической активности соединений с октаэдро–тетраэдрическими структурами.

С точки зрения практического применения одним из наиболее привлекательных свойства для создания материалов с плавно изменяющимися характеристиками является способность NZP и SW фосфатов выступать в качестве катализаторов в различных процессах. Другой важной характеристикой соединений являются их уникальные теплофизические свойства, позволяющие формировать материалы с

экстремальной стойкостью к действию высоких температур, поэтому данные свойства и влияющие на них факторы рассмотрены более детально.

1.4.2 Каталитические свойства фосфатов структурных типов NZP и SW

Каркасные фосфаты структурных типов NZP и SW широко известны как катализаторы в реакциях риформинга первичных [15–31] и вторичных спиртов [32–38], окисления/изомеризации углеводородов [39–44]; отдельные представители семейства используются в органическом синтезе [45–49]. Такие фосфаты имеют стабильную гибкую структуру, в которой возможны замещения катионов в различных степенях окисления. Варьирование состава фосфатов позволяет создавать одновременно поверхностные кислотно–основные центры Льюиса и Бренстеда и окислительно–восстановительные центры, а также влиять на их концентрацию и силу. Кроме того, наличие фосфатных групп в силу их кислотной природы стабилизирует низкие степени окисления различных переходных металлов вследствие разделения ионов этих металлов в структуре тетраэдрическими фосфатными группами.

Исследована каталитическая активность ванадат–фосфатов вида $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8$) структурного типа SW в реакции конверсии метанола [15] в инертной атмосфере аргона в температурном интервале $T = (473–723)$ К. Нелегированный ванадием катализатор $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) проявлял наименьшую активность среди всех изученных соединений. Процесс риформинга спирта проходил по реакции дегидратации с образованием диметилового эфира, однако степень конверсии метанола в рассмотренном интервале температур не превышала 60%. На $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.1}(\text{PO}_4)_{2.9}$ ($x = 0.1$) при $T = 653$ К была достигнута равновесная степень превращения спирта в диметиловый эфир 82%. Фосфат $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.6}(\text{PO}_4)_{2.4}$ был наиболее активным и селективным по формальдегиду катализатором в изученном ряду в температурном диапазоне $T = (553–633)$ К. Образование формальдегида в заметных количествах наблюдалось при проведении процесса на катализаторах $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.4}(\text{PO}_4)_{2.6}$

и $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.6}(\text{PO}_4)_{2.4}$: при конверсии метанола $\sim 83\%$ селективность составляла $\sim 38\%$ для образца с $x = 0.4$; при конверсии метанола 50% на фосфате с $x = 0.6$ – $\sim 75\%$ в диапазонах $T = (603\text{--}633)$ К и $T = (533\text{--}573)$ К, соответственно. Каталитическая активность изученных фосфатов в дегидратации спирта снижалась с увеличением содержания групп VO_4 , т.к. наблюдалось появление конкурирующей реакции дегидрирования спирта с образованием формальдегида и водорода.

Ортофосфат циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ и двойные фосфаты циркония с щелочными металлами в полостях общей формулы $\text{AZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs) структурного типа NZP исследованы в реакции превращения метанола при $T = (453\text{--}693)$ К [16]. Координационно-ненасыщенные ионы Zr^{4+} рассматриваются как центры адсорбции спирта [17, 18] и обуславливают кислотные свойства изученных катализаторов из-за поляризующего действия и высокого заряда. В связи с этим все изученные образцы проявляли каталитическую активность только в реакции дегидратации метанола с образованием диметилового эфира как основного продукта. Примечательно, что в рассмотренном интервале температур не наблюдалось термического разложения метанола, а также продуктов его дегидрирования, т.е. фосфаты были высокоселективны по диметиловому эфиру. Степень конверсии метанола в изученных условиях достигала $88\text{--}90\%$ для $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ при $T = 550$ К, для $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ при $T = 630$ К. Активность катализаторов уменьшалась в ряду: $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4 > \text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3 > \text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3 > \text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \gg \text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Молибдат-фосфаты вида $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) изучены как катализаторы риформинга метанола в инертной атмосфере аргона и окислительной атмосфере воздуха [19]. Процесс проводили при температурах $T = (433\text{--}633)$ К. В инертной атмосфере на молибденовых фосфатах конверсия метанола шла по двум направлениям – дегидратация и дегидрирование, и степень превращения спирта достигала 93% . Наиболее активным катализатором дегидратации в изученном ряду был образец

$\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{MoO})_{0.25}(\text{PO}_4)_{2.75}$ ($x = 0.25$), фосфат $\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{MoO})_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ ($x = 0.5$) проявлял наименьшую активность. В процессе риформинга в окислительной атмосфере преобладало образование формальдегида и оксидов углерода (II), (IV). Максимальная конверсия спирта в этом случае достигала 96%. Наиболее эффективным катализатором синтеза формальдегида был $\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$ с селективностью 56–60%. Интересным представляется факт, что на катализаторе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, не содержащем металлов, способных изменять степень окисления и выступающих окислительно–восстановительными центрами (Mo), также было выявлено образование формальдегида в небольших количествах (6%). Причиной такого явления является наличие координационно–ненасыщенных ионов Zr^{4+} , имеющих вакантные 4d–орбитали, и способных адсорбировать ионы кислорода со свободными 2p–электронами. При адсорбции метанола ионы циркония восстанавливаются до Zr^0 , а спирт превращается в формальдегид и воду.

Сложные фосфаты общей формулы $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – Mg, Ca, Ba) изучены в работе [20] в реакции риформинга метанола. В инертной атмосфере при $T = (453–693)$ К протекала только дегидратация метанола с образованием диметилового эфира. Степень конверсии спирта находилась в интервале от 7 (M – Ba) до 22% (M – Mg). Сопоставление полученных данных с изученными ранее фосфатами, включающими щелочные металлы и цирконий, позволило расположить катализаторы в ряд по уменьшению их активности: $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4 \approx \text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3 >> \text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3 > \text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \approx \text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \approx \text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 > \text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 >>> \text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Интересным является факт, что способ укладки структурообразующих полиэдров практически не влиял на каталитические свойства: например, $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет структурный тип вольфрамата скандия (SW), а все остальные в ряду выше относятся к типу NZP. Гораздо более существенным фактором являлась величина удельной поверхности фосфатов: в ряду $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ она была максимальной у $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и минимальной для $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Фосфат $\text{Fe}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) исследован как катализатор окислительного дегидрирования метанола в двух типах реакторов – проточном и мембранном [21]. Продуктами реакции были водород, формальдегид, оксиды углерода (II) и (IV), вода. В мембранном реакторе конверсия метанола приближалась к 100% при $T = 593$ К, однако значение селективности по формальдегиду составляло около 35%. В условиях проточной подачи метанола в слой катализатора фосфат $\text{Fe}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ не проявлял существенной каталитической активности.

В работе [22] изучены каталитические свойства хромсодержащих NZP-фосфатов состава $\text{Ca}_{0.5(1+x)}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) в реакции риформинга метанола. При проведении процесса в интервале температур $T = (543\text{--}693)$ К на всех фосфатах селективно наблюдалось образование диметилового эфира. По активности изученные соединения можно расположить в ряд: $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 > \text{CaCrTi}(\text{PO}_4)_3 > \text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Показано, что фосфат $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$) обладал неразвитой удельной поверхностью и имел менее дефектную кристаллическую решетку, и в результате проявлял наименьшую активность в риформинге спирта – степень конверсии при $T = 663$ К не превышала 26%. При дальнейшем повышении температуры на всех катализаторах наблюдались продукты разложения метанола (оксиды углерода, водород). Как и в случае с цирконийсодержащими катализаторами, описанными выше, активность изученных фосфатов в реакции дегидратации спирта обусловлена наличием координационно-ненасыщенных высокозарядных катионов Ti^{4+} и Cr^{3+} в составе материалов: именно они ответственны за поляризующий эффект и адсорбцию спирта на поверхности.

Фосфаты $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5, 1.0$) и $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ni}$) исследованы в качестве катализаторов риформинга метанола [23] в инертной атмосфере аргона в интервале температур $T = (453\text{--}753)$ К. Степень превращения спирта достигала 90% при $T = (733\text{--}753)$ К. В области низких температур все катализаторы проявляли высокую селективность по диметиловому эфиру (дегидратация), при повышении температуры

равновесие смещалось в сторону образования формальдегида (дегидрирование), а при самых высоких температурах наблюдалось образование оксида углерода (II) – продукта разложения метанола. По селективности по диметиловому эфиру исследованные соединения образуют ряд: $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 > \text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \approx \text{Ca}_{1.5}\text{NiZr}(\text{PO}_4)_3 > \text{CaNi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Замещение части циркония на никель в каркасе или полостях структуры $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ приводило к увеличению доли выхода формальдегида, причем для его образования расположение ионов никеля в полостях было более предпочтительным [23], что согласуется с заключениями [16–18, 20].

Каталитическая активность фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) изучена в реакции конверсии метанола в инертной ($T = (473–673)$ К) и окислительной атмосфере ($T = 473–603$) К [24]. В приведенном ряду образцы с $0 \leq x \leq 1.0$ имеют структурный тип SW, а соединение с $x = 2$ является структурным аналогом $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. При проведении риформинга спирта в условиях инертной атмосферы аргона преимущественно происходила дегидратация метанола с образованием диметилового эфира. Дегидрирование метанола с образованием формальдегида и водорода, а также термическое разложение спирта на диоксид углерода и воду в указанных условиях были побочными реакциями. Для фосфата $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) селективность по диметиловому эфиру составляла до 95% при степени конверсии спирта 70%. Все остальные образцы ряда с $x > 0$ не проявляли какой-либо каталитической активности в риформинге спирта вследствие их малой удельной поверхности и меньшей кислотности. При проведении процесса в окислительной атмосфере воздуха преимущественно наблюдалось образование формальдегида. При этом фосфаты с $x > 0$ проявляли активность в реакции дегидрирования спирта, хотя температура начала процесса для них была на ~ 30 К выше по сравнению с $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) ($T = 520$ К). При повышении температуры до $T = (553–603)$ К спирт претерпевал термическое разложение с

образованием оксидов углерода и воды. Продуктов дегидратации метанола в изученных условиях не обнаружено.

Сложные фосфаты лития $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Zr}_{1.9}\text{In}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NZP исследованы как катализаторы конверсии этанола в проточном и мембранном реакторах [25]. Показано, что в проточном реакторе образец $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ проявлял каталитическую активность с образованием углеводородов C_2 и C_4 , а также диэтилового эфира. В ходе реакции наблюдался выход небольших количеств ацетальдегида и водорода. Таким образом, доминирующим процессом была дегидратация этанола. Замещение части циркония на индий в соединении $\text{Li}_{1.1}\text{Zr}_{1.9}\text{In}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ приводило к уменьшению кислотности каталитических активных центров и, следовательно, увеличению доли водорода в смеси продуктов. При повышении температуры до $T = 623$ К наблюдалось разложение ацетальдегида на водород, метан и оксиды углерода (II) и (IV). При проведении процесса конверсии в мембранном реакторе для указанных катализаторов выход водорода был на 20% больше, чем в проточном реакторе.

Смешанные литий–цирконий молибдат–фосфаты $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1, 0.5, 1.0$) со структурой NZP исследованы в реакции риформинга этанола в интервале $T = (373\text{--}823)$ К [26]. Основными продуктами реакции были этан, этилен, углеводороды C_4 , водород, ацетальдегид и диэтиловый эфир. В смеси продуктов также обнаружены следы углеводородов C_3 и оксиды углерода (II) и (IV). Фосфат $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) среди веществ рассматриваемого ряда был наиболее активным в реакции дегидратации спирта с образованием диэтилового эфира, этана и этилена. Причиной этого являлась сильная кислотность рассматриваемого катализатора, а также отсутствие окислительно–восстановительных центров на поверхности образца. Заметное количество углеводородов C_2 и C_4 (конверсия этанола в C_2 около 28%, в C_4 – 63%) из этанола на $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть получено только при температуре не менее $T = 673$ К. Замещение части циркония на

молибден позволяет снизить температуру этого процесса до $T = (573–823)$ К. За счет наличия окислительно–восстановительных центров (молибден) и, следовательно, появления конкурирующего процесса дегидрирования, в процессе катализа на всех допированных материалах образовывались заметные количества ацетальдегида и водорода.

Исследована каталитическая активность NZP–материалов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$) в реакции риформинга этанола [27] в интервале температур $T = (523–773)$ К. Основными продуктами конверсии были этилен, углеводороды C_4 , ацетальдегид и водород. Наблюдалось образование следовых количеств углеводородов C_3 . На всех изученных образцах конверсия в диэтиловый эфир проходила при сравнительно низких температурах ($T = 623$ К) со степенью превращения спирта $\sim 60\%$ и селективностью по эфиру в диапазоне 80–85%. С ростом температуры термодинамически предпочтительным был процесс получения этилена (степень конверсии 100%) с селективностью 96, 88, и 85% для материалов $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.05}\text{Hf}_{1.95}\text{In}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.1}\text{Hf}_{1.9}\text{In}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ при температурах $T = 783, 723, 723$ К, соответственно. Ацетальдегид в заметных количествах (8%) был получен только на индийсодержащих катализаторах $\text{Li}_{1.05}\text{Hf}_{1.95}\text{In}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Hf}_{1.9}\text{In}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ при степени конверсии спирта $\sim 95\%$ и температуре $T = 693$ К. Кроме того, внедрение индия в кристаллическую структуру сместило равновесие реакции в сторону образования углеводородов C_4 – степень конверсии этанола в углеводороды C_4 для катализаторов $\text{Li}_{1.05}\text{Hf}_{1.95}\text{In}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Hf}_{1.9}\text{In}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ равна 15% и 17% при $T = 693$ К, соответственно, в то время как на катализаторе $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ образования этих продуктов не было обнаружено. Можно сделать вывод, что добавление индия в состав материалов вело к увеличению числа и активности центров, ответственных за образование углеводородов C_4 и ацетальдегида, и при повышении температуры равновесие смещалось в сторону процессов дегидрирования. Как и в работе [25], максимальная степень конверсии спирта 100% на допированных индием материалах

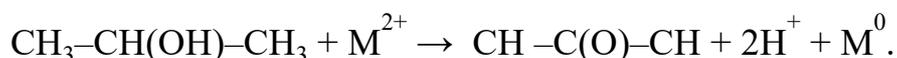
достигалась при меньшей температуре – $T = 683$ К для $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и 723 К для $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$.

NZP-фосфаты вида $\text{A}_{1\pm x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} - \text{H}_3\text{O}^+, \text{Li}^+, \text{M} - \text{In}, \text{Nb}; x = 0, 0.1, 0.2$) исследованы как катализаторы в реакции конверсии этанола в интервале температур $T = (473-723)$ К в среде аргона [28–30]. Основными продуктами конверсии являлись диэтиловый эфир, этилен, ацетальдегид и углеводороды C_3-C_6 . При этом отмечено, что на каталитическую активность существенно влияет способ синтеза катализатора. Так, образцы $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Zr}_{1.9}\text{In}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, полученные твердофазным методом, проявляли меньшую активность в риформинге спирта, в то время как фосфаты аналогичного состава, полученные методом Печини, имели развитую удельную поверхность, и степень превращения спирта на этих материалах приближалась к 100%. Соотношение продуктов зависело от температуры проведения реакции и состава катализатора. Например, процесс риформинга на катализаторе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученном методом Печини, при температурах ниже $T = 603$ К вел к образованию диэтилового эфира и этилена. При повышении температуры ($T \geq 673$ К) равновесие смещалось в сторону образования углеводородов C_3-C_6 с общим выходом 25%. Допированный индием фосфат $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{In}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ проявлял активность в реакции образовании диэтилового эфира и ацетальдегида уже при $T = 503$ К. На изменение направления конверсии в данном случае может влиять как легирование, так и изменение кислотности катализатора при уменьшении размера частиц. При повышенных температурах ($T \geq 573$ К), как и в случае других фосфатов, наблюдалось образование этилена и углеводородов C_3-C_6 .

Ряд фосфатов структурного типа NZP вида $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_x\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-1.0$) исследован в конверсии этанола в среде аргона при $T = (473-723)$ К [31]. Преобладающим процессом на всех катализаторах была реакция дегидратации этанола с образованием диэтилового эфира при низких температурах и этилена при повышении температуры до $T = 723$ К. На наиболее активном катализаторе $\text{NHf}_2(\text{PO}_4)_3$ степень конверсии спирта при

$T = 633$ К составила 60% с селективностью по диэтиловому эфиру 96%. Фосфат состава $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$, напротив, проявлял почти 100% селективность по этилену при 100%-ной конверсии этанола при температурах выше $T = 723$ К.

В реакции дегидрирования *изо*-пропанола изучены фосфаты вида $\text{Na}_{0.75}\text{M}_{0.125}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) в интервале температур $T = (543-703)$ К [32]. Выявлено, что каталитическая активность не зависела от содержания d-переходных металлов, а скорее была следствием уменьшения доли ионной формы M^{2+} как результата возможного образования кластеров и атомных агрегаций по уравнению:



Показано, что кобальтсодержащие катализаторы были наименее активными в реакции синтеза ацетона как следствие наименьшего значения стандартного потенциала восстановления $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$ ($\Delta E = -0.27$ В).

Соединения $\text{Cu}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} - \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$) изучены как катализаторы риформинга *изо*-пропанола при температурах процесса $T = (463-513)$ К [33]. Превращение *изо*-пропанола проходило по двум направлениям: дегидрирование (с образованием ацетона и водорода) и дегидратация (с образованием пропена и воды). Отмечено, что в наибольшей степени каталитическая активность фосфатов зависела от метода их синтеза, а также условий проведения процесса конверсии. Фосфаты $\text{Cu}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} - \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$), полученные окислением соответствующих соединений $\text{Cu}^{\text{I}}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} - \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$) при $T = 513$ К были малоактивны – конверсия спирта составила 0.5% и 3–6% в реакциях дегидрирования и дегидратации, соответственно. Однако, проведение процесса в присутствии кислорода увеличивало активность образцов в реакции дегидрирования. Для фосфатов тех же составов, полученных золь-гель методом и имеющих большую удельную поверхность, при температуре процесса $T = 513$ К наблюдалась более сложная смесь продуктов, в том числе и углеродистые отложения из-за разложения спирта. Следует отметить, что в аналогичных условиях на

катализаторе $\text{Cu}^{1}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ риформинг *изо*-пропанола протекал только в направлении дегидратации [34].

Дегидрирующая способность NZP-фосфатов вида $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35$) изучена в реакциях риформинга бутанола-1, бутанола-2 и *изо*-бутанола в интервале $T = (513-593)$ К [35]. Установлено, что структура спирта и содержание меди в составе фосфатов напрямую влияет на степень конверсии и селективность в процессе превращения бутиловых спиртов. Так, двойной фосфат натрия-циркония $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ не проявлял каталитической активности в реакции дегидрирования, поэтому можно заключить, что именно катионы меди являются активными центрами для данной реакции. В риформинге бутанола-1 наиболее активным катализатором был образец $\text{Na}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.25$) с примерно равной селективностью в реакциях дегидратации и дегидрирования (50%) при температурах выше $T = 573$ К. Для фосфата с $x = 0.15$ мольный выход карбонильных соединений и олефинов был ниже в ~ 2.5 раза. Для бутанола-2 на изученных катализаторах преимущественно наблюдалась дегидратация. Селективность в реакции дегидрирования при $T = 613$ К увеличивалась с ростом x от 5% ($x = 0$) до 40% ($x = 0.5$), а степень конверсии приближалась к 95% для $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$). В реакции дегидрирования *изо*-бутанола активность проявлял фосфат с содержанием меди $x = 0.35$ с селективностью по метилэтилацетону 22%, на остальных образцах наблюдалась только дегидратация спирта. Показано, что в состав активных центров входит медь, однако окружение ионов меди меняется с ростом температуры – при низких температурах Cu^{2+} находятся в позициях **M1** структуры, а при повышении температуры до $T \sim 573^\circ\text{C}$ часть из них переходит в позиции **M2**, и адсорбция спирта происходит на них [36, 37].

Ряд цезий-кобальт-цирконий фосфатов $\text{Cs}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.15, 0.25, 0.5$) исследован в качестве катализаторов конверсии *изо*-бутанола в температурном интервале $T = (523-673)$ К [38]. Риформинг шел по двум направлениям – дегидратация (преобладающий процесс) и

дегидрирование с образованием *изо*-бутена и *изо*-бутиральдегида, соответственно. Также наблюдалось образование воды и водорода. Степень конверсии *изо*-бутанола возрастала с ростом содержания кобальта и достигала максимума для $\text{Cs}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (50%). При этом селективность процесса дегидратации заметно снижалась с ростом x . Только для катализатора $\text{Cs}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ значение селективности (71%) сохранялось постоянным во всем интервале температур. Активность серии фосфатов в реакции дегидратации объяснена кислотными свойствами их поверхности. Описано, что группировки Zr–ОН и P–ОН в составе катализаторов являются сильными и слабыми кислотными центрами Бренстеда, соответственно; кислотные центры Льюиса представлены катионами Zr^{4+} .

Помимо конверсии спиртов, фосфаты каркасного строения применены для каталитического окисления и изомеризации углеводов.

В [39] исследованы фосфаты структурных типов NZP ($\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) и SW ($\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) в качестве подложек для катализатора в реакции парциального окисления метана в синтез-газ. Парциальное окисление метана предполагает использование высоких температур, поэтому ключевым фактором при выборе подложки катализатора является ее термическая устойчивость. Катализаторами процесса при этом выступали LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rt}_x\text{O}_y$, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_y$ и $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_y$. Показано, что сильное взаимодействие никелата лантана и фосфатной матрицы подавляет образование центров Ni° , необходимых для парциального окисления метана, поэтому предпочтительным для катализа является слабое химическое взаимодействие катализатора с подложкой. Наиболее высокая производительность и селективность по CO была достигнута на подложках $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Каталитические свойства цирконийсодержащего фосфата со структурой NZP $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ исследованы в реакции окисления пропилена [40]. Основным продуктом реакции был акролеин, выход которого находился в

строгой зависимости от уменьшения количества ионов Ag^+ «in situ» в ходе окисления. Максимальный выход целевого продукта достигался с помощью выбора оптимального соотношения количеств кислорода и пропилена $[\text{O}_2]/[\text{C}_3\text{H}_6]$, которое позволяло синхронно фиксировать параметры, приводящие к колебаниям активности и температуры [41].

Катализатор структурного типа NZP состава $\text{NbTi}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{P}_{30}\text{O}_{12}$ исследован в реакции окисления *n*-бутана в окислительной атмосфере [42]. Выявлено, что в указанных условиях *n*-бутан окислялся до малеинового ангидрида (побочные продукты – оксиды углерода (II) и (IV)). Выход целевого продукта увеличивался с ростом конверсии *n*-бутана, но селективность процесса при этом уменьшалась. Максимальный выход малеинового ангидрида (30.6%) достигнут при температуре $T = 773$ К (степень конверсии *n*-бутана составила 57.8%).

В работе [43] изучена изомеризация пентана и гексана на катализаторе $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), в том числе допированном платиной. Достигнутый выход изомеров составил 11%, причем активность исследованных образцов коррелировала с количеством центров Льюиса на их поверхности и зависела от структурных особенностей и свойств поверхности [43]. Выявлено, что кислотные центры Бренстеда являются ключевыми для устойчивой активности в реакции изомеризации, в то время как центры Льюиса провоцируют закоксовывание катализатора. Температура процесса на недопированных цирконийфосфатах составляла $T \sim 673$ К, а степень конверсии и селективность были невелики. Аналогичный катализатор, допированный платиной, показал лучшие результаты в изомеризации пентана и гексана относительно недопированных образцов с селективностью 50% по 2,3-диметилбутану [44]. Кроме того, отсутствовало коксование катализатора при температурах до $T = 673$ К.

Авторами в работе [45] был разработан прямой и эффективный способ синтеза тетрагидродипиразоллопиридинов псевдо-шестикомпонентной реакцией гидрата гидразина, этилацетата, различных ароматических

альдегидов и ацетата аммония в присутствии нанокристаллического $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) с выходом целевого продукта 90% за время проведения процесса 40 минут. Для синтеза N-амино-2-пиридонов проведена четырехкомпонентная гетерогенная реакция гидрата гидразина, этилцианоацетата, малонитрила и ароматических альдегидов с использованием в качестве катализаторов $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) (SW) и $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) [46]. Наиболее эффективным катализатором среди них был кадмий-цирконий фосфат (выход продукта 93% за 30 минут). Отдельные представители структурного типа SW также рассмотрены для процессов синтеза бис-триазилидинов [47], пропалгиламина [48] ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$), некоторых кумаринов [49] ($\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$).

Анализ литературных источников показал, что большинство изученных реакций превращений спиртов на фосфатах протекает с образованием различных эфиров, что обусловлено наличием на поверхности катализаторов кислотных центров (Ti^{4+} , Zr^{4+}). Каталитическая активность фосфатов, включающих одновременно d-переходные металлы, которые могут выступать окислительно-восстановительными центрами, и подобные кислотные центры, малоизучена. Окислительно-восстановительные свойства d-переходных металлов обусловлены их способностью к изменению степени окисления. Поэтому с материаловедческой точки зрения удачное сочетание как кислотно-основных, так и окислительно-восстановительных центров на поверхности каркасных фосфатов дает возможность целенаправленно варьировать селективность в отношении разных направлений химических реакций и, таким образом, использовать эти соединения для различных каталитических процессов.

1.4.3 Теплофизические свойства фосфатов со структурой NZP и SW:

тепловое расширение и теплоемкость

Одним из практически важных и широко изучаемых свойств фосфатов каркасного строения является тепловое расширение. На практике величину теплового расширения оценивают с помощью рентгеновской дифракции и дилатометрии. Отличительной особенностью этих методов является то, что рентгеновская дифракция позволяет определять тепловое расширение кристаллической решетки, в то время как результаты дилатометрии относятся к материалу в целом.

Тепловое расширение твердых тел обусловлено ангармоничностью тепловых колебаний атомов, приводящей к увеличению межатомных расстояний при нагреве вещества [50, 51]. По величинам коэффициентов теплового расширения можно сделать вывод о характере межатомного взаимодействия – менее жесткие связи склонны к большему тепловому расширению.

Количественно тепловое расширение твердых тел характеризуется изобарными коэффициентами линейного и объемного теплового расширения: $\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)_p$ и $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$, где L – начальная длина тела вдоль выбранного направления (кристаллографической оси), V – его объем, dL и dV – изменение длины и объема тела в температурном интервале dT .

Термические деформации кристаллов в общем случае описываются тензором 2 ранга вида:

$$\alpha_a = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

Методом терморентгенографии можно определять коэффициенты теплового расширения вдоль главных осей тензора расширения (α_{11} , α_{22} , α_{33}), вдоль кристаллографических осей (α_a , α_b , α_c) или любого другого направления в кристаллической решетке, а также коэффициенты

температурной зависимости угловых параметров ($\alpha_a, \alpha_\beta, \alpha_\gamma$), объемный (α_V) и средний коэффициенты теплового расширения ($\alpha_{av} = \alpha_V/3$).

Большинство соединений со структурой NZP характеризуются тригональной структурой, и их поведение при нагревании описывается двумя коэффициентами линейного теплового расширения (КЛТР) α_c и α_a вдоль соответствующих осей c и a ячейки. Средний коэффициент линейного теплового расширения выражается формулой: $\alpha_{av} = \alpha_V/3 = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$, а анизотропия теплового расширения: $\Delta = |\alpha_a - \alpha_c|$.

Большинство фосфатов со структурой SW имеют моноклинную элементарную ячейку, а их тепловое расширение характеризуется четырьмя параметрами – коэффициентами вдоль главных осей кристаллической решетки ($\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$) и угловым коэффициентом теплового расширения (α_β). Степень анизотропии для моноклинных кристаллов выражается как отношение экстремальных значений коэффициентов теплового расширения: $\Delta = \alpha_{max}/\alpha_{min}$.

Интерес исследователей к фосфатам структурного типа NZP обусловлен низким тепловым расширением многих их представителей в широком интервале температур [52]. Высказано предположение, что общее тепловое расширение зависит главным образом от катионов, расположенных в полостях каркаса [53]. При варьировании ионных радиусов, количества и кристаллографического положения катионов в структуре NZP–фосфатов получены керамики с ультрамалым тепловым расширением. При нагревании их поведение (по расширению) аналогично лучшим из известных малорасширяющихся керамик, таких как циркон, кордиерит, силикатные стекла.

При действии высоких температур октаэдро–тетраэдрический NZP–каркас претерпевает ряд искажений (скручиваний), в результате которых изменяются кристаллографические параметры элементарной ячейки [54]. Например, для родоначальника семейства NZP $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [55] тепловое расширение слабых связей $\text{Na}(\text{M}(1))\text{–O}$ значительно больше, чем жестких

связей Zr(L)–O и P–O, что в результате при нагревании соединения ведет к расширению ячейки вдоль гексагональной оси *c* и сжатию вдоль оси *a* и высокому значению анизотропии $|\alpha_a - \alpha_c| = 27.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Размерный фактор катиона–компенсатора оказывает влияние на тепловое расширение и эффект «сжатия–расширения» вдоль различных кристаллографических направлений. Так, наличие относительно больших катионов в полостях M1 ведет к уменьшению коэффициентов теплового расширения и анизотропии в целом (серия фосфатов $A\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ (A – Na, K, Rb, Cs; E – Zr, Hf)). Можно сделать вывод, что более деформированный каркас $\{[\text{L}_2(\text{PO}_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$ в результате включения крупного катиона в полости склонен к меньшему расширению (Табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты линейного теплового расширения (КЛТР) соединений структурного типа NZP в интервале температур от комнатной до максимальной температуры измерений $T = (873\text{--}1273) \text{ K}$.

Соединение	α_a	α_c	α_{av}	$ \alpha_a - \alpha_c $	Литература
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	0.49	30.8	10.6	30.3	[59]
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	–5.3	20.8	3.4	26.1	[59]
$\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$	–0.13	6.62	2.12	6.7	[59]
$\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$	2.5	5.7	3.6	3.1	[63]
$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	–0.75	22.5	7.0	23.2	[56]
$\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$	12	12.1	12.0	0.1	[56]
$\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$	21.4	7.6	16.8	13.8	[56]
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	–5.50	22.30	3.8	27.8	[55]
$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$	–5.30	5.41	–1.73	10.7	[55]
$\text{K}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$	–2.14	2.65	–0.54	4.8	[55]
$\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$	–8	13	–1	21	[64]
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	–0.56	0.45	–0.22	1.0	[65]
$\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$	–6.55	21.0	2.63	27.5	[65]
$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$	–1.1	1	–0.4	2.1	[65]
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	6.99	1.31	5.10	5.7	[60]
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	9.88	–0.14	6.54	10.0	[60]
$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	–2.57	7.74	0.87	10.3	[60]
$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	–3.31	9.88	1.09	3.19	[62]

Таблица 1. Окончание.

Соединение	α_a	α_c	α_{av}	$ \alpha_a - \alpha_c $	Литература
$\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	2.24	2.28	2.25	0.04	[60]
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	-3.50	10.20	1.1	13.7	[66]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	5.4	-1.8	3.0	7.2	[66]
$\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$	-3.4	1.2	-1.9	4.6	[53]
$\text{Sr}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$	1.66	1.67	1.66	0.0	[60]
$\text{Na}_3\text{CdZr}(\text{PO}_4)_3$	7.04	13.90	9.3	6.9	[55]
$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	0.7	2.6	1.3	1.9	[63]
$\text{Rb}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	2.9	4.2	3.3	1.3	[63]
$\text{Cs}_{1.3}\text{Pr}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	1.5	-0.5	-0.8	2.0	[65]
$\text{Cs}_{1.3}\text{Sm}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	-0.9	1.3	-0.2	2.1	[65]
$\text{Cs}_{1.3}\text{Gd}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	-0.52	-0.46	-0.5	0.1	[65]
$\text{MgFeTi}(\text{PO}_4)_3$	1.7	13.5	5.6	11.8	[63]
$\text{CaFeTi}(\text{PO}_4)_3$	-1.0	9.7	2.6	10.7	[63]
$\text{SrFeTi}(\text{PO}_4)_3$	1.0	9.7	3.9	8.7	[63]
$\text{BaFeTi}(\text{PO}_4)_3$	11.8	8.1	10.5	3.7	[63]
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	-0.7	1.1	-0.1	1.8	[67]
$\text{Ca}_{0.75}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	-2.52	9.10	1.35	11.62	[62]
$\text{CaFeZr}(\text{PO}_4)_3$	-0.69	8.64	2.42	9.34	[62]
$\text{Ca}_{1.125}\text{Fe}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}(\text{PO}_4)_3$	0.46	8.73	3.22	8.27	[62]
$\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	-1.3	2.6	0.0	3.9	[68]

Результаты исследования теплового расширения двойных фосфатов структурного типа NZP, включающих металлы в степенях окисления +1 и +4, с общей формулой $\text{AE}_2(\text{PO}_4)_3$ (A – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; E – Ti, Ge, Zr, Sn, Hf) [56–59] выявили, что в рядах титан-, цирконий- и гафнийсодержащих фосфатов прослеживается тенденция к уменьшению величин линейных коэффициентов и анизотропии теплового расширения с увеличением ионного радиуса щелочного металла от Li к Cs. Так, фосфаты цезия обнаруживают наименьшие коэффициенты линейного теплового расширения (КЛТР) и анизотропию $|\alpha_a - \alpha_c|$ (Табл. 1). Для мелких катионов в полостях (Li, Na) с ростом температуры существует также возможность

миграции из полностью заполненных полостей **M1** в вакантные **M2**, что ведет к разупорядочению Li^+ (Na^+) в этих позициях и соответственному увеличению α_c . Такое разупорядочение хорошо заметно у фосфата $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [59], обладающего наибольшим коэффициентом $\alpha_c = 30.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ среди изученных фосфатов со структурой NZP.

Тепловое расширение фосфатов вида $\text{M}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ с металлами в степенях окисления +2 ($\text{M} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cd}$) и +4 ($\text{E} - \text{Ti, Zr, Sn, Hf}$) рассмотрено в работах [55, 57, 60]. В ряду $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) увеличение размера катиона в степени окисления +2 ведет к изменению знака линейных коэффициентов теплового расширения. Например, для Са–содержащих фосфатов $\alpha_a < 0$ и $\alpha_c > 0$, в то время как фосфаты стронция и бария характеризуются обратной картиной: $\alpha_a > 0$ и $\alpha_c < 0$. Авторы [55] предполагают, что причиной такого изменения знаков является наличие вакантных позиций типа **M1**. Действительно, октаэдро–тетраэдрический каркас с полностью заполненными полостями **M1** при нагревании, как правило, синхронно сжимается вдоль оси a и расширяется вдоль оси c . Однако в структурах фосфатов $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ половина позиций **M1** не занята катионами, и в этом случае изменение параметров ячеек рассматриваемых соединений оказывается более сложным – возможны и сжатие, и расширение вдоль осей a и c . На основе литературных данных авторами [55] сделан вывод, что в случае Са–содержащих фосфатов незанятые полости **M1** расширяются, в случае фосфатов Sr и Ba – сжимаются, что и определяет знаки КЛТР.

Исследовано тепловое расширение лантансодержащих $\text{R}_{1/3}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} - \text{La, Eu}$; $\text{E} - \text{Ti, Zr}$) и ниобийсодержащих фосфатов $\text{TNb}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{T} - \text{Ti, Zr, Sn, Hf}$) [53, 61]. Обнаружено что фосфаты $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} - \text{La, Eu}$) характеризуются ультрамалым тепловым расширением ($\alpha_{av} = (1-3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) в широком интервале температур $T = (298-1613) \text{ K}$. Фосфат $\text{ZrNb}(\text{PO}_4)_3$, в структуре которого все позиции **M1** и **M2** вакантны,

также обнаруживает ультрамалое тепловое расширение ($\alpha_{av} = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в интервале $T = (273-1273) \text{ K}$.

Изучению теплового расширения тройных фосфатов посвящено ограниченное количество работ (Табл. 1, [55, 60–63]).

Некоторые рассмотренные фосфаты имеют ультрамалое тепловое расширение ($\alpha_{av} \leq 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Такое поведение при нагревании может быть отнесено к уникальным особенностям их структуры, позволяющей сжиматься и расширяться в различных кристаллографических направлениях [70]. Однако при разработке материалов, устойчивых к тепловым шокам, необходимо принимать во внимание и величину анизотропии теплового расширения $|\alpha_a - \alpha_c|$.

Фосфаты со структурой NZP, имеющие ультрамалое или отрицательное тепловое расширение, могут быть разделены на 2 группы. Первая включает соединения, характеризующиеся высокими значениями коэффициентов линейного теплового расширения и анизотропии, однако имеющие небольшой средний коэффициент теплового расширения α_{av} ($\text{NaE}_2(\text{PO}_4)_3$ (E – Ti, Zr, Hf), $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Табл. 1)). Такая картина обусловлена тем, что КЛТР имеют противоположные знаки. Вторая группа объединяет фосфаты с незначительной анизотропией и малым средним коэффициентом теплового расширения $\alpha_{av} \leq 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cs}_{1.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (Ln – Pr, Sm, Gd) (Табл. 1). С материаловедческой точки зрения для создания керамик, резистентных к тепловым шокам, предпочтительнее фосфаты второй группы.

Тепловое расширение фосфатов, кристаллизующихся в структурном типе SW, в литературе практически не изучено, поэтому выявление общих тенденций поведения этих соединений при нагревании, а также зависимости теплового расширения от способа укладки каркасообразующих полиэдров представляется затруднительным.

Устойчивость каркасных фосфатов к воздействию высоких температур и их регулируемое тепловое расширение обуславливают перспективы применения этих веществ. Так, фосфаты со структурой NZP могут использоваться в качестве катализаторов различных процессов органического синтеза; соединения $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Fe_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Co_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ со структурой SW описаны в патенте [70] как красители при создании керамик, где термическая устойчивость красителя является ключевым фактором. Кроме того, NZP-фосфаты рассматриваются как матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [71–79].

Для усовершенствования условий производства и эксплуатации материалов на основе каркасных фосфатов представляется важным знание их термодинамических характеристик. Однако несмотря на большое количество исследований теплового расширения фосфатов со структурой NZP, их термодинамические свойства изучены довольно отрывочно.

В [80] измерена теплоемкость кристаллических фосфатов $NaE_2(PO_4)_3$ ($E - Ti, Hf$) в интервале температур $T = (6-650)$ К. Кривые теплоемкости в указанной области плавно возрастали с ростом температуры (не наблюдалось фазовых переходов или термического разложения этих соединений). Рассчитаны значения термодинамических функций, молярной теплоемкости C_p^0 , энтальпии $[H^0(T) - H^0(0)]$, энтропии $S^0(T)$, функции Гиббса $[G^0(T) - H^0(0)]$. Стандартные энтропии образования $\Delta_f S^0$ при $T = 298.15$ К составили 1174(2) и 1207(2) Дж·К⁻¹·моль⁻¹ для $NaTi_2(PO_4)_3$ и $NaHf_2(PO_4)_3$, соответственно.

Термодинамические свойства двойного фосфата лития–циркония $LiZr_2(PO_4)_3$ исследованы в работе [81]. Интересной особенностью этого образца было одновременное наличие в нем двух фаз – ромбоэдрической модификации с пр. гр. $R\bar{3}c$ (фаза I) и триклинной модификации с пр. гр. $C\bar{1}$ (фаза II). На температурной зависимости теплоемкости в интервале $T = (290-338)$ К наблюдали аномалию, обусловленную переходом

низкотемпературной триклинной модификации в высокотемпературную ромбоэдрическую. В ходе такого перехода происходит перераспределение ионов лития в полостях структуры. Величина энтальпии превращения составила $\Delta_{tr}H^\circ = 0.7673(15)$ кДж·моль⁻¹. Стандартные термодинамические функции двойного фосфата $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ рассчитаны для смеси двух фаз (90 масс. % фазы I и 10 масс. % фазы II) в области температур от $T \rightarrow 0$ К до 290 К, для ромбоэдрической фазы I – в интервале $T = (338\text{--}358)$ К.

В работах [82, 83] приводятся термодинамические данные для соединений с общей формулой $\text{AZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A - \text{Na, K, Rb, Cs, Zr}_{0.25}$) в области $T = (7\text{--}640)$ К. Температурные зависимости теплоемкости не имели аномалий и монотонно возрастали с повышением температуры. Рассчитаны значения термодинамических функций: молярной теплоемкости, энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропии $S^\circ(T)$, функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии образования. Результаты мультифрактальной обработки данных о теплоемкости в низкотемпературной области подтвердили трехмерную топологию структуры фосфатов (полученное значение фрактальной размерности $D = 3$).

Теплоемкость фосфатов общей формулы $\text{Na}_5\text{E}(\text{PO}_4)_3$ ($E - \text{Ti, Zr, Hf}$) измерена в интервале температур $T = (7\text{--}640)$ К [84]. Кривая теплоемкости соединения $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ не имела особенностей во всем изученном интервале температур, в то время как на кривых теплоемкости $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Hf}(\text{PO}_4)_3$ наблюдались фазовые переходы при $T = 406.9$ и $T = 516.5$ К, соответственно. Эти полиморфные переходы объяснены перераспределением ионов Na^+ в полостях структуры и процессами упорядочения–разупорядочения ионов Zr^{4+} (Hf^{4+}) в каркасе [84, 85].

Калориметрическое исследование NZP–соединений $\text{Ca}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур $T = (373\text{--}873)$ К проведено в работе [86], рассчитаны значения $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$. Выявлено, что при начальной температуре измерений

$T = 373$ К энтальпия возрастает в ряду $\text{Ca}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 < \text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 < \text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 < \text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале значений (14.48–26.03) кДж·К⁻¹. Такая разница в поведении фосфатов $\text{Ca}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть обусловлена частичным ковалентным характером связей Hf–O и Ti–O [87]. Рассчитанный объем элементарной ячейки $\text{Ca}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ меньше, чем $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, что подтверждает частичную ковалентность первого. Полученные данные измерений теплоемкости хорошо согласуются с результатами исследования теплового расширения этих фосфатов (малорасширяющиеся материалы [88]). Небольшие величины коэффициентов теплового расширения предполагают высокую теплоемкость, наличие жестких связей и стабильность соединений при воздействии разных факторов.

Соединения $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ структурного типа NZP и $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой SW исследованы в работах [89–93]. Температурная зависимость их теплоемкости измерена в интервалах температур $T = (6–815)$ К ($\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$), $T = (6–665)$ К ($\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$). Показано, что кривые теплоемкости изученных фосфатов плавно возрастают с ростом температуры и не имеют особенностей, что подтверждает отсутствие фазовых переходов в изученных интервалах температур.

Измерена теплоемкость сложного фосфата $\text{CaNi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (NZP) в интервале $T = (7–640)$ К [94]. Кривая его теплоемкости характеризовалась монотонным характером и плавно возрастала с ростом T . Рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного соединения в области $T = (0–640)$ К, стандартная энтропия его образования из простых веществ при $T = 298.15$ К, определена фрактальная размерность ($D = 3$).

Для ряда фосфатов с общей формулой $\text{Na}_3\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R}_2 = \text{Fe}_2, \text{Cr}_2, \text{ZrMg}$) измерена изобарная теплоемкость в интервале температур $T = (10–310)$ К [95]. Кривые теплоемкости соединений $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ в

области низких температур имели аномалии, обусловленные антиферромагнитным упорядочиванием магнитных моментов атомов.

Значения теплоемкости и рассчитанных термодинамических функций образования при $T = 298.15$ К некоторых рассмотренных соединений структурных типов NZP и SW приведены в Табл. 2.

Таблица 2. Значения молярной теплоемкости и термодинамических функций образования кристаллических NZP и SW соединений при $T = 298.15$ К.

Соединение	C_p^0 ,	$-\Delta_f H^0$,	$-\Delta_f S^0$,	$-\Delta_f G^0$,	Литера- тура
	Дж·моль ⁻¹ · К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹ · К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ · К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	
NaZr ₂ (PO ₄) ₃	305.9	5231	1156	4886	[82]
KZr ₂ (PO ₄) ₃	–	5284	–	–	[82]
RbZr ₂ (PO ₄) ₃	–	5303	–	–	[82]
CsZr ₂ (PO ₄) ₃	307.4	5301	1185	4948	[82]
Zr ₃ (PO ₄) ₄	387.0	3597	1535	3139	[82, 83]
NaTi ₂ (PO ₄) ₃	293.2	–	1174	–	[80]
NaHf ₂ (PO ₄) ₃	292.3	–	1207	–	[80]
Na ₅ Ti(PO ₄) ₃	368.9	–	1217	–	[84]
Na ₅ Zr(PO ₄) ₃	388.9	5586	1161	5240	[84, 99]
Na ₅ Hf(PO ₄) ₃	402.4	–	1202	–	[84, 86]
Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	353.2	–	1169	–	[95, 96]
Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	346.6	–	1198	–	[95, 96]
Na ₃ MgZr(PO ₄) ₃	350.8	–	1197	–	[95]
Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	351.4	5830	1128	5494	[97, 98]
Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	365.2	6278	1146	5936	[97, 98]
Mg _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	306.9	–	1153	–	[89]
Ca _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	284.7	–	1163	–	[90]
Sr _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	282.5	–	1158	–	[91]
Ba _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	296.4	–	1156	–	[92]
Ni _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	289.6	–	1139	–	[93]
CaNi _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	290.2	–	1159	–	[94]

Термодинамические свойства фосфатов $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_3\text{ZrMgP}_3\text{O}_{12}$ также изучены в работе [96]. Показано, что величина измеренной теплоемкости состоит из решеточной теплоемкости и энтропийного вклада, причиной которого является беспорядочное распределение ионов Na^+ в полостях каркаса.

Исследование термодинамических свойств и определение стандартных термодинамических функций для смешанных фосфатов со структурой NZP провели У. Уарнс и др. [97, 98] для ряда силикат–фосфатов $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) в интервале температур $T = (1.5–1000)$ К.

Таким образом, среди теплофизических характеристик каркасных фосфатов наиболее подробно в литературе изучено тепловое расширение двойных фосфатов структурного типа NZP. Исследования тройных фосфатов в широких интервалах составов не имеет систематичности. Отсутствие данных по тепловому расширению SW–соединений не позволяет сделать однозначные выводы о взаимосвязи «структура – свойства» каркасных фосфатов, и поэтому его исследование представляется актуальной задачей для целей моделирования новых фосфатных материалов и прогноза областей их применения.

Данные по теплоемкости и термодинамическим характеристикам фосфатов структурных типов NZP и SW в литературе отрывочны и по большей части ограничены сведениями о соединениях, включающих щелочные и щелочноземельные металлы. Работы по калориметрическому исследованию соединений, содержащих в полостях структуры d–переходные металлы, практически отсутствуют [93], однако именно такие фосфаты являются перспективными катализаторами процессов органического синтеза. Знание термодинамических свойств позволит выявить оптимальные условия получения и эксплуатации этих материалов.

1.5 Каркасные фосфаты вида $M_yR_zE_q(PO_4)_3$ (M – металлы в степени окисления +2, R – металлы в степени окисления +3, E – металлы в степени окисления +4)

1.5.1 Каркасные фосфаты вида $M_yR_zE_q(PO_4)_3$

(M – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} ; R – Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ; E – Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+})

Анализ литературных источников показал, что наиболее изученными каркасными фосфатами, включающими металлы в степени окисления +2, являются соединения с общей формулой $M_{0.5}E_2(PO_4)_3$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba; E – Ti, Zr, Hf) (Табл. 3).

Их синтез и исследование в первую очередь связаны с проявляемым ультрамалым тепловым расширением при действии высоких температур (Табл. 1), для большинства рассматриваемых соединений определены и другие теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность).

Основными способами синтеза таких фосфатов являются золь–гель и твердофазный методы, менее распространенным является гидротермальный синтез.

Двойные фосфаты вида $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) синтезированы золь–гель и твердофазным методами [100–102]. По данным порошковой рентгенографии (включая уточнения их структур методом Ритвельда) соединения кристаллизуются в структурном типе NZP (пр. гр. $R\bar{3}$).

Исследования фазообразования и строения [60, 66, 103–105] цирконийсодержащих фосфатов с общей формулой $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M – Mg, Ca, Sr, Cd, Ba), полученных золь–гель и твердофазным методами синтеза, показывают, что их кристаллические структуры обладают схожим трехмерным октаэдро–тетраэдрическим каркасом. Отмечено, что соединения, включающие катионы относительно больших размеров (кадмий, кальций, стронций, барий), имеют ромбоэдрическую укладку каркасообразующих полиэдров структурного типа NZP (пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$); фосфат, включающий ионы Mg^{2+} небольшого радиуса образует моноклинную фазу (структурный тип SW, пр. гр. $P2_1/n$). Важными

особенностями этих соединений являются их высокая термическая стабильность (до $T = (1473-1673)$ К) и малое тепловое расширение ($\alpha_{av} = (2.0-3.0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $T = (298-773)$ К).

Таблица 3. Структурные типы каркасных фосфатов вида $M_yR_zE_q(\text{PO}_4)_3$ ($M - \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $R - \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$, $E - \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$).

Соединение	В	Стр. тип	Пр. гр.	Литература
$M_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	Mg, Ca, Sr, Ba	NZP	$R\bar{3}$	[100]
	Ca	NZP	$R\bar{3}$	[101, 102]
	Ca, Sr	NZP	$R\bar{3}$	[60]
$M_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	Mg	SW	$P2_1/n$	[103]
	Ca, Sr	NZP	$R\bar{3}c, R\bar{3}$	[60, 66, 103-104]
	Cd	NZP	$R\bar{3}$	[105]
	Ba	NZP	$R\bar{3}$	[66, 103-104]
$M_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$	Mg	SW	$P2_1/n$	[106]
	Ca, Sr	NZP	$R\bar{3}c, R\bar{3}, R32$	[60, 106]
	Ba	NZP	$R\bar{3}c$	[106]
$E_{0.25}E_2(\text{PO}_4)_3$	Zr	NZP	$R\bar{3}c$	[107-110]
	Hf	NZP	$R\bar{3}c$	[110]
$M_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	Ca ($0 \leq x \leq 0.2$)	NZP	$R\bar{3}$	[14]
	Sr ($0 \leq x \leq 0.2$)			
$\text{MCrTi}(\text{PO}_4)_3$	Mg, Ca, Sr, Ba	NZP	$R\bar{3}c$	[111]
$\text{MCrZr}(\text{PO}_4)_3$	Mg, Ca, Sr, Ba	NZP	$R\bar{3}c$	[111]
$\text{MFeZr}(\text{PO}_4)_3$	Mg, Ca, Sr, Ba	NZP	$R\bar{3}c$	[111]
$M_{0.5(1+x)}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	Mg ($0 \leq x \leq 1.5$)	NZP	$R\bar{3}c$	[22]
	Ca ($0 \leq x \leq 1.0$)		$R\bar{3}, R\bar{3}c$	
	Sr ($0 \leq x \leq 1.0$)		$R\bar{3}, R\bar{3}c$	
	Ba ($0 \leq x \leq 1.0$)		$R\bar{3}c$	
$M_{0.5(1+x)}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	Cd ($0 \leq x \leq 1.5$)	NZP	$R\bar{3}c$	[113]
	Ca ($0 \leq x \leq 1.0$)			
	Sr ($0 \leq x \leq 1.0$)			

Фосфаты $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Cd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезированы золь–гель способом, и с помощью метода Ритвельда проведено уточнение их кристаллической структуры (NЗР, пр. гр. $R\bar{3}$) [105]. При изучении теплового расширения фосфатов выявлена его существенная анизотропия, однако в целом материалы относятся к классу малорасширяющихся веществ ($\alpha_{av} = 0.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Для двойных гафнийсодержащих фосфатов $\text{M}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ (М – Mg, Ca, Sr, Ba) наблюдается аналогичная цирконийсодержащим соединениям зависимость строения от размера катиона–компенсатора, занимающего полости структуры: $\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуется в структурном типе SW, фосфаты с щелочноземельными металлами большого радиуса имеют структуру NЗР (пр. гр. $R\bar{3}c$, $R\bar{3}$, $R32$) [60, 106].

Образцы вида $\text{E}_{0.25}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$ (E – Zr, Hf) характеризуются ромбоэдрической ячейкой структурного типа NЗР (пр. гр. $R\bar{3}c$) [107–110].

Твердые растворы вида $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (М – Ca, Sr) в интервале составов $0 \leq x \leq 0.2$ кристаллизуются в структурном типе NЗР (пр. гр. $R\bar{3}$) [14]. Авторами отмечено, что не удалось получить магний– и барийсодержащие твердые растворы из–за низкого предела термической стабильности (Mg) и стерических затруднений при внедрении катионов больших размеров в структуру (Ba).

Изучено фазообразование тройных фосфатов $\text{MCrTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{MFeZr}(\text{PO}_4)_3$, $\text{MCrZr}(\text{PO}_4)_3$ (М – Mg, Ca, Sr, Ba) [111, 112]. Индицирование рентгенограмм подтвердило для них реализацию структурного типа NЗР (пр. гр. $R\bar{3}c$). В [22] показано, что твердый раствор $\text{Ca}_{0.5(1+x)}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) является перспективным катализатором получения диметилового эфира из метанола.

В [113] исследовано фазообразование рядов хромсодержащих твердых растворов $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (М – Cd, Ca, Sr) и выявлены пределы реализации в них структурного типа NЗР: $0 \leq x \leq 1.0$ (М – Ca, Sr), $0 \leq x \leq 1.5$ (М – Cd).

1.5.2 Каркасные фосфаты вида $M_yR_zE_q(PO_4)_3$

($M - Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$; $R - Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$; $E - Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}$)

Двойной фосфат $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ получен твердофазным методом при $T = 1273$ К [114]. Согласно результатам рентгенографического исследования и уточнения структуры методом Ритвельда [102, 114–117], фосфат $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ кристаллизуется в NZP–типе (пр. гр. $R\bar{3}$) (Табл. 4). Исследования обратной магнитной восприимчивости образца [115] выявили его парамагнитное поведение с отсутствием магнитного взаимодействия между ионами $Mn^{2+} - Mn^{2+}$.

Таблица 4. Структурные типы каркасных фосфатов вида $M_yR_zE_q(PO_4)_3$ ($M - Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$; $R - Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$; $E - Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}$).

Соединение	M	Стр. тип	Пр. гр.	Литература
$Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	Mn	NZP	$R\bar{3}$	[102, 114–117]
	Co	NZP	$R\bar{3}c$	[117]
	Cu	NZP	$R\bar{3}$	[119, 120]
		NZP	Cc, C_2/c	
	Fe	NZP	$R32$	[121, 122]
$M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	Mn	NZP	$R\bar{3}$	[123, 124]
		SW	$P2_1/n$	
	Co, Ni	SW	$P2_1/n$	[123, 125]
		NZP	$R\bar{3}c$	
	Cu	SW	$P2_1/n$	[123, 126]
$M_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$	Cu	SW	$P2_1/n$	[106]
		SW	$P2_1/n$	[106]
$MCrTi(PO_4)_3$	Mn, Co, Ni, Zn	NZP	$R\bar{3}c$	[111]
$MTiZr(PO_4)_3$	Cu	NZP	–	[127]
$M_{0.5(1+x)}Cr_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	Mn ($0 \leq x \leq 1.5$)	NZP	$R\bar{3}, R\bar{3}c$	[22]
	Ni ($0 \leq x \leq 1.5$)		$R\bar{3}c$	
$M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$	Cu ($0 \leq x \leq 1.0$)	SW	$P2_1/n$	[24]

Рентгенографическое исследование двойного фосфата кобальта–титана, проведенное в [118], охарактеризовало его как соединение со структурой

NZP, но не позволило однозначно установить его пространственную группу ($R\bar{3}$ или $R32$). Более позднее исследование этого соединения по монокристалльным данным выявило его кристаллизацию в пр. гр. $R\bar{3}c$ [117].

Фосфат $Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ получен окислением $CuTi_2(PO_4)_3$ при $T = 773$ К [119, 120]. Соединение имеет структуру NZP и может кристаллизоваться в двух модификациях – низкотемпературной с моноклинной элементарной ячейкой (пр. гр. $C2/c$) и высокотемпературной с гексагональной ячейкой (пр. гр. $R\bar{3}$). Авторами [119] обнаружен обратимый полиморфный переход между ними при $T = 823$ К.

Для синтеза двойного фосфата железа–титана $Fe_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ [121] применяли 2 метода: твердофазный синтез с финальной температурой отжига $T = 1173$ К и реакцию ионного обмена при той же температуре по следующему уравнению:



Структура $Fe_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ также уточнена по данным порошковой рентгенографии (структурный тип NZP, пр. гр. $R\bar{3}$) в [121]. Более поздняя работа [122] по изучению особенностей распределения катионов в структуре с помощью рентгенографии монокристалла позволила более точно установить пространственную группу ($R32$), которая для этого соединения является результатом образования сверхструктуры.

В работе [123] двойные фосфаты циркония и d–переходных металлов в степени окисления +2 с общей формулой $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) синтезированы золь–гель методом в интервале температур $T = (873–973)$ К. Показано, что изученные соединения кристаллизуются в структурном типе вольфрамата скандия (пр. гр. $P2_1/n$) [123].

Двойной фосфат марганца–циркония получен методом Печини при финальной температуре отжига $T = 650$ К [124]. По результатам исследований установлено, что соединение $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ имеет 2 модификации: низкотемпературную (структурный тип SW, пр. гр. $P2_1/n$) и

высокотемпературную (структурный тип NZP, пр. гр. $R\bar{3}$) с температурой фазового перехода $T = 1173$ К [124].

Фосфат $\text{Cu}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ получен золь–гель методом при $T = 1023$ К, соединение кристаллизуется в структурном типе вольфрамата скандия (SW, пр. гр. $P2_1/n$) [106].

Отдельные тройные фосфаты титана–хрома и титана–циркония с d–переходными металлами (Табл. 4) синтезированы твердофазным методом при различных температурах. Их структура расшифрована в структурном типе NZP (пр. гр. $R\bar{3}, R\bar{3}c$) [22, 111, 127]. Твердый раствор $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) получен с помощью золь–гель метода при $T = 973$ К [24]. Фосфаты имеют моноклинную модификацию структурного типа вольфрамата скандия (SW, пр. гр. $P2_1/n$). Причиной понижения симметрии элементарной ячейки с ромбической на моноклинную может являться ян–теллеровское искажение структуры, характерное для многих соединений меди.

Таким образом, анализ литературных источников (Табл. 3 и 4) показывает разнообразие возможных и синтезированных составов двойных каркасных фосфатов общей формулы $\text{M}_{0.5}\text{E}_2(\text{PO}_4)_3$. Что касается сложных фосфатов, содержащих металлы в степени окисления +2 совместно с катионами R^{3+} и E^{4+} , то систематические исследования проведены только для рядов с $\text{R} = \text{Cr}$, причем большинство изученных в широком интервале составов тройных систем относится к фосфатам, включающим щелочноземельные металлы. По фосфатам с $\text{R} = \text{Al}, \text{Fe}$, а также по твердым растворам, включающим d–переходные металлы в степени окисления +2 (представляющим интерес для каталитических исследований), имеются лишь отрывочные данные. Отсутствие системного подхода в изучении тройных фосфатов $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{R}_xE_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ в широком интервале значений x затрудняет выявление и обобщение зависимостей свойств от структуры соединений и их состава, ограничивает возможности практического применения этих веществ

(использование в качестве катализаторов, создание терморезистентных керамик и др.).

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

В работе с использованием золь–гель метода (в том числе его разновидности – метода Печини) синтезированы двойные и тройные фосфаты вида $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$; $R - Al^{3+}, Fe^{3+}$; $E - Ti^{4+}, Zr^{4+}$; $0 \leq x \leq 2.0$). Образцы охарактеризованы методами рентгенографии (в том числе высокотемпературной), инфракрасной (ИК) и мёссбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии и электронного микронзондового анализа. Исследована каталитическая активность синтезированных фосфатов в реакциях риформинга метанола и этанола. Изучена теплоемкость и термодинамические характеристики представителей фосфатов.

2.2 Реактивы и методы синтеза

2.2.1 Реактивы

Для синтеза фосфатов использованы следующие реактивы (Табл. 5).

Таблица 5. Список использованных реактивов.

Реактив	Квалификация (содержание основного химического вещества, %)
CuO	ЧДА (99%)
ZnO	ЧДА (99%)
Al ₂ O ₃	ХЧ (99.9%)
Fe ₂ O ₃	ОСЧ (более 99.9%)
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ЧДА (99%)
CoCl ₂ ·6H ₂ O	ЧДА (99%)
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Ч (более 98%)
TiCl ₃ (раствор 15%)	Ч (более 98%)
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	ХЧ (99.9%)
HCl (раствор 98%)	ХЧ (99.9%)
HNO ₃ (раствор 65%)	ХЧ (99.9%)
H ₃ PO ₄ (раствор 65%)	ЧДА (99%)

Таблица 5. Окончание.

Реактив	Квалификация (содержание основного химического вещества, %)
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	ХЧ (99.9%)
Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	ХЧ (99.9%)
Этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	ЧДА (99%)

Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе целям. Отсутствие примесей и посторонних фаз в использованных твердых реагентах подтверждалось методом рентгенографии.

При приготовлении растворов марганца, кобальта, никеля из солей металлов в степенях окисления +2 и +3 навески ацетатов металлов, хлорида кобальта (II) растворяли в необходимом количестве дистиллированной воды в мерной колбе. CuO , Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 растворяли в необходимом количестве соляной кислоты и доводили до объема мерной колбы дистиллированной водой.

Для синтеза титансодержащих фосфатов 15%-ный раствор TiCl_3 окисляли концентрированными растворами HCl и HNO_3 на воздухе для получения раствора оксихлорида титана (+4) TiOCl_2 . Для синтеза цирконийсодержащих фосфатов раствор оксихлорида циркония готовили растворением навески $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в подкисленной HCl (для предотвращения гидролиза) дистиллированной воде. Концентрации полученных растворов титана (IV) и циркония (IV) уточнялись гравиметрическим методом [128] с их переводом в стабильную оксидную форму.

Раствор дигидрофосфата аммония с концентрацией 1 М получен растворением навески реактива в дистиллированной воде. Раствор фосфорной кислоты с концентрацией 1 М готовили из концентрированной фосфорной кислоты (65%).

2.2.2 Методы синтеза

Для синтеза фосфатов использовались классический золь–гель метод и его разновидность – метод Печини с применением органических реагентов.

Схема синтеза золь–гель методом (без применения органических реагентов) включала следующие этапы:



К стехиометрической смеси водных растворов солей металлов медленно при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты или дигидрофосфата аммония, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Выпавший осадок сушили при $T = 363 \text{ K}$, затем диспергировали в ступке и подвергали ступенчатому отжигу при температурах $T = (923-1223) \text{ K}$. Отжиг чередовали с диспергированием после каждой стадии.

Схема синтеза методом Печини:



К стехиометрической смеси растворов солей металлов добавляли рассчитанное количество лимонной кислоты и растворяли ее при нагревании. Затем медленно при перемешивании к полученному металл-цитратному комплексу одновременно добавляли этиленгликоль и дигидрофосфат аммония или фосфорную кислоту до получения гомогенного геля. Полученный гель поэтапно высушивали при $T = 363, 403, 523 \text{ K}$ до полного удаления воды и этиленгликоля. Осадок подвергали последовательному диспергированию, отжигу при $T = (873-1023) \text{ K}$ и контролю РФА.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Рентгенография

Рентгенографический анализ в настоящее время является общеупотребительным для изучения фазового состава кристаллических веществ. Это метод исследования кристаллических фаз, основанный на дифракции рентгеновских лучей от систем атомных плоскостей кристалла.

Взаимодействие проходящих лучей с образцом приводит к наблюдению дифракционных максимумов при соблюдении условия Вульфа–Брэгга: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, где n – порядок отражения, d – межплоскостное расстояние данной системы плоскостей, θ – угол падения лучей. Серии плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием d отражают лучи под одинаковыми углами по отношению к исходному потоку, а сканирование образца во всем диапазоне углов 2θ позволяет найти все возможные направления дифракции в решетке, обусловленные расположением атомных плоскостей поликристаллического образца. Каждая атомная плотность характеризуется индексами Миллера hkl , и их набор на рентгенограмме позволяет рассчитать параметры элементарной ячейки соединений.

Рентгенограммы синтезированных фосфатов записывали на дифрактометре Shimadzu в $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованном излучении ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = (10\text{--}60)$ град. со скоростью сканирования 1 град./мин. Для исследования теплового расширения рентгенограммы соединений получали на том же приборе с использованием тепловой приставки Anton Paar в интервале температур $T = (298\text{--}473)$ К, а для некоторых образцов – в интервале $T = (298\text{--}1073)$ К со скоростью 0.5 град./мин. На основании структурного подобия изученных соединений с известными из литературы и приведенными в базе ICSD, а также с использованием метода аналитического индицирования по рентгенограммам определены индексы hkl и рассчитаны параметры элементарных ячеек.

Для уточнения структурных особенностей и распределения ионов в кристаллографических позициях применяли метод Ритвельда (метод полнопрофильного анализа) [129] с использованием программного обеспечения RIETAN-97 [130]. В его основе лежит использование интенсивности (I_i) или количества импульсов в каждой точке дифракционной картины (2θ) в качестве независимого измерения вместо интегральной интенсивности рефлекса. По заданным модели структуры и форме профилей

дифракционных линий производится расчет рентгенограммы порошка с учетом асимметрии этих линий и фонового рассеивания рентгеновского излучения.

В ходе уточнения кристаллической структуры идет поиск минимума функции $S = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P}$ методом наименьших квадратов. Обозначения параметров, входящих в формулу, даны ниже.

Уровень соответствия экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм оценивается с помощью факторов расходимости (R -факторов). Наиболее информативными являются профильный R_p - и весовой профильный R_{wp} -факторы:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}, \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{где}$$

y_{io} – экспериментальная интенсивность в i -той точке,

y_{ic} – рассчитанная интенсивность в i -той точке,

w_i – весовой фактор в i -той точке, равный $w_i = \frac{1}{Z \cdot t}$,

Z – число импульсов в секунду,

t – время выдержки в i -той точке,

N – число точек на рентгенограмме,

P – число уточняемых параметров.

Рентгенограммы для уточнения структур записывали в диапазоне углов $2\theta = (10-110)$ град. при времени выдержки в точке 12 с. Для описания формы пиков рентгенограмм использовали функцию псевдо-Войта, являющуюся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца.

2.3.2 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия основана на исследовании колебательных переходов в молекулах.

Молекула обладает n возможными собственными (не зависящими от других колебаний), или нормальными колебаниями, и для линейной

молекулы можно наблюдать $n = (3N - 5)$ колебательных степеней свободы, а для нелинейной: $n = (3N - 6)$, где N – число атомов в атомной группировке.

При прохождении ИК–излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными частотами атомов (ионов). Число возможных полос поглощения в колебательном спектре определяется числом нормальных колебаний, правилами отбора и позиционной симметрией атомной группировки в кристалле.

По полосам поглощения (их положению и интенсивности) устанавливается наличие в соединении определенных атомных групп и их расположение в молекуле. Появление тех или иных полос обусловлено массой частиц, длиной и силовой постоянной k связей между атомами, поэтому спектры являются характеристическими для определенных атомных группировок.

ИК–спектры синтезированных соединений записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR–8400 с приставкой ATR в диапазоне волновых чисел $\bar{\nu} = (1400–400) \text{ см}^{-1}$. Образцы для съемок представляли собой смеси фосфатов с KBr, спрессованные в полупрозрачные таблетки.

2.3.3 Электронная микроскопия и электронный микронзондовый анализ

Для исследования морфологии поверхности образцов применяли сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM–7600F с термополовой электронной пушкой (катод Шоттки) с диапазоном увеличения от $\times 25$ до $\times 1 \cdot 10^6$.

Для контроля химического состава и однородности образцов применяли электронный микронзондовый анализ. В этом методе используется регистрация и анализ рентгеновского излучения, возникающего при облучении образца пучком электронов.

Существует два метода анализа спектров рентгеновского излучения: спектрометрия с дисперсией по длине волны и энергии. В основе обоих

методов лежит зависимость энергии характеристического излучения от атомного номера элемента (закон Мозли).

Количественный анализ основан на сравнении интенсивности характеристического излучения содержащегося в образце элемента с интенсивностью излучения того же элемента в стандарте. При этом используются различные поправки, учитывающие эффективность выхода, условия регистрации, абсорбцию рентгеновского излучения и рентгеновскую флуоресценцию.

Электронный микронзондовый анализ проводили на том же приборе, оснащённом энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором. Точность определения элементного состава образцов составляла 0.5–2.0 мол. %.

2.3.4 Мёссбауэровская спектроскопия

Для подтверждения степени окисления ионов железа, исследования их химического окружения и распределения по позициям структуры использовали метод ядерного гамма-резонанса (мёссбауэровская спектроскопия). Он основан на эффекте Мёссбауэра, который заключается в резонансном поглощении без отдачи атомным ядром монохроматического γ -излучения, испускаемого радиоактивным источником. В абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии образец-поглотитель просвечивается гамма-квантами, излучаемыми возбуждёнными ядрами железа-57 (^{57m}Fe). За поглотителем располагается детектор, с помощью которого измеряется коэффициент поглощения γ -квантов образцом. Возбуждённые ядра в источнике создаются при распаде соответствующего радиоактивного изотопа:



Мёссбауэровские спектры фосфатов получены при $T = 300$ К на спектрометре электродинамического типа с многоканальным импульсным анализатором. В качестве источника γ -излучения использовали ^{57}Co ,

внедренный в родиевую матрицу. Пересчет шкалы каналов в шкалу абсолютных скоростей проводили по калибровочным спектрам эталонного поглотителя – нитропрусида натрия. Химические сдвиги приведены относительно ^{57}Fe в металлическом $\alpha\text{-Fe}$.

2.3.5 Исследование каталитических свойств

Каталитические свойства фосфатов в превращениях метанола изучали в проточном реакторе в токе аргона при атмосферном давлении в диапазоне температур $T = (473\text{--}723)$ К. Навеску образца массой 0.3 г смешивали с кварцем (средний диаметр частиц 0.5 мм). Насыщенный пар спирта из термостатированного барботера подавали в реактор в потоке газа-носителя (аргона) с общей скоростью $1.2 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$. Продукты реакций анализировали на хроматографах ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности, колонки с Порапаком-Т и активированным углем) и Chrom-4 (детектор по теплопроводности, колонка СаА ЦЕОСОРБ). Рассчитанные значения израсходованного количества спирта и полученных продуктов во всех каталитических экспериментах соответствовали материальному балансу в пределах погрешности измерений (3%).

Изучение каталитических свойств соединений в реакциях риформинга этанола проводили на установке проточного типа с последующим газохроматографическим анализом продуктов в интервале температур $T = (553\text{--}673)$ К. Газ-носитель (гелий) со скоростью $1.2\text{--}1.5 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ поступал в барботеры с этанолом, термостатированные при $T = 296$ К, а затем в проточный реактор (наличие двух барботеров предотвращало пересыщение паров спирта в потоке газа-носителя). Затем пары спирта в потоке гелия подавали из барботера в стеклянный реактор с порошком катализатора, который тонким слоем был распределен на широкопористом фильтре для исключения диффузионных ограничений. Реактор представлял собой U-образную трубку, в ее стенки встроена ампула с пористой стеклянной пластиной (фильтром Шотта), на которую насыпали навеску катализатора

массой 0.3 г. Продукты реакции анализировались на газовом хроматографе "Хроматэк–Кристалл 5000", с пламенно–ионизационным детектором (ПЖД) и детектором по теплопроводности (ДТП) с насадочной колонкой, заполненной Порапаком Q.

Перед началом опыта проводилась стандартная термообработка образца в токе гелия при $T = 673$ К в течение 40 мин, и затем проводился каталитический опыт в температурном интервале $T = (523–673)$ К при условии достижения при каждой температуре стационарной активности. Эксперименты были проведены в два дня в режиме нагрева и охлаждения катализатора для проверки их стабильности и каталитической активности.

Степень конверсии спиртов (W , об.%), селективность катализаторов (S , об.%) в отношении различных продуктов (i), выход продуктов или активность (A , ммоль·ч⁻¹·г⁻¹) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$W = \frac{(\varphi_0 - \varphi_1)}{\varphi_0} \cdot 100,$$

$$S_i = \frac{\varphi_i}{(\varphi_0 - \varphi_1)} \cdot 100,$$

$$A = \frac{F \cdot W \cdot S_i}{m},$$

где φ_0 – начальная концентрация спирта, φ_1 – финальная концентрация спирта, φ_i – концентрация i -того продукта риформинга спиртов, F – скорость подачи метанола или этанола, ммоль·ч⁻¹, m – масса катализатора, г.

Энергия активации (E_a , кДж·моль⁻¹) рассчитывалась из графических линейных зависимостей, построенных в координатах Аррениуса $\ln A - 1/T$ и описанных уравнением вида $y = ax + b$, по формуле: $E_a = a \cdot R$, R – универсальная газовая постоянная, $\ln A$ – логарифм выхода продуктов, T – температура, К.

Изучение удельной поверхности образцов проводилось на приборе Micromeritics ASAP 2020 с помощью метода капиллярной адсорбции азота при $T = 77$ К. Образцы предварительно дегазировали при температуре $T = 623$ К в течение 1 ч. Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу BET

(Brunauer–Emmett–Teller), распределение пор по размерам рассчитывали по методу ВЈН (Barret–Joyner–Halenda).

2.3.6 Исследование термодинамических свойств

Для измерения теплоёмкости веществ в конденсированном состоянии в диапазонах температур $T = (6.65–345.40)$ К ($\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$) и $T = (7.79–348.88)$ К ($\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$) применяли теплофизическую установку БКТ–3 (АОЗТ "Термис"). Установка работает как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Калориметрическое устройство погружается в сосуд с жидким гелием для измерения теплоёмкости веществ в области от $T = 6.65$ К, либо в сосуд с жидким азотом – для измерения от температур $T = \sim 80$ К. Калибровку калориметра проводили путём измерения теплоёмкости калориметрической системы с пустой ампулой (C_k). Для проверки надёжности работы калориметрической установки измерена теплоёмкость эталонного образца меди марки "ОСЧ 11–4". Расширенная относительная погрешность определения теплоёмкости составляет 0.5–2.0%.

Для измерения теплоёмкости веществ в температурном интервале $T = (350–650)$ К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH–Gerätebau GmbH, Германия).

Поверку надёжности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по определению термодинамических характеристик плавления олова, индия, цинка, висмута, ртути, хлорида цезия, нитрата калия и бифенила. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений имеют погрешность определения температуры ± 0.5 К. При измерении теплоёмкости образец выдерживался при постоянной температуре ($T = 293$ К) в течение 30 минут в атмосфере аргона, скорость потока которого составляла 25 мл·мин⁻¹. Затем проводилось нагревание ампулы с веществом до $T = (325–650)$ К со скоростью 1 К·мин⁻¹. Измерения завершались последующим охлаждением

системы до комнатной температуры. В аналогичном режиме проводились измерения базовой линии и стандартного образца (корунда).

Сравнение результатов измерения C_p^0 корунда с соответствующими литературными данными позволяет сделать заключение о погрешности измерения, составляющей около $\pm 2\%$.

ГЛАВА 3. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ В СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ +2, +3 И +4

3.1 Синтез и исследование $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

Фосфаты общей формулы $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2.0$) синтезированы методом Печини в интервале температур $T = (873–1073)$ К. В основе метода лежат реакции образования лимонной кислотой хелатных комплексов с катионами металлов и последующей этерификации при взаимодействии лимонной кислоты и этиленгликоля. Образование цитратных комплексов металлов нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, что способствует более полному смешению и позволяет избежать разделения компонентов на последующих стадиях синтеза. При нагревании выше $T = 473$ К молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию поликонденсации, которая приводит к образованию полимерного геля с включенными в него молекулами цитратов. В результате использование метода Печини позволяет снизить финальную температуру синтеза, что является критически важным для термически нестойких образцов.

Необходимо отметить, что золь–гель способ синтеза оказался неэффективен при получении фосфатов данного ряда, так как финальные температуры отжига находились за пределами термической стабильности целевых NZP–фаз, и полученные этим методом образцы содержали примеси простых фосфатов и пиррофосфатов металлов.

При синтезе методом Печини однофазные продукты в ряду $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ получены при $0 \leq x \leq 0.4$. Температура их синтеза составила $T = 873$ К. Образцы не претерпевают фазовых и химических превращений при действии температуры до $T = 1223$ К. Рентгенограммы всех однофазных образцов (Рис. 4) подобны по положению и интенсивности рефлексов отражения и указывают на их принадлежность к структурному типу NZP (пр. гр. $R\bar{3}$, $R\bar{3}c$). В ряду фосфатов прослеживается плавное

смещение дифракционных максимумов (и соответственно, изменение межплоскостных расстояний) при постепенном изменении их относительных

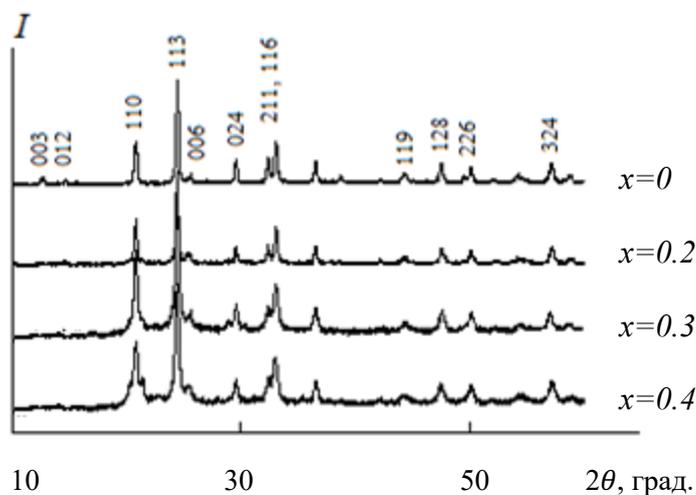


Рис. 4. Рентгенограммы фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

интенсивностей с ростом x во всем интервале однофазных составов, что свидетельствует об образовании в изученной системе ограниченного твердого раствора. Образцы с $x > 0.4$ были неоднородными и содержали примеси TiP_2O_7 , TiO_2 , $Mn_3(PO_4)_3$.

Твердые растворы в рядах $Co_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ и $Zn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ получены в области составов $0 \leq x \leq 0.3$, а в системах $Cu_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ и $Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ – при $0 \leq x \leq 0.2$. Рентгенограммы образцов свидетельствуют об их кристаллизации в структурном типе NZP (Рис. 1 Приложения 1).

Твердые растворы в рядах $Co_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ и

Температуры синтеза фосфатов и верхних пределов термической стабильности (обозначены в скобках) составили: $T = 923$ (953) К для фосфатов никеля, $T = 873$ (1023) К для фосфатов кобальта и меди, $T = 1073$ (1173) К для цинксодержащих фосфатов.

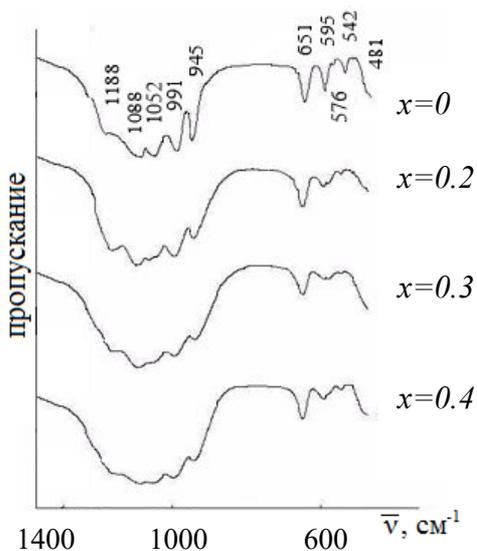


Рис. 5. ИК-спектры фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

Результаты ИК-спектроскопических исследований образцов свидетельствуют об их принадлежности к классу ортофосфатов и отсутствию рентгеноаморфных примесей (Рис. 5 и Рис. 2 Приложения 1). Титансодержащие фосфаты, включающие в свой состав металлы в степени окисления +2, могут кристаллизоваться в пр. гр. $R\bar{3}$ или

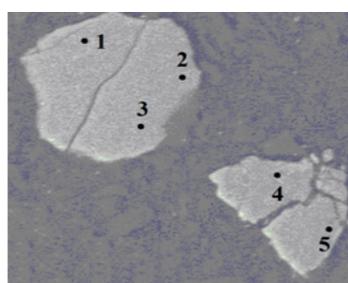
$R\bar{3}c$. Фактор–групповой анализ позволяет выявить возможное число полос колебаний в этих пространственных группах.

Изолированный ион PO_4^{3-} с симметрией правильного тетраэдра T_d имеет 9 нормальных колебаний: полносимметричное валентное колебание A_1 (ν_1), дважды вырожденное деформационное колебание E (ν_2) и два трижды вырожденных асимметричных колебания F_2 (валентное ν_3 и деформационное ν_4). Из них в ИК области активны только колебания ν_3 и ν_4 .

В кристаллической структуре ортофосфатов структурного типа NZP с пр. гр. $R\bar{3}$ позиционная симметрия фосфатных тетраэдров понижается. Это приводит к снятию вырождения и запрета на проявление отдельных колебаний. Правилами отбора в ИК–спектрах этих фаз разрешено по шесть полос валентных ν_3 и деформационных асимметричных ν_4 (из которых на практике часто реализуется лишь характерный триплет полос) колебаний, две полосы валентных ν_1 и четыре деформационных ν_2 симметричных колебаний. Для фосфатов, кристаллизующихся в пр. гр. $R\bar{3}c$, число разрешенных полос колебаний меньше: одна ν_1 , две ν_2 и по пять полос ν_3 и ν_4 колебаний.

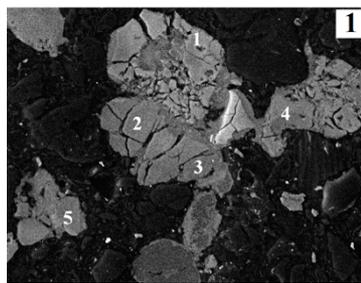
Для изученных фосфатов (Рис. 5) полосы поглощения в области 1200–1000 cm^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям ν_3 . К валентным симметричным колебаниям ν_1 относятся полосы при 1000–900 cm^{-1} . Деформационные асимметричные колебания ν_4 проявляются в области 670–500 cm^{-1} . Симметричным деформационным колебаниям соответствуют полосы поглощения при 490–400 cm^{-1} . Общий вид ИК–спектров фосфатов с $x = 0$ типичен для соединений кристаллизующихся в пр. гр. $R\bar{3}$, тогда как спектральная картина фосфатов с $x = 0.2, 0.3, 0.4$ характерна для пр. гр. $R\bar{3}c$. Искажение формы PO_4 –тетраэдра наиболее четко проявляется в области деформационных колебаний: их разрешение лучше, чем для валентных колебаний, вследствие меньшей ширины полос. В целом в ряду твердых растворов можно видеть плавное изменение спектральной картины при постепенном изменении состава фаз.

Химический состав синтезированных фосфатов подтвержден с помощью электронной микроскопии и микрозондового анализа (Рис. 6 и 7, Табл. 6).

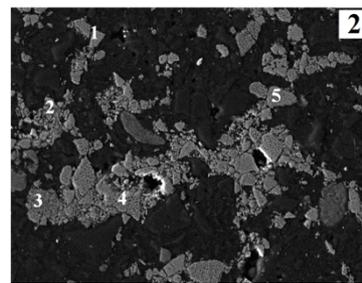


10 мкм

Рис. 6. Микрофотография $\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$.



50 мкм



50 мкм

Рис. 7. Микрофотографии образцов $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (2).

Таблица 6. Результаты микрозондового анализа для фосфатов $\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$.

М	Экспериментальные данные*					Средний состав
	№ точки	М	Al	Ti	P	
Mn	1	0.67	0.39	1.60	3.04	$\text{Mn}_{0.68(1)}\text{Al}_{0.39(1)}\text{Ti}_{1.62(3)}\text{P}_{3.03(4)}\text{O}_{12}$
	2	0.68	0.38	1.59	3.05	
	3	0.69	0.39	1.65	3.02	
	4	0.67	0.40	1.64	2.99	
	5	0.67	0.39	1.61	3.03	
Ni	1	0.55	—	1.96	2.96	$\text{Ni}_{0.56(1)}\text{Ti}_{1.99(4)}\text{P}_{2.94(5)}\text{O}_{12}$
	2	0.56	—	2.02	2.99	
	3	0.55	—	1.99	2.90	
	4	0.57	—	1.98	2.92	
	5	0.57	—	2.01	2.95	
Zn	1	0.47	—	2.01	3.02	$\text{Zn}_{0.48(1)}\text{Ti}_{2.04(3)}\text{P}_{3.06(6)}\text{O}_{12}$
	2	0.49	—	2.05	3.10	
	3	0.48	—	2.06	3.07	
	4	0.49	—	2.02	3.00	
	5	0.47	—	2.07	3.12	

* Представленные результаты рассчитаны на 12 атомов кислорода в формуле.

Результаты показали однородность образцов и соответствие их составов теоретическим.

По рентгенографическим данным рассчитаны параметры элементарных ячеек исследованных рядов фосфатов (Табл. 1 Приложения 1). На Рис. 8.1 приведены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$. Уменьшение высоты ячейки c с ростом x связано с замещением в каркасе структуры катионов Ti^{4+} ($r = 0.61 \text{ \AA}$) на ионы Al^{3+} ($r = 0.54 \text{ \AA}$) меньшего размера. Закономерное увеличение параметра a можно объяснить вхождением дополнительных ионов марганца в полости структуры.

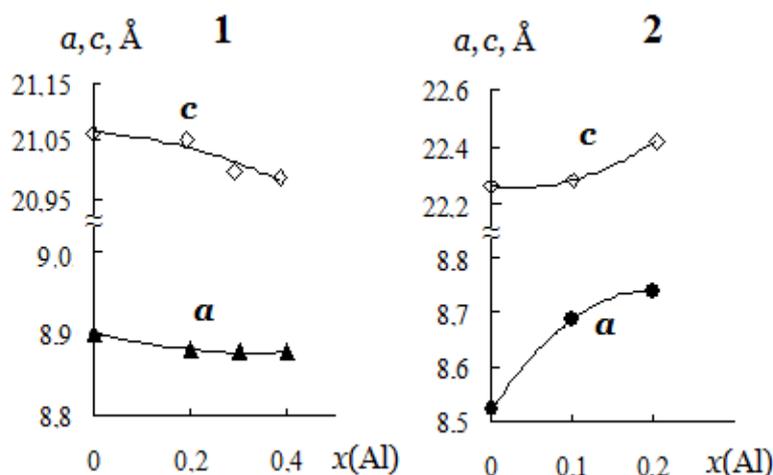


Рис. 8. Кристаллографические характеристики фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (1) и $Cu_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (2).

Как видно из Рис. 8.2, в системе $Cu_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ оба параметра ячейки a и c увеличиваются с ростом x . Отличный от марганецсодержащей системы характер концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки в этом случае, вероятно, связан со значительным ян–теллеровским искажением октаэдров, образованных ионами Cu^{2+} , находящимися в полостях каркаса, причем с ростом содержания меди наблюдается возрастание искажения.

Итак, исследование фазообразования в рассматриваемой системе выявило образование ограниченных твердых растворов, кристаллизующихся в структурном типе NZP.

Поскольку среди двойных фосфатов титана и d-переходных металлов структурные данные в литературе имеются лишь для соединений марганца [102, 114–116, 117], кобальта [117, 118] и меди [119, 131], в настоящей работе проведено структурное исследование соединений $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$.

Кристаллические структуры фосфатов уточнены методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Условия съемки, параметры кристаллической решетки и основные данные по уточнению данных структур приведены в Табл. 7. Уточнение структур проводили путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона.

Таблица 7. Условия съемки и результаты уточнения кристаллических структур фосфатов $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – Ni, Zn).

Соединение	$\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$
Аналог	$\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$
Пространственная группа	$R\bar{3}$ (No. 148)	$R\bar{3}c$ (No. 167)
Z	6	6
Интервал углов 2θ , град	10–110	10–110
Параметры ячейки:		
a , Å	8.4612(19)	8.4578(8)
c , Å	20.977(4)	21.1632(17)
V , Å ³	1300.6(5)	1311.07(21)
Число отражений	374	185
Число уточняемых параметров*	23 + 25	20 + 13
Факторы достоверности (%):		
R_{wp}	5.69	5.93
R_p	4.23	4.29

*Первая цифра – фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки; вторая цифра – позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.

В настоящем исследовании структура $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ уточнена в пр. гр. $R\bar{3}$, а $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ – в пр. гр. $R\bar{3}c$. В структурах обоих фосфатов каркасные позиции L заселены катионами титана, а M1–позиции в полостях внутри колонок полиэдров частично заселены катионами M^{2+} . Однако NZP–структура с пр. гр. $R\bar{3}$ характеризуется расщеплением полостей M1 на два типа позиций и упорядоченным заселением катионами лишь одного из этих типов, что приводит к понижению симметрии соединения и появлению на его рентгенограмме дополнительных линий небольшой интенсивности. В NZP–фосфатах с пр. гр. $R\bar{3}c$ существует лишь один тип позиций в полостях внутри колонок полиэдров. Уточнение значений заселенности катионами M^{2+} полостей M2 показало, что эти позиции остаются вакантными.

На Рис. 9 показаны экспериментальные, вычисленные, штрих– и разностные рентгенограммы изученных фосфатов.

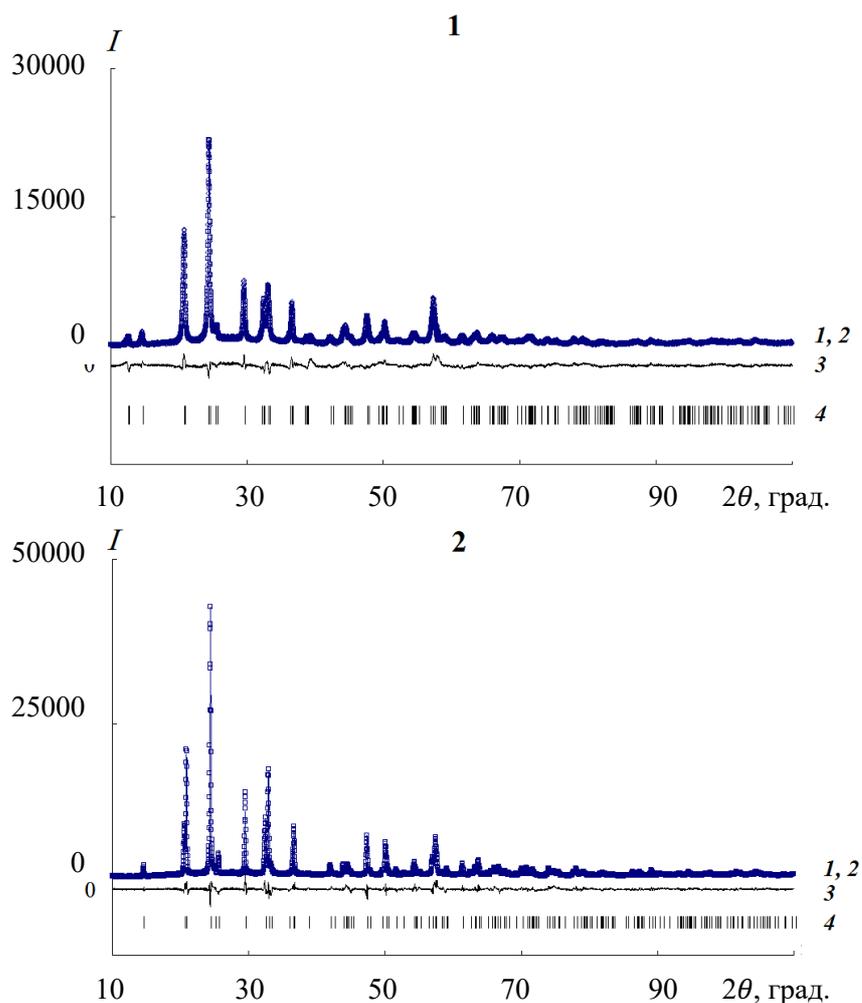


Рис. 9. Экспериментальные, вычисленные (1, 2), разностные (3), штрих–рентгенограммы (4) фосфатов $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (2).

Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных рентгенограмм.

Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в изученных структурах приведены в Табл. 2 и 3 Приложения 1. В уточненных моделях получены положительные изотропные тепловые параметры B для всех атомов. Значения межатомных расстояний в координационных полиэдрах, формирующих кристаллические структуры $Ni_{0.5}Ti(PO_4)_3$ и $Zn_{0.5}Ti(PO_4)_3$, хорошо согласуются с литературными данными для других фосфатов структурного типа NZP (Табл. 8).

Таблица 8. Основные межатомные расстояния в полиэдрах TiO_6 и PO_4 структур фосфатов $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($M - Ni, Zn$).

$Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$		$Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Ni–O1 (×6)	2.52(15)	Zn–O2 (×6)	2.268(5)
Ti1–O1 (×3)	1.85(12)	Ti–O1 (×3)	1.892(6)
Ti1–O3 (×3)	1.98(18)	Ti–O2 (×3)	1.936(6)
Ti2–O4 (×3)	1.81(13)	P–O1 (×2)	1.516(6)
Ti2–O2 (×3)	1.90(15)	P–O2 (×2)	1.623(4)
P–O2	1.47(18)		
P–O3	1.57(22)		
P–O4	1.58(20)		
P–O1	1.65(13)		

Фрагменты структур изученных фосфатов $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ и $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ представлены на Рис. 10. Основу структур составляет октаэдро–тетраэдрический каркас. Атомы Ti в каркасе $\{[Ti_2(PO_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$ скоординированы шестью атомами кислорода от PO_4 –тетраэдров. Тетраэдры PO_4 двумя вершинами скрепляют вершины двух октаэдров, образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас.

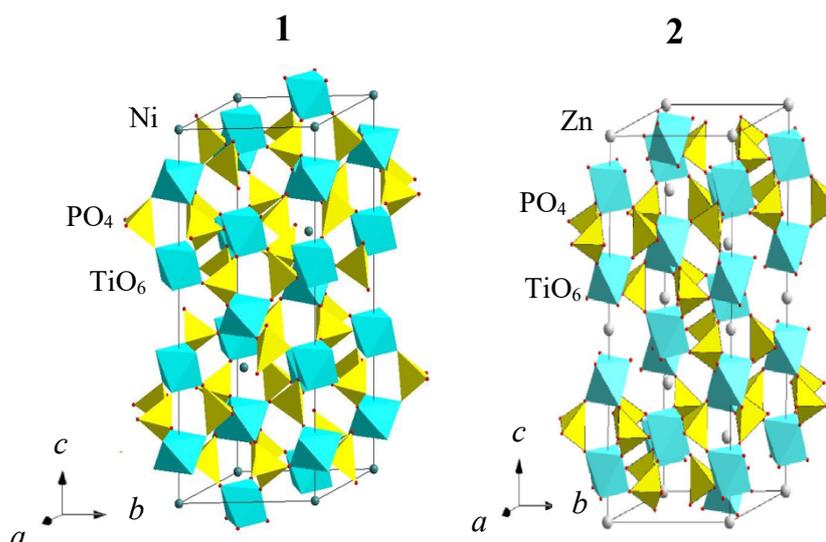


Рис. 10. Фрагменты кристаллических структур фосфатов $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (2).

В полостях каркаса, расположенных вдоль кристаллографической оси c , в искаженной тригональной антипризме, образованной треугольными гранями двух соседних октаэдров TiO_6 , расположены **M1**-позиции полостей. В структуре $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ они расщепляются на два типа позиций, один из которых полностью занят ионами никеля. При этом наблюдается 2 типа октаэдров TiO_6 (окружающих занятые и вакантные позиции полостей), а разброс длин связей в структурообразующих октаэдрах и тетраэдрах из-за соответствующих искажений становится более значительным, чем для цинксодержащего фосфата. В структуре $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ионы цинка статистически заселяют половину позиций **M1**.

Для подтверждения изоморфной смесимости ионов Al^{3+} и Ti^{4+} в позициях каркаса NZP-структуры изученных твердых растворов проведено структурное исследование $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии; Табл. 9, Рис. 11).

Таблица 9. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры фосфата $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$.

Аналог	$NaTi_2(PO_4)_3$
Пространственная группа	$R\bar{3}c$ (No. 167)
Z	6
Интервал углов 2θ , град	12–100
Параметры ячейки:	
a , Å	8.5006 (11)
c , Å	20.9978(29)
V , Å ³	1314.0(3)
Число отражений	155
Число уточняемых параметров*	20 + 12
Факторы достоверности (%):	
R_{wp}	3.64
R_p	2.60

* Первая цифра – фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки; вторая цифра – позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.

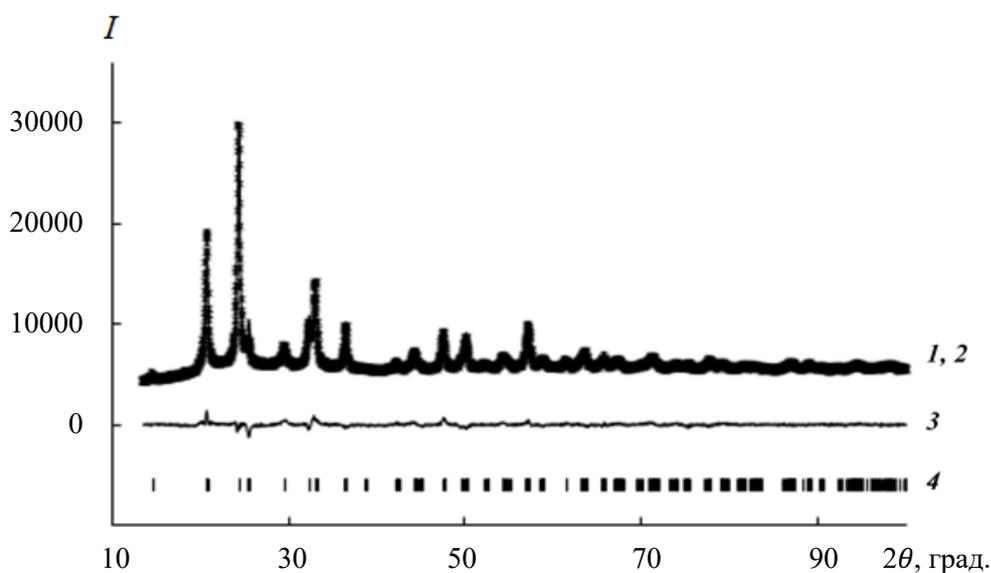


Рис. 11. Экспериментальная, вычисленная (1, 2), разностная (3), штрих-рентгенограммы (4) фосфата $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$.

Структура фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ уточнена в пр. гр. $R\bar{3}c$ (Табл. 9, Табл. 4 Приложения 1). Каркасные позиции L статистически заселены катионами Al^{3+} и Ti^{4+} . M1–позиции в полостях структуры внутри колонок полиэдров частично заселены катионами Mn^{2+} . Рассчитанные длины связей приведены в Табл. 10.

Таблица 10. Основные межатомные расстояния в структурообразующих полиэдрах $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

Связь	$d, \text{Å}$
Mn–O2 (×6)	2.226(9)
Ti/Al–O1 (×3)	1.854(26)
Ti/Al–O2 (×3)	2.064(4)
P–O1 (×2)	1.524(8)
P–O2 (×2)	1.542(6)

Фрагмент структуры изученного фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ представлен на Рис. 12. Основу структуры составляет октаэдро–

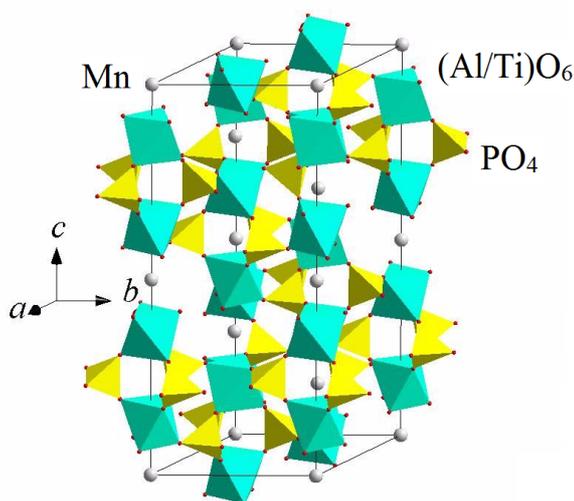


Рис. 12. Фрагмент кристаллической структуры фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

тетраэдрический каркас из смешанных октаэдров $(\text{Al}/\text{Ti})\text{O}_6$ и PO_4 –тетраэдров. Ионы марганца частично занимают полости типа M1.

Статистическое распределение ионов Al^{3+} и Ti^{4+} в позициях каркаса структуры исследованного соединения подтверждает изоморфную смесимость титана и алюминия

в структуре твердых растворов типа NZP.

3.2 Синтез и исследование $M_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

Фосфаты состава $M_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2.0$) синтезированы методом Печини. Финальные температуры их отжига составили $T = (943-1023)$ К, образцы устойчивы до $T = (973-1073)$ К. Ниже этих температур на рентгенограммах образцов, помимо целевого продукта, присутствовали рефлексы отражения, соответствующие простым фосфатам металлов в степени окисления +2, ZrP_2O_7 и $AlPO_4$.

Полученные образцы исследовали с использованием совокупности физико–химических методов анализа: порошковой рентгенографии, ИК–спектроскопии и микронзондового анализа.

Результаты рентгенофазового анализа показали сложный характер взаимодействия компонентов в изученных реакционных смесях, фазовый состав которых существенно зависел от меняющегося соотношения катионов и температуры.

Рентгенограммы фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ представлены на Рис. 13. Анализ результатов рентгенофазового анализа этих образцов в области составов $0 \leq x \leq 0.7$ свидетельствует о кристаллизации их в структурном типе вольфрамата скандия (SW) с пр. гр. симметрии $P2_1/n$.

Образцы не претерпевают фазового или химического разложения при нагревании до $T = 973$ К.

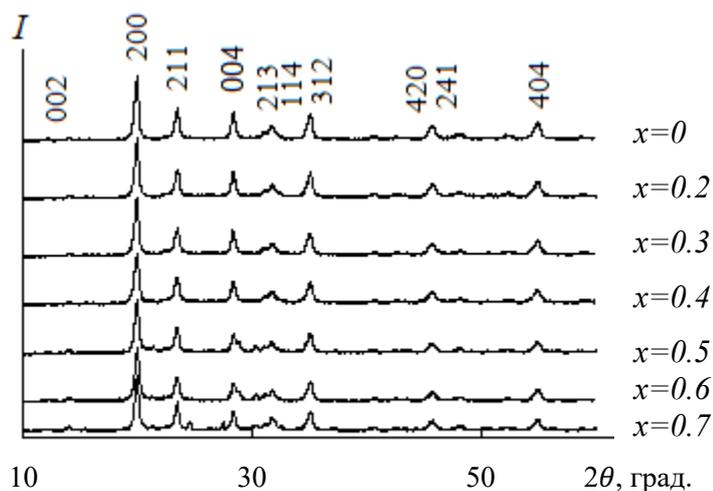


Рис. 13. Рентгенограммы фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

Соединения с $x > 0.7$ были неоднородны и содержали примеси фосфатов алюминия, марганца и пирофосфата циркония.

В аналогичной кобальтсодержащей системе получены ограниченные твердые растворы в области $0 \leq x \leq 0.4$ при финальной температуре отжига $T = 1023$ К (Рис. 3 Приложения 1). Твердые растворы термически устойчивы при действии температур до $T = 1073$ К.

В рядах $M_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Ni, Cu, Zn$) получены твердые растворы со структурой вольфрамата скандия (пр. гр. $P2_1/n$) в интервале составов $0 \leq x \leq 0.6$ при температуре синтеза $T = 943$ К (Рис. 4 Приложения 1). Полученные индивидуальные соединения ($x = 0$) и твердые растворы устойчивы до температур не менее $T = 973$ К. Интересной особенностью фазообразования является тот факт, что при длительном нагревании (72 ч) двойного фосфата $Zn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($x = 0$) при $T = 1473$ К наблюдается фазовое превращение с переходом структуры из SW в структурный тип NZP (Рис. 14).

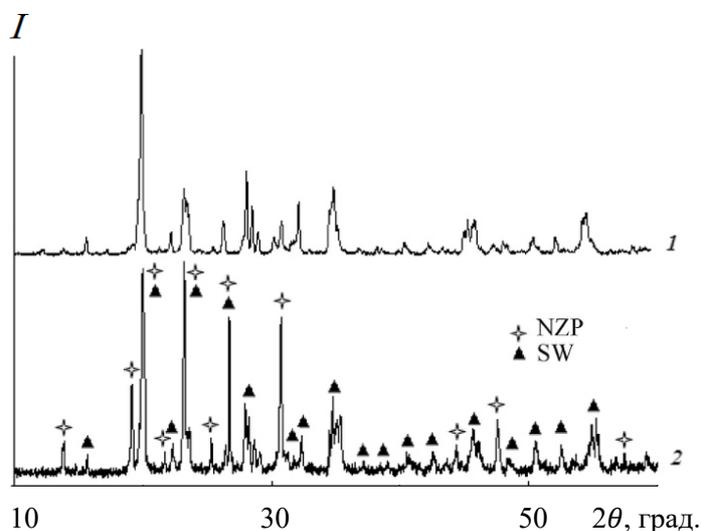


Рис. 14. Рентгенограммы образца $Zn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ после отжига при 1100°C (1, структура SW) и 1200°C (2).

Результаты ИК–спектроскопических исследований изученных рядов приведены на примере марганецсодержащих фосфатов (Рис. 15). По сравнению с NZP–фазами для фосфатов со структурой SW происходит усложнение спектральной картины и возрастает число наблюдаемых полос.

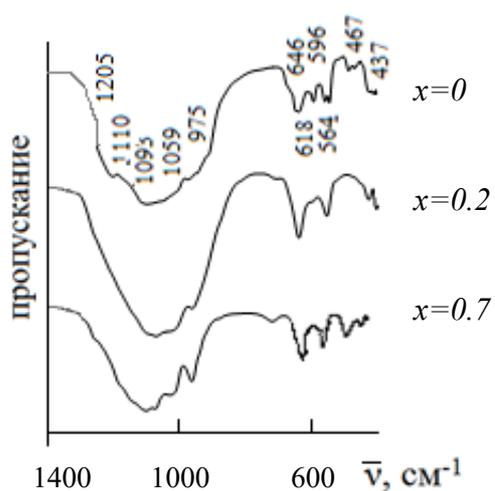


Рис. 15. ИК–спектры фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

Согласно фактор–групповому анализу колебаний для моноклинной элементарной ячейки (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$), число активных в ИК области и разрешенных правилами отбора валентных симметричных колебаний ν_1 равно трем, деформационных симметричных ν_2 – шести, и по 9 полос для валентных асимметричных и деформационных асимметричных колебаний ν_3, ν_4 .

На Рис. 15 полосы поглощения в области 1205–1000 cm^{-1} отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 фосфатных тетраэдров. К валентным симметричным колебаниям ν_1 отнесены полосы в области 1000–900 cm^{-1} . Большое количество полос поглощения в этих областях приводит к частичному их наложению в спектрах фосфатов. Деформационные асимметричные колебания ν_4 представлены пятью–шестью полосами из девяти возможных в области 660–500 cm^{-1} . Симметричному деформационному колебанию ν_2 соответствуют полосы поглощения при 470–400 cm^{-1} . ИК–спектры никель– и медьсодержащих рядов представлены на Рис. 5 и 6 Приложения 1.

Результаты электронной микроскопии и микрозондового анализа изученных фосфатов $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.7$ (Mn), $0 \leq x \leq 0.4$ (Co), $0 \leq x \leq 0.6$ (Ni, Cu, Zn) показали их гомогенность и близость составов к теоретическим значениям параметра x (Табл. 11, Рис. 16).

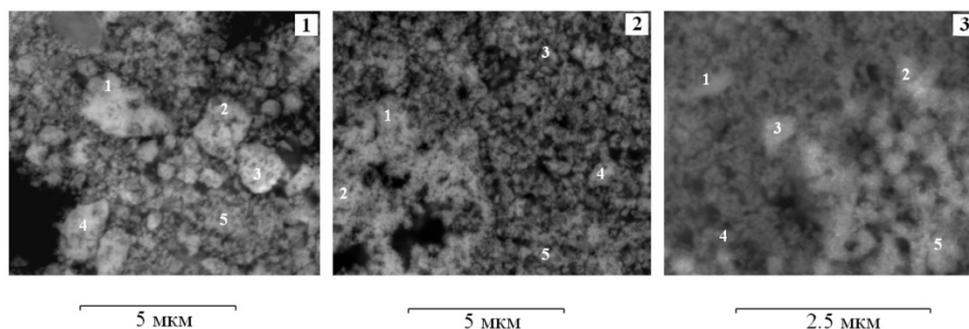


Рис. 16. Микрофотографии $Co_{0.65}Al_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ (1), $Ni_{0.8}Al_{0.6}Zr_{1.4}(PO_4)_3$ (2) и $Zn_{0.8}Al_{0.6}Zr_{1.4}(PO_4)_3$ (3).

Таблица 11. Результаты микрозондового анализа для фосфатов $\text{Co}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$.

М	Экспериментальные данные*					Средний состав
	№ точки	М	Al	Zr	P	
Co	1	0.65	0.29	1.69	2.96	$\text{Co}_{0.63(2)}\text{Al}_{0.30(1)}\text{Zr}_{1.72(3)}\text{P}_{2.99(5)}\text{O}_{12}$
	2	0.62	0.30	1.71	3.02	
	3	0.64	0.29	1.73	2.99	
	4	0.64	0.31	1.70	3.00	
	5	0.63	0.30	1.75	3.01	
Ni	1	0.82	0.61	1.41	3.03	$\text{Ni}_{0.80(2)}\text{Al}_{0.61(1)}\text{Zr}_{1.41(3)}\text{P}_{3.04(5)}\text{O}_{12}$
	2	0.79	0.62	1.39	3.01	
	3	0.80	0.60	1.42	3.05	
	4	0.81	0.60	1.41	3.04	
	5	0.78	0.62	1.42	3.06	
Zn	1	0.81	0.63	1.39	2.99	$\text{Zn}_{0.81(1)}\text{Al}_{0.62(1)}\text{Zr}_{1.39(3)}\text{P}_{3.02(5)}\text{O}_{12}$
	2	0.80	0.61	1.40	2.98	
	3	0.82	0.62	1.38	3.02	
	4	0.81	0.63	1.39	3.01	
	5	0.81	0.62	1.37	3.03	

* Представленные результаты рассчитаны на 12 атомов кислорода в формуле.

По проиндцированным рентгенограммам рассчитаны кристаллографические характеристики фосфатов вида $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (М – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) (Рис. 17, Табл. 5 Приложения 1).

Сложный («паркетный») способ укладки каркасообразующих полиэдров обуславливает и сложную картину изменения параметров элементарной ячейки с замещением циркония на алюминий с ростом x . Изменения параметров a , b и c от состава зависят от радиуса катиона–компенсатора в полостях структуры SW и в целом определяются наложением нескольких факторов: разницей в концентрациях и размерах ионов Al^{3+} и Zr^{4+} ,

электростатическим отталкиванием $O^{2-}-O^{2-}$ в незаполненных полостях. Из Рис. 17 видно, что с увеличением содержания Al^{3+} угол β растет, что

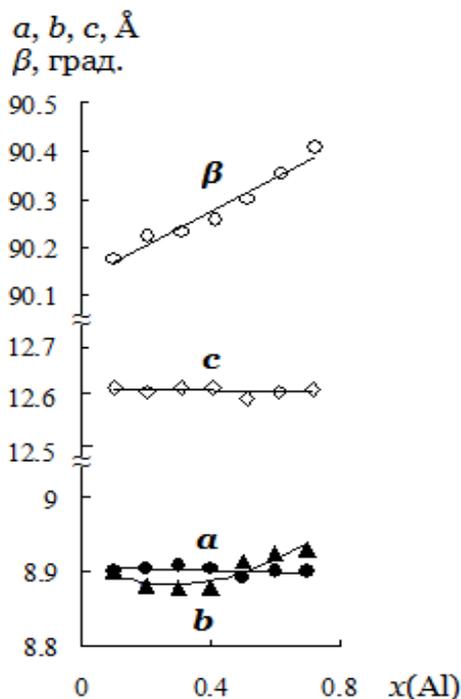


Рис. 17. Кристаллографические характеристики фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

свидетельствует о растущей степени искажения элементарной ячейки.

Таким образом, данные рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и микронзондового анализа находятся в согласии и свидетельствуют об образовании в изученных системах твердых растворов со структурой SW.

3.3 Синтез и исследование $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

Фосфаты состава $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ синтезированы золь-гель методом. Согласно рентгенографическим данным (Рис. 18), твердый раствор

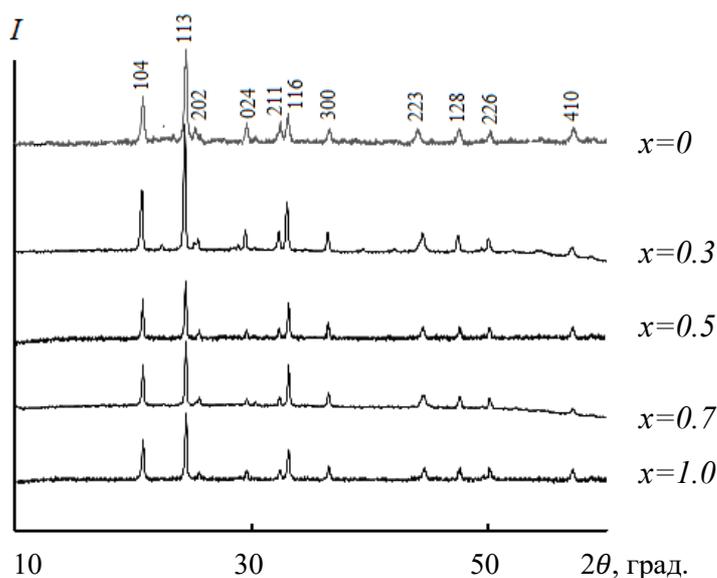


Рис. 18. Рентгенограммы фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

NZP-структуры в изученном ряду получен в интервале составов $0 \leq x \leq 1.0$. Температура синтеза образцов составила $T = 1123$ К, фосфаты были устойчивы до температур не ниже $T = 1223$ К.

В рядах $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Co, Cu, Zn) (Рис. 7–9 Приложения 1) получены твердые растворы

структурного типа NZP в областях составов $0 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq x \leq 0.7$, $0 \leq x \leq 0.7$, соответственно. Рентгенограммы образцов индцированы в пр. гр. $R\bar{3}$ и $R\bar{3}c$. Температуры синтеза фосфатов составили: $T = 1023$ К для фосфатов кобальта, 1123 К для фосфатов меди и 1173 К для цинксодержащих фосфатов. Пределы термической стабильности находились в интервале $T = (1073-1223)$ К.

Сложные фосфаты титана–железа–никеля не удалось получить при синтезе обычным золь–гель методом, поскольку температуры их термического разложения ниже, чем предполагаемые температуры получения однофазных фосфатов этим методом. По данным рентгенофазового анализа образцы, отожженные при $T = (923-1023)$ К, представляли собой смеси фосфатов структурного типа NZP и непрореагировавшего пирофосфата титана и фосфата никеля. Дальнейшее повышение температуры приводило к термическому разложению NZP–фаз.

В связи с этим в дальнейшем для получения сложных фосфатов титана, железа и никеля применяли метод Печини. Этим методом в никельсодержащей системе получены NZP–твердый раствор в области составов $0 \leq x \leq 0.3$. Однофазные образцы синтезированы при $T = 973$ К и устойчивы до $T = 1023$ К.

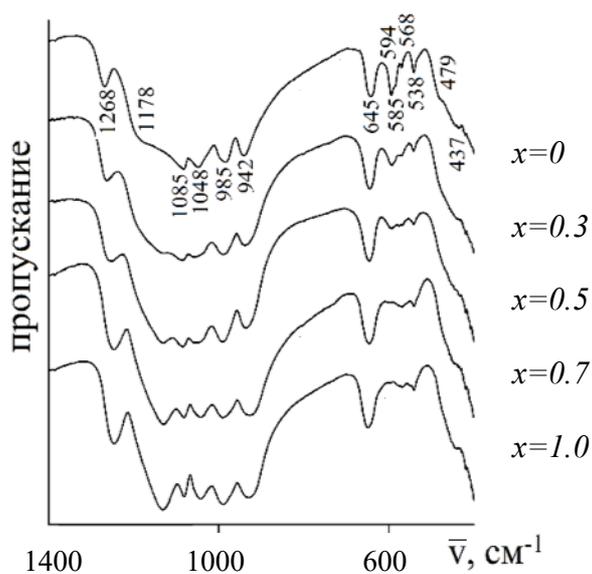


Рис. 19. ИК–спектры фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

Результаты ИК–спектроскопических исследований представлены на примере марганецсодержащих фосфатов (Рис. 19). Полосы поглощения в области $1270-1000$ cm^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям ν_3 . К валентным симметричным колебаниям ν_1 относятся полосы в области $1000-900$ cm^{-1} . Деформационные

асимметричные колебания ν_4 представлены тремя–пятью полосами в области 650–500 см^{-1} . Симметричному деформационному колебанию соответствуют полосы поглощения при 490–400 см^{-1} . Фосфат с $x = 0$ кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$ (Рис. 19), тогда как спектральная картина другого крайнего члена с $x = 1.0$ характерна для фосфатов со структурой NZP с пр. гр. $R\bar{3}c$ (Рис. 19).

Согласно результатам электронной микроскопии и микрозондового анализа (Табл. 12), полученные фосфаты были гомогенны, а их составы соответствовали теоретическим.

Таблица 12. Результаты микрозондового анализа для $\text{MnFeTiP}_3\text{O}_{12}$.

М	Экспериментальные данные *					Средний состав
	№ точки	М	Fe	Ti	P	
	1	1.00	1.04	0.99	2.99	
	2	1.04	1.06	0.97	2.93	
Mn	3	1.01	1.05	1.01	2.91	$\text{Mn}_{1.02(2)}\text{Fe}_{1.05(2)}\text{Ti}_{0.99(2)}\text{P}_{2.96(6)}\text{O}_{12}$
	4	1.03	1.03	0.98	3.01	
	5	1.03	1.06	0.99	2.98	

Итак, результаты исследования фазообразования в системах $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ показали образование ограниченных твердых растворов.

По рентгенографическим данным рассчитаны параметры элементарных ячеек фосфатов (Рис. 20, Рис. 10 и Табл. 6 Приложения 1).

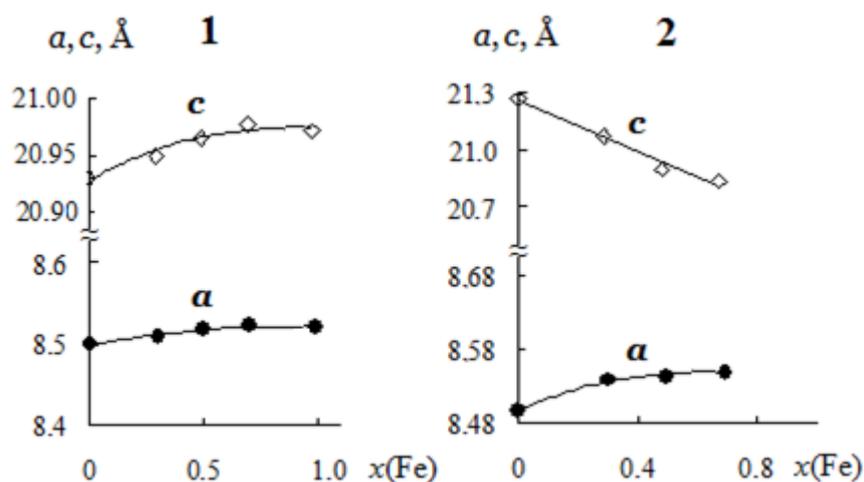


Рис. 20. Кристаллографические характеристики фосфатов $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Zn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (2).

В твердом растворе $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ в области сохранения ромбоэдрической симметрии кристаллической структуры наблюдается закономерное увеличение параметров a и c ячейки с ростом x , что связано с входением сравнительно крупных ионов марганца в полости структуры и замещением в каркасе катиона Ti^{4+} ($r = 0.61 \text{ \AA}$) на Fe^{3+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$). Для других систем фосфатов с ростом x наблюдается уменьшение параметра ячейки c .

Это можно объяснить значительным размером вакантных M1-полостей в структуре двойных фосфатов ($x = 0$) вследствие электростатического отталкивания ионов кислорода и уменьшением высоты структурных фрагментов при входении в полости структуры небольших по размеру ионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Тем не менее, постепенное заселение полостей и замещение титана на железо в каркасе структуры приводит к увеличению ширины ячейки a .

Для изучения распределения катионов в фазах переменного состава $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ проведено структурное исследование фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$).

Распределение ионов железа в структурных позициях изученного фосфата изучено с помощью мёссбауэровской спектроскопии.

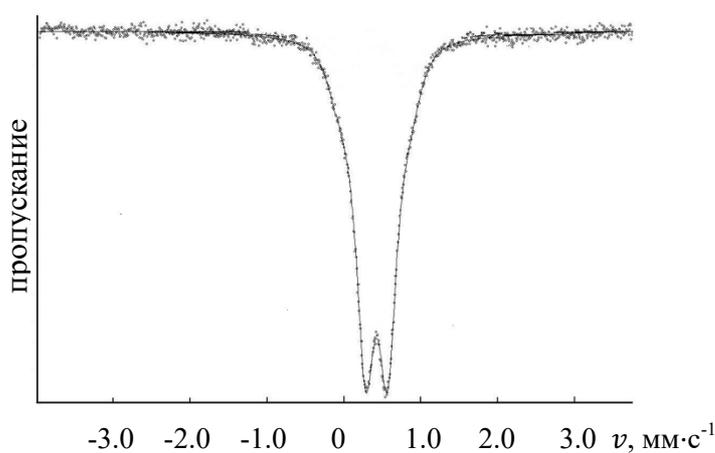


Рис. 21. Мёссбауэровский спектр фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Мёссбауэровский спектр при $T = 300 \text{ K}$ показан на Рис. 21. Спектр описывается симметричным дублетом с параметрами: химический сдвиг $\delta = 0.42(8) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, квадрупольное расщепление $\Delta = 0.28(6) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, полная ширина на полувысоте $\Gamma = 0.28(1) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$. Полученное

значение химического сдвига характерно для высокоспинового состояния катионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [132].

Таким образом, ионы Fe^{3+} занимают в структуре фосфата $MnFeTi(PO_4)_3$ один тип позиций, что соответствует пр. гр. $R\bar{3}c$. При уточнении его структуры методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии (Табл. 13) в качестве исходной модели использовали координаты атомов в структуре фосфата $CaFeTi(PO_4)_3$. Установлено, что каркасные позиции L в структуре фосфата заселены совместно катионами Fe^{3+} и Ti^{4+} .

Таблица 13. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры фосфата $MnFeTi(PO_4)_3$.

Аналог	$CaFeTi(PO_4)_3$
Пространственная группа	$R\bar{3}c$ (No. 167)
Z	6
Интервал углов 2θ , град	19–110
Параметры ячейки:	
a , Å	8.5263(3)
c , Å	20.9766(5)
V , Å ³	1320.64(6)
Число отражений	187
Число уточняемых параметров*	18 + 14
Факторы достоверности (%):	
R_{wp}	1.20
R_p	0.88

* Первая цифра – фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки; вторая цифра – позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.

На Рис. 22 показаны экспериментальная, вычисленная, штрих– и разностная рентгенограммы фосфата $MnFeTi(PO_4)_3$.

Координаты атомов в структуре соединения и их изотропные тепловые параметры приведены в Табл. 7 Приложения 1. Основные межатомные расстояния даны в Табл. 14.

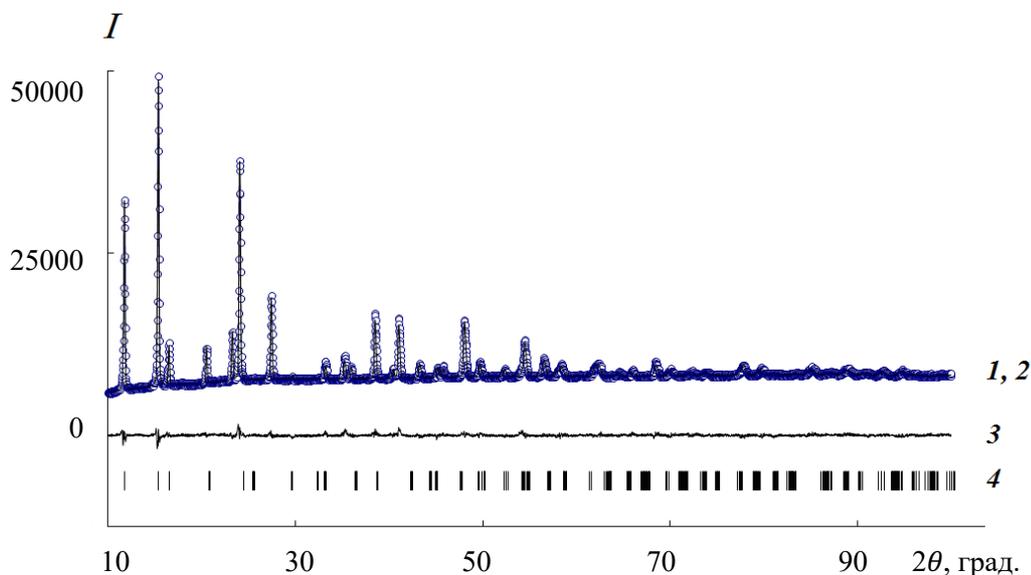


Рис. 22. Экспериментальная, вычисленная (1, 2), разностная (3), штрих-рентгенограмма (4) фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 14. Основные межатомные расстояния в полиэдрах TiO_6 и PO_4 структуры фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Длина связи, Å	
Mn–O2 (×6)	2.248(6)
Ti/Fe–O1 (×3)	1.824(5)
Ti/Fe–O2 (×3)	2.123(6)
P–O1 (×2)	1.602(5)
P–O2 (×2)	1.489(5)

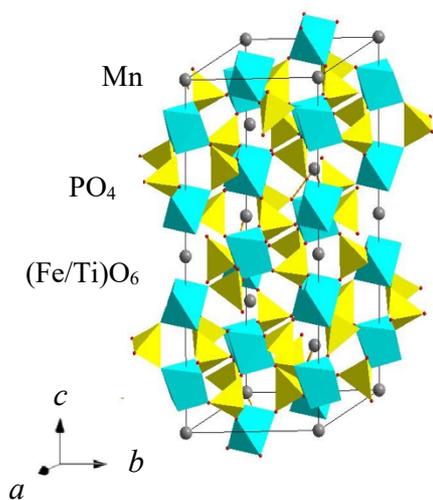


Рис. 23. Фрагмент структуры фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Фрагмент структуры изученного фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$ представлен на Рис. 23. Основу структуры $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$ составляет каркас $\{[\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3]^{2-}\}_{3\infty}$ из октаэдров $(\text{Fe/Ti})\text{O}_6$ и фосфатных тетраэдров, ионы марганца полностью занимают позиции полостей М1. Статистическое распределение ионов в

позициях каркаса подтверждает изоморфную взаимозаменяемость титана и железа в структуре твердых растворов структурного типа NZP.

Проведенные исследования фазообразования указывают на образование в системах $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) твердых растворов структурного типа NZP.

3.4. Синтез и исследование $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$)

Для синтеза фосфатов $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$; $0 \leq x \leq 2.0$) были применены 2 варианта золь–гель процесса – классический метод без применения органических реагентов ($M - Zn$) и метод Печини ($M - Mn, Co, Ni, Cu$) с использованием органических соединений (лимонная кислота для образования хелатных комплексов и этиленгликоль как гелеобразующий агент). Финальные температуры отжига фосфатов вида $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ составили: $T = 943$ К ($M - Mn, Co, Ni, Cu, 0 \leq x \leq 0.7$), 973 К ($Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3, x = 0$), 873 К ($M - Zn, 0 \leq x \leq 1.1$). Образцы стабильны при действии температур до $T = 973$ К ($M - Mn, Co, Ni, Cu, 0 \leq x \leq 0.7$), 1023 К ($Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3, x = 0$), 1473 К ($M - Zn, 0 \leq x \leq 1.1$).

В рядах $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu$) получены одинаковые пределы реализации твердых растворов ($0 \leq x \leq 0.7$), принадлежащих к структурному типу вольфрамата скандия (SW, пр. гр. $P2_1/n$, моноклинная симметрия). Соединения со значениями $x > 0.7$ представляли собой смеси, включающие целевые фазы (твердые растворы с $M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) и примеси $Mn_3(PO_4)_2, Co_2(PO_4)_3, Ni_2(PO_4)_3, Cu_2(PO_4)_3$, соответственно, и пирофосфата циркония $Zr_2P_2O_7$.

Результаты по фазообразованию рассматриваемых фосфатов подтверждены данными рентгенографического анализа (Рис. 24, Рис. 11 Приложения 1). ИК–спектры изученных фосфатов (Рис. 25 и Рис. 12 Приложения 1) по форме и положению полос поглощения аналогичны ИК–спектроскопическим литературным данным известных ортофосфатов со

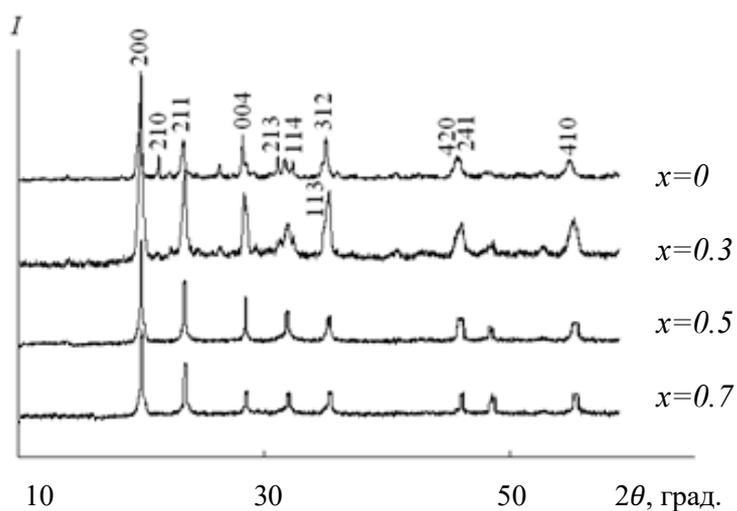


Рис. 24. Рентгенограммы фосфатов $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

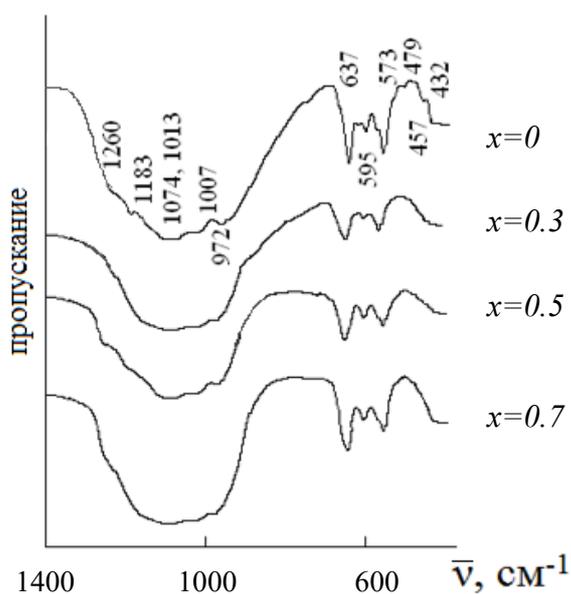


Рис. 25. ИК-спектры фосфатов $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

структурой SW [133] и содержат полосы валентных ($1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний ($650\text{--}400\text{ см}^{-1}$).

Химический состав (в пределах 0.5–2.0 мольных %) и гомогенность образцов подтверждены данными электронной микроскопии

(Рис. 26) и микрозондового анализа (Табл. 14, Табл. 8 Приложения 1).

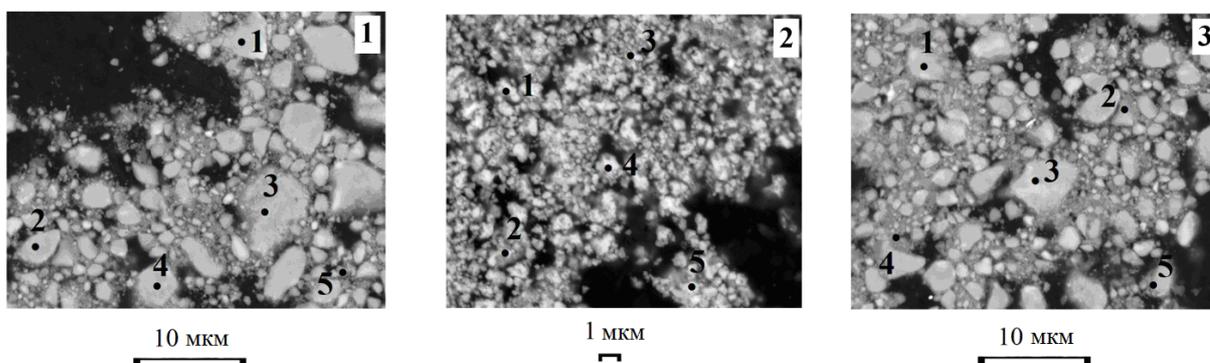


Рис. 26. Микрофотографии образцов $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3$): М – Mn (1), Ni (2), Cu (3).

Таблица 15. Результаты электронного микронзондового анализа для фосфата $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}P_3O_{12}$.

M	Экспериментальные данные*					Средний состав
	№ точки	M	Fe	Zr	P	
	1	0.63	0.29	1.70	2.99	
	2	0.65	0.31	1.74	3.05	
Mn	3	0.63	0.30	1.71	3.01	$Mn_{0.64(1)}Fe_{0.30(1)}Zr_{1.72(2)}P_{3.02(3)}O_{12}$
	4	0.63	0.29	1.73	3.04	
	5	0.64	0.29	1.72	3.03	

* Представленные результаты рассчитаны на 12 атомов кислорода в формуле.

Рассчитанные кристаллографические характеристики фосфатов $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Ni) показаны на Рис. 27 и приведены в Табл. 9 Приложения 1.

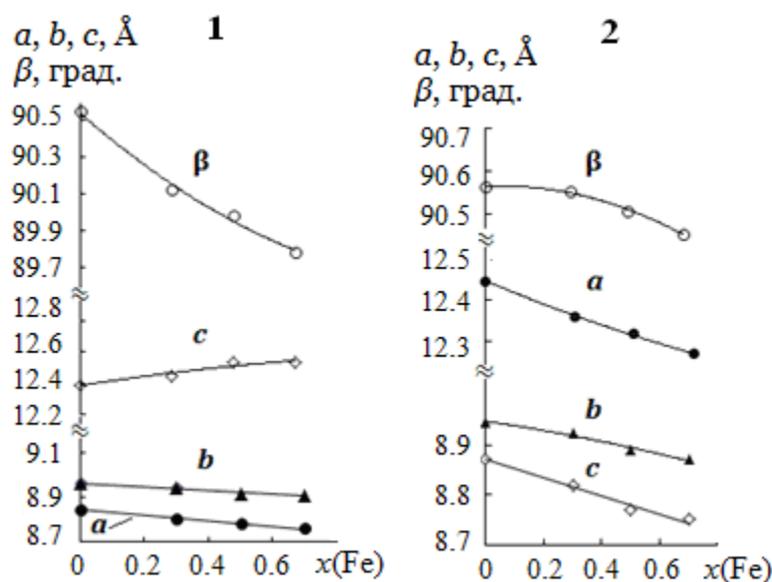


Рис. 27. Кристаллографические характеристики фосфатов $Mn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (1) и $Ni_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (2).

В кобальт-, никель- и медьсодержащих системах линейные параметры элементарных ячеек (a , b , c) и угол β плавно уменьшаются с ростом x . Очевидно, что замещение части ионов Zr^{4+} , характеризующихся относительно большим ионным радиусом, на меньшие по размеру ионы Fe^{3+} ведет к уменьшению объема элементарной ячейки и искажению октаэдро-тетраэдрического каркаса.

Напротив, в марганецсодержащей системе параметр c увеличивается с ростом содержания железа (и соответственно марганца). Ионы Mn^{2+} обладают наибольшим ионным радиусом в ряду $Mn^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - Cu^{2+}$ ($r = 0.66 \text{ \AA}, 0.58 \text{ \AA}, 0.55 \text{ \AA}, 0.57 \text{ \AA}$, соответственно), что приводит к расширению ячейки вдоль оси c .

Фазообразование в системе фосфатов $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ отличается от остальных аналогичных рядов (Рис. 13 Приложения 1). Согласно результатам рентгенографического, ИК-спектроскопического и электронного микронного анализа, твердый раствор в ряду цинксодержащих фосфатов образуется при $0 \leq x \leq 1.1$, то есть его пределы существенно шире, чем для фосфатов, включающих Mn, Co, Cu, Ni. Такое поведение вероятно обусловлено электронным строением ионов Zn^{2+} , которые характеризуются полностью заполненным 3d-подуровнем, что предположительно создает предпосылки для образования широкого твердого раствора со структурой SW.

Для подтверждения фазообразования в рассмотренных рядах фосфатов проведено структурное исследование $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$.

Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии (Рис. 28), в структуре рассматриваемого фосфата присутствует два вида ионов железа.

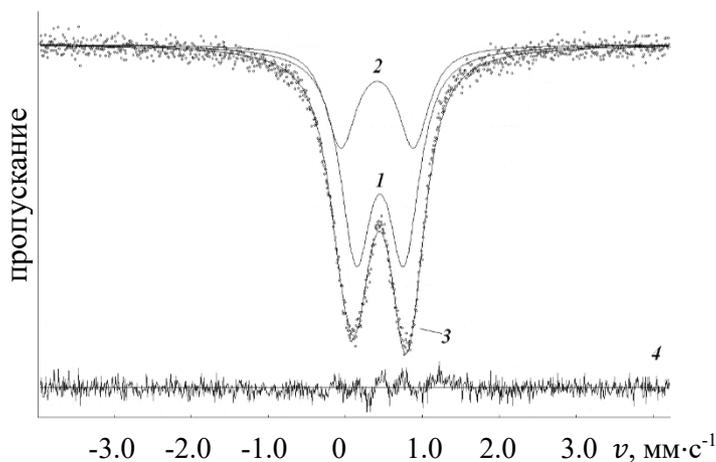


Рис. 28. Мёссбауэровский спектр ($T = 300 \text{ K}$) фосфата $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$: дублет 1 (1), дублет 2 (2), экспериментальная (3) и разностная (4) кривые.

Спектр, снятый при $T = 300 \text{ K}$, представляет собой широкий дублет, который может быть рассмотрен как суперпозиция двух квадрупольных дублетов с близкими изомерными сдвигами ($\delta_1 = 0.45(3) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $S_1 = 67\%$ и $\delta_2 = 0.41(3) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $S_2 = 33\%$), однако

различными значениями квадрупольных расщеплений ($\Delta_1 = 0.62(3)$ мм·с⁻¹, $\Delta_2 = 0.94(3)$ мм·с⁻¹). Согласно работе [132], полученные значения изомерных сдвигов характерны для высокоспинового состояния ионов Fe³⁺ в октаэдрическом окружении. Таким образом, ионы Fe³⁺ занимают в структуре Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO₄)₃ два типа октаэдрических позиций, характеризующихся различным искажением октаэдров FeO₆. Соотношение вкладов двух квадрупольных Fe³⁺ равно 2:1 ($S_1 = 67\%$, $S_2 = 33\%$).

В качестве исходной модели для уточнения структуры Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO₄)₃ методом Ритвельда (Табл. 16) выбрано соединение Ni_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ [123, 125].

Таблица 16. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры фосфата Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO₄)₃.

Аналог	Ni _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃
Пространственная группа	<i>P2₁/n</i> (No. 14)
Z	4
Интервал углов 2θ, град.	10.00–100.00
Параметры ячейки:	
<i>a</i> , Å	8.7947(12)
<i>b</i> , Å	8.9379(16)
<i>c</i> , Å	12.4353(21)
β , °	90.126(24)
<i>V</i> , Å ³	977.49(27)
Число отражений	1009
Число уточняемых параметров *	26 + 58
Факторы достоверности (%):	
<i>R</i> _{wp}	5.60
<i>R</i> _p	3.20

* Первая цифра – фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки; вторая цифра – позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.

На базе знания химической природы катионов сделано предположение, что ионы Fe^{3+} совместно с ионами Zr^{4+} формируют каркас структуры, а катионы–компенсаторы (марганца) располагаются в ее полостях. В структуре $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ присутствует 2 типа независимых катионных позиций каркаса (2 x 4e, Табл. 10 Приложения 1), занятых совместно ионами Fe^{3+} и Zr^{4+} , причем соотношение заселенностей катионов железа в них составляет 2:1.

Хорошая сходимость рассчитанных и экспериментальных рентгенографических данных (Рис. 29) подтверждает правильность уточнения структуры.

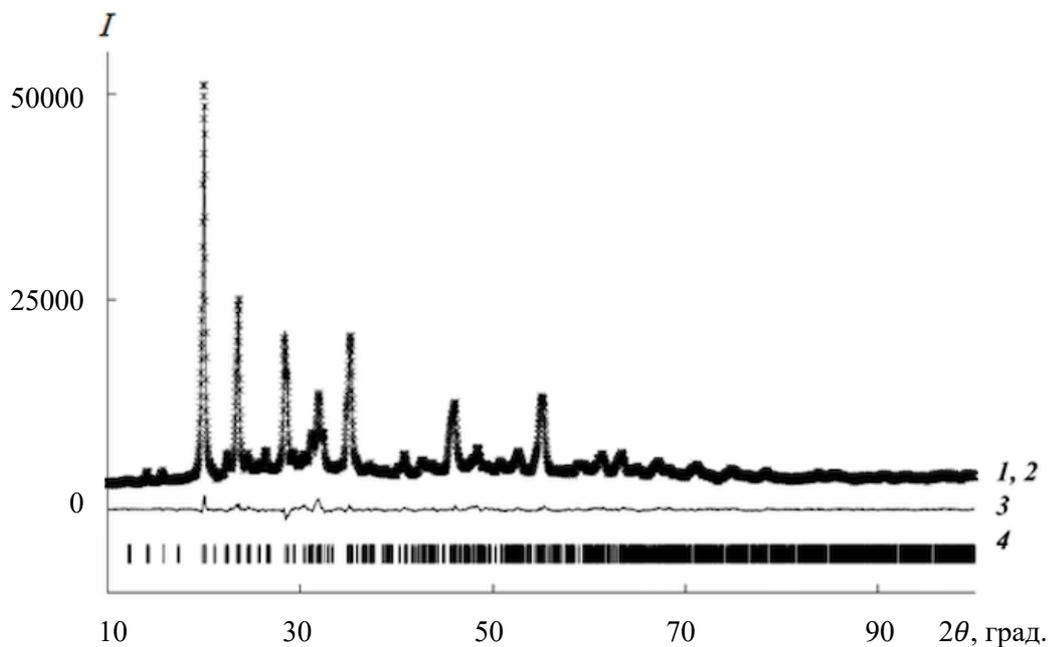


Рис. 29. Экспериментальная, вычисленная (1, 2), разностная (3), штрих–рентгенограммы (4) фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

Рассчитанные длины связей (Табл. 17) типичны для фосфатов структурного типа SW [133], причем октаэдры ($\text{Fe/Zr}(2)\text{O}_6$) имеют большее искажение (длины связей в интервале (1.860(12)–2.366(13) Å)), чем группировки ($\text{Fe/Zr}(1)\text{O}_6$), где длины связей имеют существенно меньший разброс значений (2.024(12)–2.359(17) Å). Данные мёссбауэровской спектроскопии свидетельствуют, что величины квадрупольного расщепления этих октаэдрических групп также значительно различаются: $\Delta_2 = 0.94(3)$ мм·с⁻¹ для $\text{Fe/Zr}(2)\text{O}_6$ и $\Delta_1 = 0.62(3)$ мм·с⁻¹ для $\text{Fe/Zr}(1)\text{O}_6$. Таким

образом, структурные данные и результаты мёссбауэровской спектроскопии фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ находятся в соответствии друг с другом.

Таблица 17. Межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

СВЯЗЬ	d , Å	СВЯЗЬ	d , Å
Mn(1)–O(7)	1.991(18)	P(1)–O(4)	1.476(19)
Mn(1)–O(12)	2.175(23)	P(1)–O(3)	1.521(13)
Mn(1)–O(2)	2.497(12)	P(1)–O(2)	1.536(18)
Mn(1)–O(5)	2.569(9)	P(1)–O(1)	1.572(18)
Fe/Zr(1)–O(10)	2.024(12)	P(2)–O(8)	1.500(18)
Fe/Zr(1)–O(3)	2.058(13)	P(2)–O(6)	1.561(15)
Fe/Zr(1)–O(1)	2.062(21)	P(2)–O(5)	1.567(17)
Fe/Zr(1)–O(8)	2.101(14)	P(2)–O(7)	1.578(12)
Fe/Zr(1)–O(11)	2.326(19)	P(3)–O(12)	1.497(22)
Fe/Zr(1)–O(5)	2.359(17)	P(3)–O(9)	1.532(18)
Fe/Zr(2)–O(6)	1.860(13)	P(3)–O(10)	1.569(13)
Fe/Zr(2)–O(2)	1.934(17)	P(3)–O(11)	1.577(14)
Fe/Zr(2)–O(9)	2.136(22)		
Fe/Zr(2)–O(4)	2.200(14)		
Fe/Zr(2)–O(7)	2.204(14)		
Fe/Zr(2)–O(12)	2.366(13)		

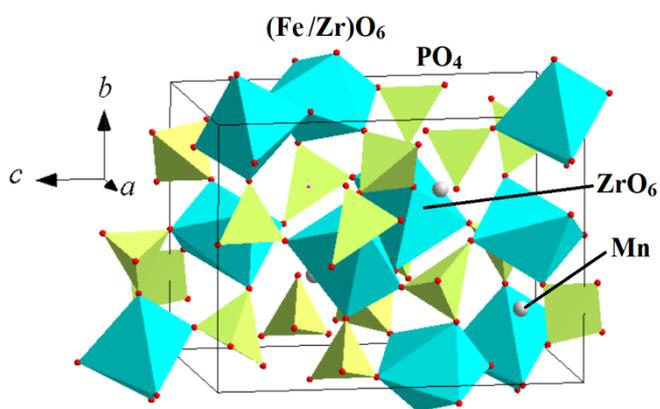


Рис. 30. Фрагмент кристаллической структуры фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

Вид элементарной ячейки тройного фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ показан на Рис. 30. Структурные фрагменты, состоящие из двух типов октаэдров $(\text{Fe}/\text{Zr}(1)\text{O}_6)$ и $(\text{Fe}/\text{Zr}(2)\text{O}_6)$ и трех фосфатных тетраэдров формируют колонки вдоль двух взаимно пересекающихся направлений.

Ионы Mn^{2+} частично занимают тетраэдрически координированные полости внутри колонок полиэдров. Таким образом, статистическое распределение ионов Fe^{3+} и Zr^{4+} в каркасе структуры тройного фосфата подтверждает образование SW–твердых растворов в рядах фосфатов железа, циркония и d–переходных металлов в степени окисления +2.

3.5 Общие закономерности структурообразования

Результаты исследования структурообразования каркасных фосфатов $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($R - Al, Fe$; $E - Ti, Zr$; Табл. 18) иллюстрируют адаптацию их кристаллической структуры к химическому составу (размеру и химической природе катионов, заселенности позиций).

Таблица 18. Области реализации твердых растворов структурных типов NZP и SW в рядах $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$.

NZP (кч металла $M = 6$), $E - Ti$		
M^*	$R - Al$ ($r = 0.535 \text{ \AA}$)	$R - Fe$ ($r = 0.645 \text{ \AA}$)
Mn ($r = 0.83 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.4$	$0 \leq x \leq 1.0$
Co ($r = 0.745 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.3$	$0 \leq x \leq 1.0$
Zn ($r = 0.74 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.3$	$0 \leq x \leq 0.7$
Cu ($r = 0.73 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.2$	$0 \leq x \leq 0.7$
Ni ($r = 0.69 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.2$	$0 \leq x \leq 0.3$
SW (кч металла $M = 4$), $E - Zr$		
Mn ($r = 0.66 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.7$	$0 \leq x \leq 0.7$
Zn ($r = 0.60 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 1.1$
Co ($r = 0.58 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.7$
Cu ($r = 0.57 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.7$
Ni ($r = 0.55 \text{ \AA}$)	$0 \leq x \leq 0.6$	$0 \leq x \leq 0.7$

* высокоспиновое состояние.

Крайние члены изученных рядов с $x = 0$ ($M_{0.5}E_2(PO_4)_3$) кристаллизуются в двух структурно–родственных разновидностях, различающихся укладкой октаэдро–тетраэдрических фрагментов каркаса: титансодержащие фосфаты

характеризуются NZP–строением, в то время как цирконийсодержащие относятся к SW–типу (пр. гр. $P2_1/n$). При этом NZP–фосфаты $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ с $M - Mn, Ni$ и Cu кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}$, а с $M - Co$ и Zn – в пр. гр. $R\bar{3}c$ ([102, 114–119], настоящая работа). Эти данные подтверждаются результатами рентгеноструктурного исследования и данными ИК–спектроскопии фосфатов (Рис. 31), в спектрах соединений с пр. гр. $R\bar{3}c$

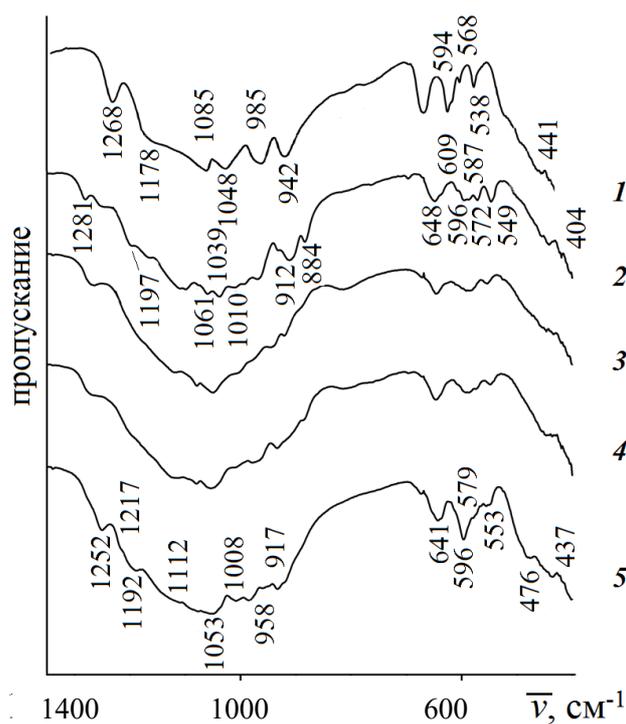


Рис. 31. ИК–спектры фосфатов $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$: $M - Mn$ (1), Co (2), Ni (3), Cu (4), Zn (5).

наблюдается меньшее число полос колебаний). Такое различие в строении близких по составу соединений объясняется более высокими температурами синтеза кобальт– и цинксодержащих фосфатов, приводящих к разупорядочению катионов в полостях структуры в ходе кристаллизации. Введение алюминия или железа в состав фосфатов нарушает упорядоченность заселения позиций, и, согласно проведенным исследованиям, все полученные

твердые растворы кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}c$.

Структурообразование тройных фосфатов $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($R - Al, Fe$; $E - Ti, Zr$) также в значительной мере определяется размерным фактором. Структурный тип NZP характеризуется сравнительно большим размером октаэдрически координированных полостей и реализуется для титансодержащих фосфатов, в которых радиус катиона, занимающего полости, превышает размеры каркасообразующих ионов или соизмерим с ними. В структуре вольфрамата скандия присутствуют тетраэдрически координированные полости небольшого размера, что создает оптимальные

условия для кристаллизации в ней фосфатов, каркас которых образован катионами циркония, более крупными по сравнению с ионами в полостях.

В обеих структурах введение в каркас ионов железа приводило к более широким пределам реализации твердых растворов по сравнению с алюминием, благодаря большей близости ионных радиусов железа и основного каркасообразующего иона титана или циркония. Структура NZP является более чувствительной к размеру катионов в полостях каркаса: наблюдается строгая зависимость пределов протяженности твердых растворов этого типа от радиуса иона d -переходного металла. Формирование твердых растворов в структурном типе SW имеет более сложный характер по сравнению с фосфатами NZP и зависит как от ионного радиуса катиона-компенсатора, так и от общей деформации каркаса.

В целом, возможности образования твердых растворов в изученных рядах фосфатов открывают широкие перспективы регулирования их практически важных свойств (в частности, каталитических и теплофизических характеристик).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ В СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ +2, +3 И +4

4.1 Каталитические свойства

Каталитическая активность синтезированных фосфатов изучена в реакциях риформинга метанола и этанола. Результаты каталитических экспериментов показали сложный характер наблюдаемых процессов. На выход различных продуктов конверсии оказывал влияние состав катализаторов, а также свойства поверхности (площадь удельной поверхности, кислотность). Сочетание одновременно окислительно–восстановительных центров (Ti^{4+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) и кислотнo–основных центров (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+}) дает возможность варьирования каталитической активности, селективности и выхода определенных продуктов в зависимости от состава катализатора.

4.1.1 Каркасные фосфаты, включающие металлы в степенях окисления +2, +3 и +4, как катализаторы конверсии метанола

Представляло интерес изучить каталитическую активность сложных фосфатов, включающих в свой состав d–переходные металлы, легко вступающие в окислительно–восстановительные реакции. Введение в состав таких фосфатов железа может изменять их каталитическую активность. Кроме того, поскольку железо обладает меньшим зарядом, чем замещаемый титан, для обеспечения электронейтральности структуры в нее внедряются дополнительные ионы M^{2+} , располагающиеся в каналах структуры и являющиеся за счет этого более мобильными.

В работе изучена каталитическая активность $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Co, Ni, Cu$) в реакциях превращения метанола в инертной атмосфере (аргон). Образцы предварительно охарактеризованы с помощью метода капиллярной адсорбции азота.

Результаты исследования удельной поверхности образцов свидетельствовали о зависимости ее от условий синтеза фосфатов. Для материалов состава $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, синтезированных методом Печини (который позволил понизить температуру кристаллизации целевой фазы до $T = 973 \text{ K}$), она составила величину $\sim 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Удельная поверхность образцов $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Co}, \text{Cu}$), полученных классическим золь-гель методом при более высоких температурах ($T = 1023 \text{ K}$ и $T = 1123 \text{ K}$, соответственно), была невелика и составляла около $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Средний размер частиц при использовании этого метода синтеза увеличился от 2 ($\text{M} - \text{Ni}$) до 100 мкм ($\text{M} - \text{Co}, \text{Cu}$).

Меньший размер частиц никельсодержащих материалов коррелирует с их более высокой каталитической активностью (Рис. 32).

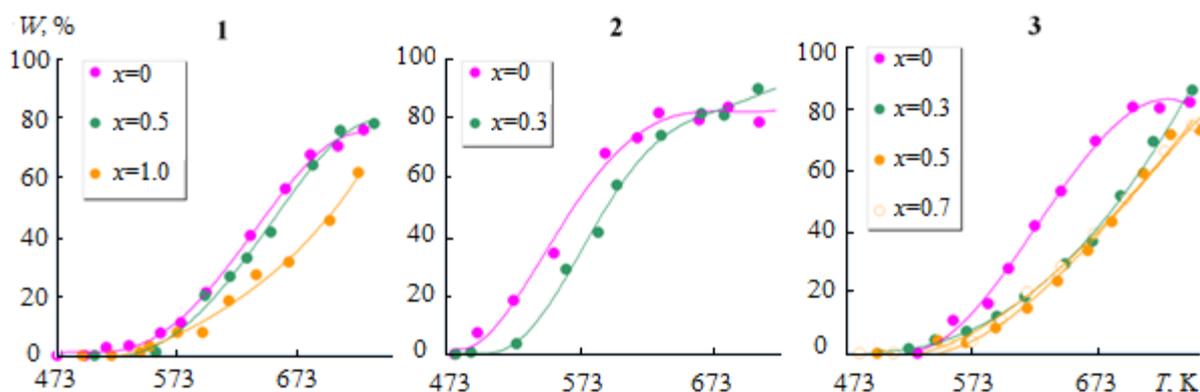


Рис. 32. Температурные зависимости конверсии метанола на фосфатах $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $\text{M} - \text{Co}$ (1), Ni (2), Cu (3).

Так, начало превращения метанола на фосфатах никеля наблюдалось уже при $T = 493 \text{ K}$, а степень его конверсии при $T = 723 \text{ K}$ приближалась к 90%. На фосфатах меди и кобальта температура начала реакций превращений метанола составляла $T = (523-553) \text{ K}$, а достигаемая при высоких температурах степень конверсии находилась в интервале 62–86%.

Превращения метанола в изученном интервале температур протекали по двум основным направлениям – дегидрирование (1) и дегидратация (2):



Образующийся при этом формальдегид является один из важных продуктов органического синтеза, который в промышленности получают окислительной конверсией метанола [134]. Другим ценным продуктом конверсии метанола является диметиловый эфир (перспективное дизельное топливо), который в промышленности в небольших количествах производят из природного газа, угля или биомассы [135].

Селективность катализатора для обеих реакций сильно зависела от его состава и температуры (Рис. 33).

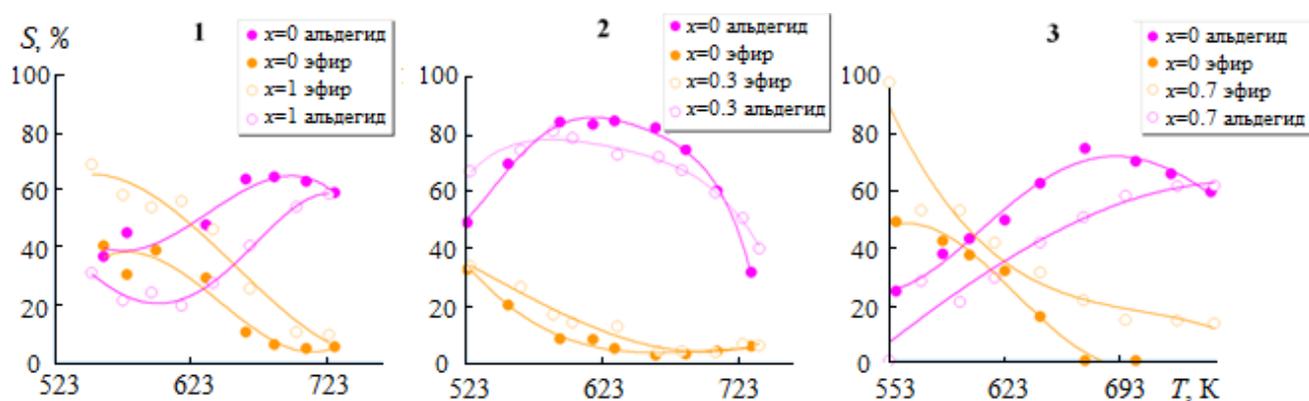


Рис. 33. Селективность по формальдегиду и диметиловому эфиру при превращении метанола на фосфатах $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ с $M - Co$ (1), Ni (2), Cu (3).

Для всех изученных фосфатов селективность получения формальдегида сначала увеличивалась с ростом температуры, а затем при температурах выше $T = 673$ К уменьшалась вследствие окисления реагентов с образованием заметных количеств CO_2 . Наилучшая селективность по формальдегиду достигалась при использовании в качестве катализаторов никельсодержащих фосфатов, способствующих протеканию реакции дегидрирования. Значение селективности по формальдегиду с ростом температуры проходило через максимум (81–83% при $T = (493–663)$ К для $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($x = 0$)). С учетом роста конверсии метанола с температурой оптимальными условиями получения формальдегида можно считать температурный интервал $T = (613–633)$ К при использовании катализатора $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($x = 0$): выход получаемого продукта при этом достигает 3.7 ммоль \cdot ч $^{-1}$ \cdot г $^{-1}$ катализатора (Рис. 34).

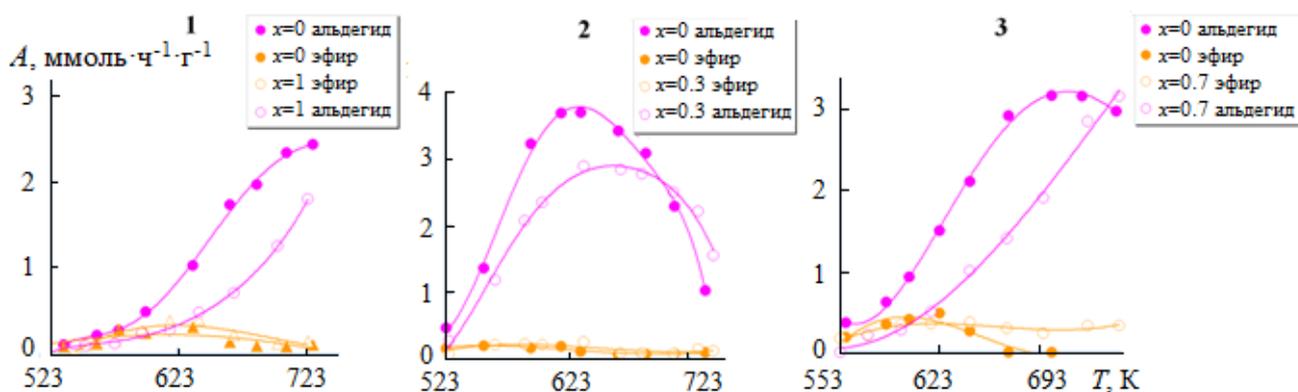


Рис. 34. Выход формальдегида и диметилового эфира на фосфатах $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ с $M - Co$ (1), Ni (2), Cu (3).

В случае реакции на фосфатах меди достигаемый выход формальдегида составляет $3.2 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ при $T = (673-723) \text{ К}$, а для $Co_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($x = 0$) – $2.4 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ при $T = 723 \text{ К}$.

Диметиловый эфир при реакции на фосфатах никеля получался в очень небольших количествах. Использование в качестве катализаторов медь- и кобальтсодержащих фосфатов, а также введение в состав фосфатов железа (при $x > 0$) приводило к увеличению селективности катализатора по диметиловому эфиру. Тем не менее, поскольку этот продукт в приведенных условиях образуется только в области невысоких температур, где конверсия метанола невелика, его выход не превышал $0.40-0.48 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$.

Преимущественное образование формальдегида на фосфатах $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ определяется как наличием у титана низших степеней окисления (помимо +4), так и присутствием в их составе ионов никеля, кобальта и меди, способных менять степень окисления и являющихся возможными активными центрами дегидрирования метанола.

Введение в состав фосфатов железа, как было установлено, способствует протеканию конкурирующего процесса – дегидратации метанола, определяющейся кислотными свойствами фосфатов. Очевидно, что на ионах Fe^{3+} возникают кислотные центры Бренстеда. Подобным же образом может повышаться кислотность оксида кремния при частичном замещении Si^{4+} на Al^{3+} [136].

Таким образом, фосфаты $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ являются перспективными катализаторами получения формальдегида. Оптимальные условия их использования для этой цели: температурный интервал $T = (613-633)$ К для катализатора $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($x = 0$). Технологически проведение этой реакции безопаснее, а температура процесса значительно ниже, чем для используемой в промышленности реакции окислительной конверсии метанола ($T = 923$ К).

Фосфаты состава $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Ni, Cu; 0 \leq x \leq 0.5$) исследованы как катализаторы конверсии метанола в температурном интервале $T = (473-723)$ К.

Согласно результатам электронной микроскопии полученные материалы состоят из агломератов неоднородного размера от 0.1 до 10 мкм. Удельная площадь поверхности изученных образцов составляла от $16 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (для $Cu_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$) до $45 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (для $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$) (Табл. 19). Замещение Zr^{4+} на Fe^{3+} ведет к агломерации частиц исследуемых катализаторов. Это объясняется понижением температуры плавления материалов, что способствует их спеканию.

Таблица 19. Удельная площадь поверхности и оцененный на ее основании средний размер частиц для катализаторов состава $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Ni, Cu$).

Состав	Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний размер частиц, нм
$Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	37(2)	160
$Ni_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$	16(1)	370
$Ni_{0.75}Fe_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	24(1)	250
$Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	45(2)	130
$Cu_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$	16(1)	370
$Cu_{0.75}Fe_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	21(1)	290

Для всех изученных катализаторов основным продуктом конверсии был диметиловый эфир, при высоких температурах также наблюдалось образование CO , CO_2 , H_2 . Максимальная (до 95%) конверсия метанола достигалась при использовании $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, в то время как наименее эффективным ($W \sim 60\%$) оказался марганецсодержащий образец (Рис. 35).

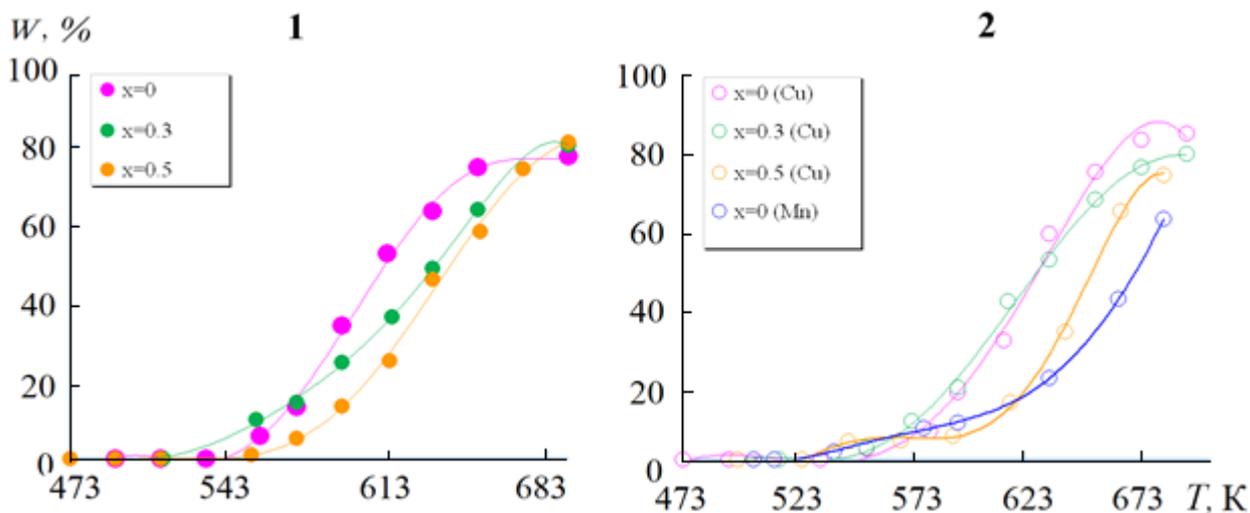


Рис. 35. Зависимость степени конверсии метанола от температуры на катализаторах $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M – Mn, Cu) (2).

Следует отметить, что селективность по диметиловому эфиру для всех катализаторов при высоких температурах понижается (Рис. 36).

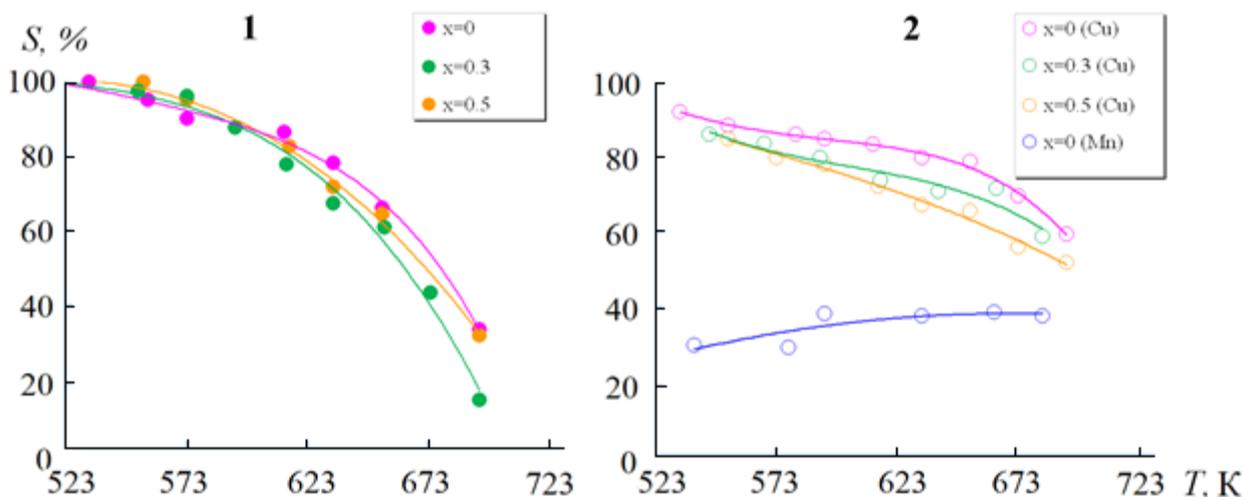
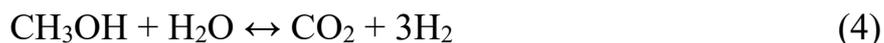


Рис. 36. Селективность по диметиловому эфиру на катализаторах $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M – Mn, Cu) (2).

При этом повышается скорость процессов дегидрирования метанола и парового риформинга, протекающего по уравнениям (3)–(5):



С ростом температуры наблюдается уменьшение выхода диметилового эфира и увеличение концентрации водорода в продуктах конверсии. Увеличение содержания водорода наблюдается также при введении в состав катализатора железа, способного катализировать как кислотнo–основные, так и окислительно–восстановительные процессы.

В реакциях на всех катализаторах концентрация монооксида углерода сохранялась на низком уровне. Кроме диметилового эфира и водорода, в заметных количествах получался лишь диоксид углерода. Это обусловлено тем, что начинающийся при достаточно низких температурах процесс дегидратации метанола (реакция (2)) обеспечивает достаточно высокую концентрацию водяных паров для протекания процессов парового риформинга метанола (реакция (4)).

Для всех катализаторов прослеживается закономерное снижение селективности по отношению к реакции (2) при замещении части циркония на железо, по–видимому, связанное с достаточно активным участием ионов циркония в реакции дегидратации [30].

С учетом всех факторов, наилучшим катализатором получения диметилового эфира в изученных рядах проявил себя двойной фосфат меди–циркония ($W = 81\text{--}83\%$, $A = 4.64 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$). Для никельсодержащих материалов наблюдалось более активное протекание побочных процессов с повышением температуры. Еще более низкую селективность во всем диапазоне температур проявлял марганецсодержащий фосфат, что обусловлено активностью никеля и марганца в окислительно–восстановительных процессах дегидрирования метанола и его паровой конверсии [137].

Полученные катализаторы на основе фосфатов никеля–циркония и меди–циркония конкурентоспособны с промышленными катализаторами конверсии метанола.

Так, по каталитической активности они превосходят известные оксидные ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, $A = 0.9\text{--}3.0$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹) и фосфатные катализаторы ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$, $A = 1.2\text{--}2.7$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹), приведенные в работах [20, 138–140] и уступают лишь цеолиту H-ZSM-5 [141]. По своей селективности они немного уступают лишь алюмосиликатным и алюмофосфатным системам [20, 138].

4.1.2 Каркасные фосфаты, включающие металлы в степенях окисления +2, +3 и +4, как катализаторы конверсии этанола

Риформинг этанола представляет большой интерес ввиду возможности получения таких ценных продуктов как водород, этилацетат, бутadiен, и одновременно позволяет изучать поверхностные характеристики каталитических систем. Он может быть использован как модельная реакция для проведения исследований в гетерогенном катализе.

В настоящей работе исследованы каталитические фосфатов $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M – Mn, Ni, Cu) и $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ в реакциях конверсии этанола в инертной атмосфере в интервале температур $T = (473\text{--}673)$ К. Характеристики поверхности некоторых изученных образцов приведены в Табл. 20.

На всех изученных образцах реакция превращения этанола протекала по 3 направлениям: внутри- и межмолекулярная дегидратация (с образованием этилена и диэтилового эфира, соответственно), а также дегидрирование (до ацетальдегида):

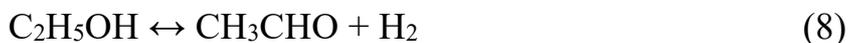


Таблица 20. Характеристика поверхности фосфатов вида $M_{0.5(1+x)}Al_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Cu; E - Ti, Zr$).

Состав	Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, $m^2 \cdot g^{-1}$	Удельный диаметр пор, $cm^3 \cdot g^{-1}$	Диаметр пор, нм
$Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	20(1)	0.05	10
$Mn_{0.6}Al_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$	34(2)	0.20	22
$Mn_{0.6}Al_{0.2}Zr_{1.8}(PO_4)_3$	21(1)	0.07	13
$Mn_{0.85}Al_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$	26(1)	0.05	26
$Cu_{0.6}Al_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$	9(4)	0.04	18

Предполагается, что образование продуктов реакции дегидратации протекает частично на Ti^{4+} (или Zr^{4+}) и Al^{3+} центрах. Образование же альдегида протекает на окислительно–восстановительных центрах (M^{2+}).

Фосфаты $Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0; 0.2$) исследованы как катализаторы риформинга этанола в интервале температур $T = (473–723)$ К. Сравнение результатов, полученных для исходных образцов и в повторных опытах с теми же образцами (Рис. 37–39 и Рис. 1–3 Приложения 2) показало,

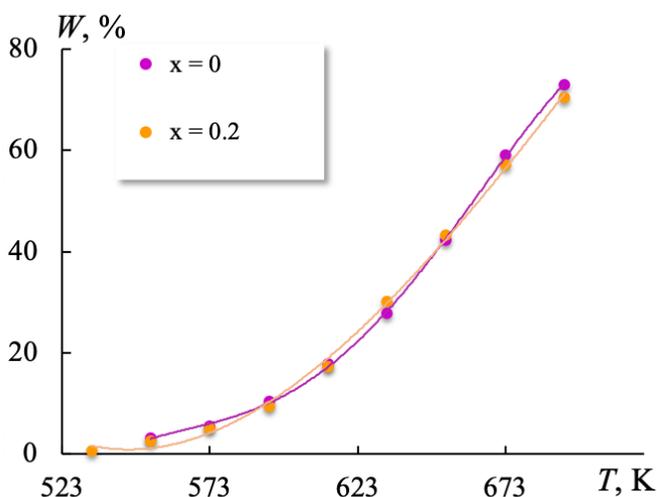


Рис. 37. Температурная зависимость степени конверсии этанола $Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

что изученные фосфаты характеризуются высокой стабильностью к действию реакционной среды. Однако по результатам рентгенофазового анализа выявлено, что проведение каталитических испытаний у большинства образцов вызывало появление небольшой доли аморфной составляющей (сама структура сохранялась), что

свидетельствует об активном участии изученных катализаторов в процессе конверсии этанола.

В экспериментах с никельсодержащими катализаторами максимальная конверсия спирта при $T = 693$ К составила 73% на образце с $x = 0$ и 70% на образце с $x = 0.2$. В ходе превращения спирта наблюдалось образование ацетальдегида, диэтилового эфира и этилена (Рис. 38).

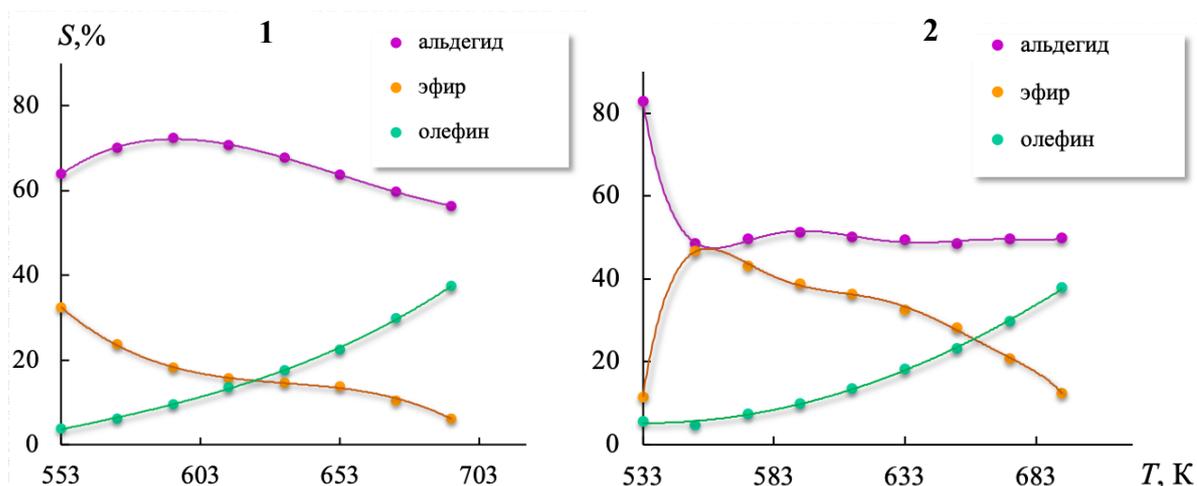


Рис. 38. Температурные зависимости селективности этанола $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0$ (1), $x = 0.2$ (2) (исходный опыт).

Катализатор $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) характеризовался высокой селективностью по ацетальдегиду, что обусловлено активностью ионов никеля и титана в качестве центров окислительно–восстановительных реакций. С введением в состав фосфата ионов алюминия, играющих роль кислотных центров, среди продуктов конверсии наблюдалось повышение содержания диэтилового эфира (Рис. 38 и Рис. 2 Приложения 2). Спад кривых селективности на Рис. 38 при повышении температуры обусловлен термическим разложением этанола с образованием оксидов углерода (II) и (IV). Таким образом, никельсодержащие катализаторы характеризуются схожим воздействием на реакционную среду в процессах конверсии метанола и этанола.

Выход продуктов в ходе риформинга представлен на Рис. 39. По значению выхода ацетальдегида ($A = 63.4$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹, $T = 693$ К) катализатор $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ конкурентоспособен по сравнению с промышленными катализаторами дегидрирования этанола ($\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{–Aq}$, $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{–IE}$ с выходом $A = 4.7, 79.8$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹, соответственно [142];

ZnO+CuO+Al₂O₃ ($A = 31.5 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) [143]; Ag/MnO_x/SiO₂ ($A = 1.6 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) [144]).

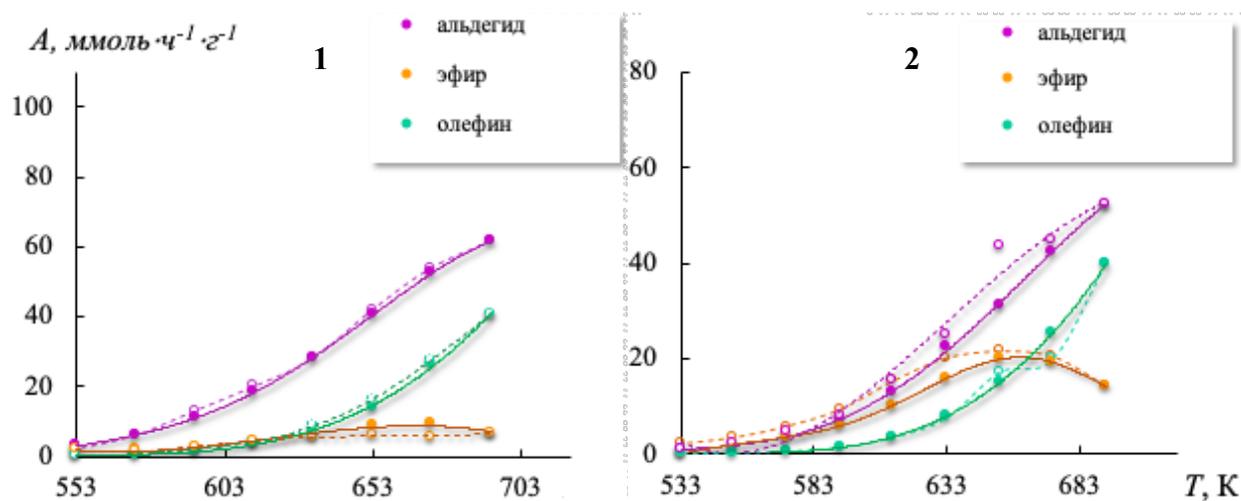


Рис. 39. Выход ацетальдегида, диэтилового эфира и этилена на катализаторах Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ с $x = 0$ (1), $x = 0.2$ (2) (исходный опыт, тонкие линии – режим нагрева, пунктирные – режим охлаждения).

Основные результаты каталитических испытаний фосфатов Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ ($x = 0; 0.2$) представлены в Табл. 21.

Таблица 21. Каталитические характеристики Ni_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃: суммарная конверсия этанола при $T = 653 \text{ К}$, W , %; селективность, S_{653} , %; энергия активации, E_a , кДж·моль⁻¹.

x	W_{653}	S_{653}			E_a		
		AcA*	Et**	DEE***	AcA	Et	DEE
Исходный опыт							
0	42	64	22	14	74	111	53
0.2	43	49	23	28	54	127	71
Повторный опыт							
0	43	69	23	8	69	105	48
0.2	44	54	20	29	52	123	74

* AcA – ацетальдегид; ** Et – этилен; *** DEE – диэтиловый эфир.

Исследованы каталитические фосфатов состава Cu_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ ($x = 0; 0.2$) в реакциях конверсии этанола в инертной атмосфере. Риформинг этанола также протекал по реакциям (6)–(8).

Общая степень конверсии на фосфатах меди–алюминия–титана была невысока и не превышала 20% при $T = 653 \text{ К}$ (Табл. 22). Введение иона-допанта (Al³⁺) практически не влияло на значение общей конверсии спирта,

однако изменяло направление процесса в сторону дегидратации этанола: с ростом x среди продуктов увеличивалось содержание этилена и диэтилового эфира (Табл. 22). На образце $\text{Cu}_{0.65}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.2$) суммарная конверсия спирта при $T = 653$ К составила 18.5% с селективностью по этилену (основному продукту реакции) 72%.

Таблица 22. Каталитические характеристики $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: суммарная конверсия этанола при $T = 653$ К, W , %; селективность, S_{653} , %; энергия активации, E_a , кДж·моль⁻¹.

x	W_{653}	S_{653}			E_a		
		AcA*	Et**	DEE***	AcA	Et	DEE
Исходный опыт							
0	15	31	53	14	100	160	132
0.2	19	10	70	20	105	135	80
Повторный опыт							
0	17	28	55	16	95	154	127
0.2	18	12	74	17	99	139	76

* AcA – ацетальдегид; ** Et – этилен; *** DEE – диэтиловый эфир.

Фосфаты вида $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) исследованы как катализаторы в реакциях превращения этанола в диапазоне температур $T = (473\text{--}673)$ К. Изученные катализаторы характеризуются высокой стабильностью работы как в режиме охлаждения, так и в повторном опыте. Степень конверсии спирта в изученных условиях варьировалась от 50 до 70% (Рис. 40–42). Состав фосфатов существенно влиял на селективность протекания реакции (Рис. 41). Максимальная конверсия спирта на

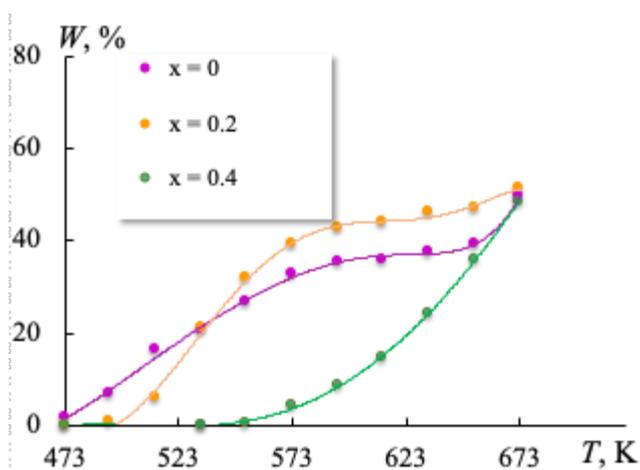


Рис. 40. Температурные зависимости конверсии этанола на катализаторах $\text{Mn}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

$\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) составила ~50% при $T = 673$ К. Основным продуктом реакции на этом катализаторе был ацетальдегид с селективностью превращения ~50% ($T = 673$ К). С ростом содержания Al^{3+} в составе фосфата, как и в предыдущем случае, направление конверсии

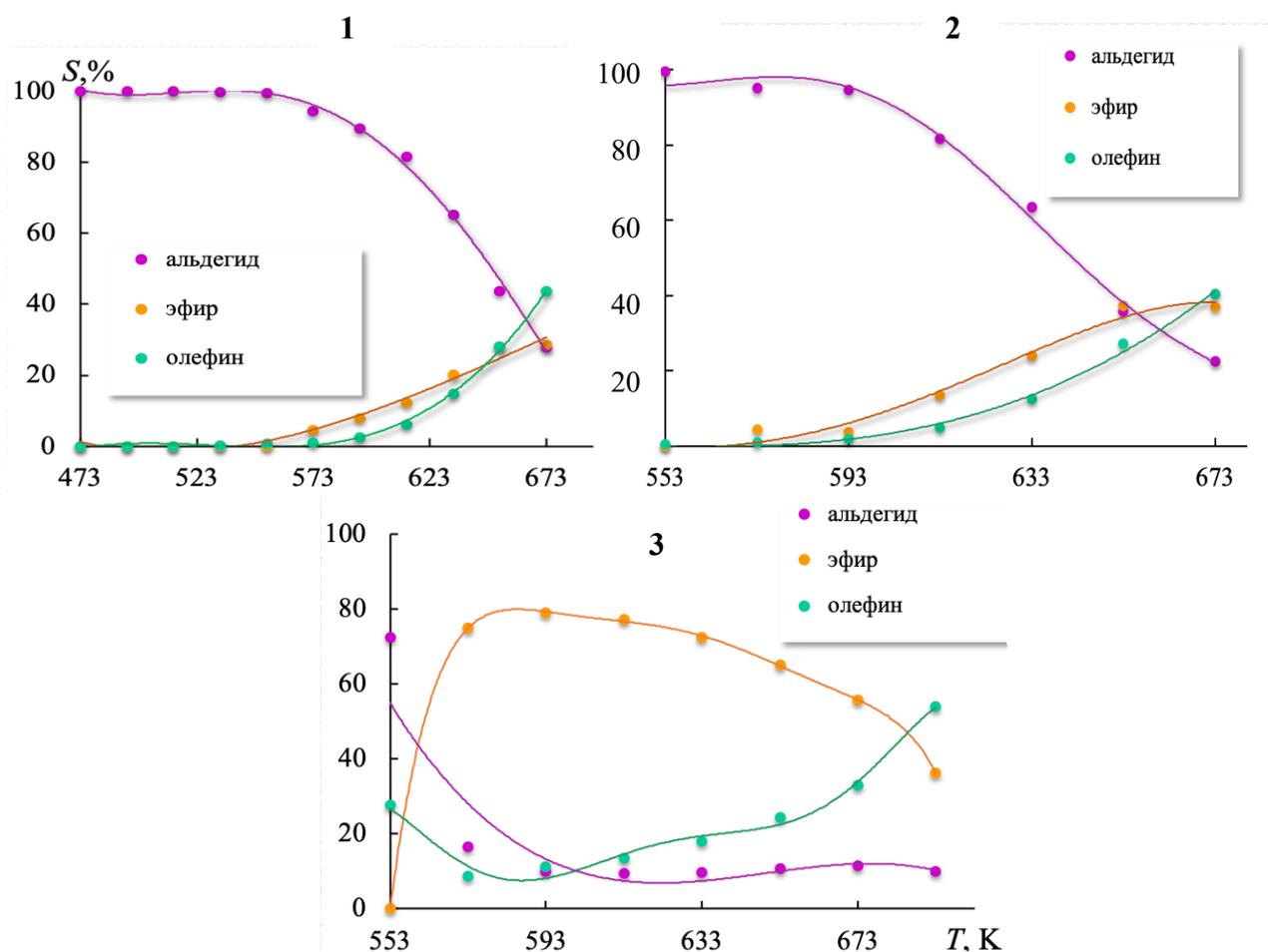


Рис. 41. Температурные зависимости селективности на катализаторах $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$: $x = 0$ (1); 0.2 (2); 0.4 (3).

смещалось в сторону образования диэтилового эфира.

Высокая селективность по диэтиловому эфиру для фосфата с $x = 0.4$ сочеталась с небольшой степенью конверсии спирта в том же диапазоне температур. Выход продуктов риформинга этанола на изученных катализаторах представлен на Рис. 42.

Основные результаты каталитических испытаний твердого раствора $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ представлены в Табл. 23.

Таблица 23. Каталитические характеристики $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$: суммарная конверсия этанола при $T = 653$ К, W_{653} , %; селективность, S_{653} , %; энергия активации, E_a , кДж·моль⁻¹.

x	W_{653}	S_{653}			E_a		
		AcA*	Et**	DEE***	AcA	Et	DEE
0	39	41	28	28	29	129	51
0.4	36	11	24	65	70	126	67

* AcA – ацетальдегид; ** Et – этилен; *** DEE – диэтиловый эфир.

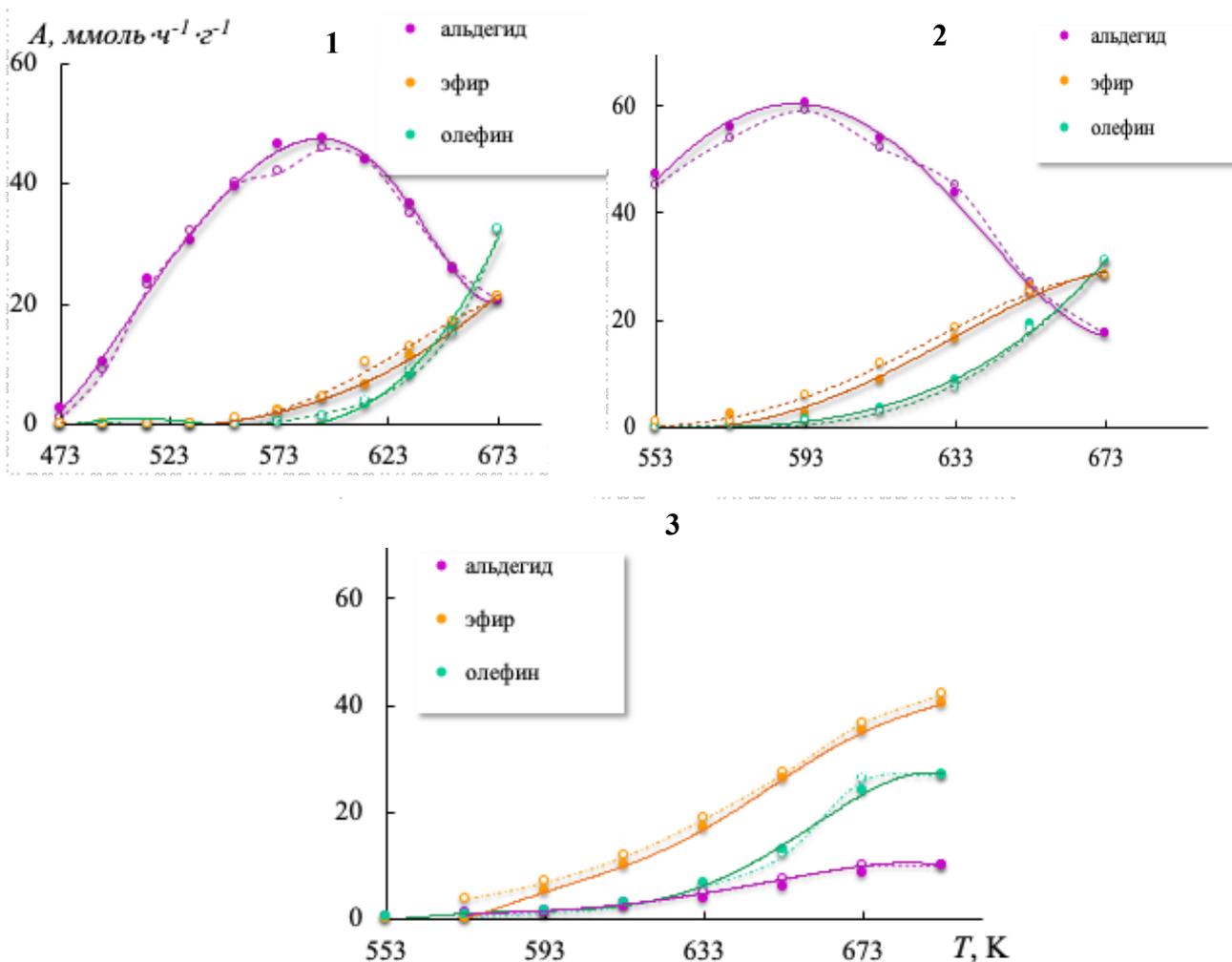


Рис. 42. Выход ацетальдегида, диэтилового эфира и этилена на катализаторах $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ с $x = 0$ (1), $x = 0.2$ (2), $x = 0.4$ (3) (исходный опыт, тонкие линии – режим нагрева, пунктирные – режим охлаждения).

Таким образом, введение алюминия в состав фосфатов способствует формированию новых каталитически активных центров образования эфира.

Согласно Табл. 20, при этом увеличивается объем пор фосфата, что позволяет двум молекулам спирта одновременно адсорбироваться на поверхности катализатора.

Для выяснения роли различных каталитических центров построены температурные зависимости выхода продуктов на катализаторах $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Ni, Cu, Mn$) в координатах Аррениуса на примере фосфатов $Ni_{0.6}Al_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$ и $Mn_{0.7}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$. Полученные зависимости имеют линейный вид с линейным коэффициентом корреляции не менее 0.96 (Рис. 43, 44 и Рис. 4 Приложения 2). Рассчитанные из этих зависимостей значения экспериментальной энергии активации приведены в Табл. 21–23.

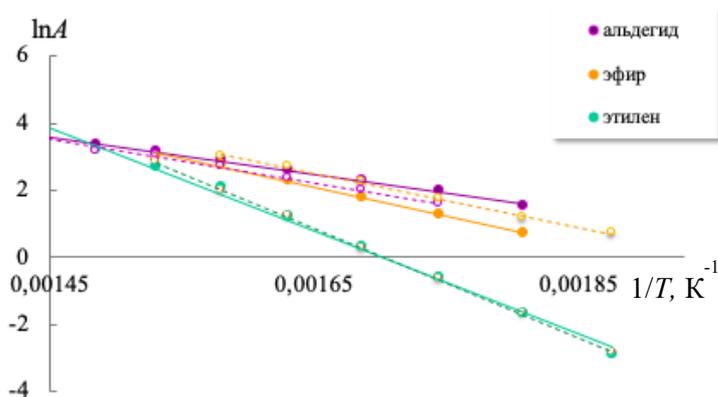


Рис. 43. Температурная зависимость выхода продуктов на $\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ в Аррениусовских координатах (исходный опыт, тонкие линии – режим нагрева, пунктирные – режим охлаждения).

реакции дегидрирования.

Для медьсодержащих катализаторов (Табл. 22) увеличение выхода продуктов реакций дегидратации с ростом x связано с внедрением дополнительных кислотных центров (Al^{3+}), на которых могут идти процессы внутри– и межмолекулярной дегидратации, что подтверждается уменьшением экспериментальной энергии активации реакций образования этилена и диэтилового эфира.

Для марганецсодержащих образцов, согласно Табл. 23, при введении алюминия в состав фосфатов изменяется соотношение значений энергии активации для различных направлений конверсии. Если для образца с $x = 0$

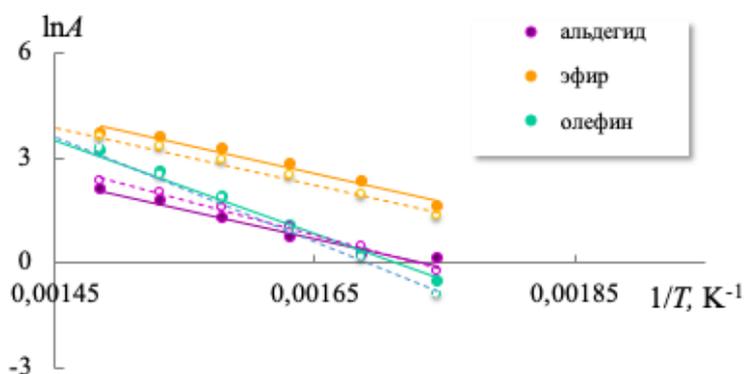


Рис. 44. Температурная зависимость выхода продуктов на $\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ в Аррениусовских координатах (исходный опыт, тонкие линии – режим нагрева, пунктирные – режим охлаждения).

Для никельсодержащих катализаторов с ростом x (ростом содержания никеля) наблюдается уменьшение энергии активации реакции образования ацетальдегида, обусловленное высокой активностью ионов Ni^{2+} (большей, чем у Cu^{2+} , Mn^{2+}) в качестве центров протекания

реакции дегидрирования, то для фосфата с $x = 0.4$ с минимальной энергией активации проходит реакция межмолекулярной дегидратации. Таким образом, анализ

полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что в состав каталитически активного центра реакции межмолекулярной дегидратации входит ион алюминия. При этом значительное различие значений экспериментальной энергии активации реакций свидетельствует о протекании реакций межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации на центрах различной природы (Табл. 23).

На фосфатах общей формулы $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0, 0.2, 0.7$) основными наблюдаемыми реакциями были дегидрирование этанола с образованием ацетальдегида и дегидратация спирта до диэтилового эфира. (Табл. 24).

Таблица 24. Каталитические характеристики $Mn_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$: суммарная конверсия этанола при $T = 653$ К; W_{653} , %; селективность, S_{653} , %; энергия активации, E_a , кДж·моль⁻¹.

x	W_{653}	S_{653}		E_a		
		AcA *	DEE**	AcA	DEE	Et***
0	29	53	35	75	81	131
0.7	34	50	41	88	60	126

* AcA – ацетальдегид; ** DEE – диэтиловый эфир; *** Et – этилен.

Степень конверсии этанола в этилен для этих катализаторов не превышала 5–7%. Введение в состав фосфатов алюминия, как и в предыдущих случаях, приводило к росту селективности катализатора по диэтиловому эфиру, однако общая степень конверсии спирта для этих образцов составляла ~30% при $T = 653$ К и почти не зависела от состава фосфатов. Таким образом, тройные марганец–алюминий–цирконий фосфаты можно считать кислотными катализаторами в реакции образования диэтилового эфира с селективностью до 50%.

Результаты каталитических испытаний показали сложный характер наблюдаемых процессов, однако можно выделить несколько закономерностей. Образование ацетальдегида протекает на ионах M^{2+} и Ti^{4+} , способных к перемене степени окисления. Таким образом, максимальный выход ацетальдегида ($A = 63.4$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹) с наибольшей селективностью ($S = 50\%$) и степенью превращения этанола ($W = 75\%$) получен на фосфате

$\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) при $T = 693$ К. Введение в состав фосфатов алюминия в общем случае увеличивает кислотные свойства катализаторов и позволяет сместить равновесие реакций в сторону образования эфира по реакции межмолекулярной дегидратации. Оптимальным условием синтеза диэтилового эфира в изученной системе является использование в качестве катализатора $\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ при $T = 653$ К ($W = 50\%$, $S = 80\%$, $A = 43$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹).

Таким образом, каталитические свойства фосфатов структурных типов NZP и SW в модельных реакциях риформинга спиртов имеют сложный характер, зависящий одновременно от химического состава и характеристик поверхности. Преимуществом таких катализаторов является относительно высокая активность в рассмотренных реакциях и стабильность работы при действии повышенных температур.

При сравнении с литературными данными по каталитическим испытаниям фосфатов каркасного строения в реакциях риформинга этанола можно сделать вывод, что каталитическая активность изученных фосфатов сопоставима с ранее опубликованными результатами исследований риформинга этанола на NZP-фосфатах лития, циркония, гафния и индия [25, 26, 27]. В отдельных случаях температура рассмотренного процесса ниже ($T = 653$ К), в то время для $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ процесс проводят при $T = 783$ К и $T = 723$ К для $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ [27] в аналогичных условиях.

По величине выхода целевого продукта фосфат $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ конкурентоспособен с некоторыми промышленными катализаторами получения ацетальдегида из этанола ($\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-Aq}$, $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-IE}$ с выходом $A = 4.7, 79.8$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹, соответственно [142]; $\text{ZnO}+\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ($A = 31.5$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹) [143]; $\text{Ag}/\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ ($A = 1.6$ ммоль·ч⁻¹·г⁻¹) [144]).

4.2 Тепловое расширение

Проведенные исследования показали перспективы применения сложных фосфатов структурных типов NЗР и SW в качестве катализаторов синтеза альдегидов и диметилового эфира. Поскольку условия проведения гетерогенно–каталитических реакций подразумевают нагрев катализаторов до повышенных температур и их охлаждение, необходимо знать не только пределы термической стабильности фосфатов, но и характеристики их термического поведения, в частности, возможности деформации структуры при нагревании. С этой целью проведено исследование теплового расширения фосфатов методом терморентгенографии.

4.2.1 Характеристики теплового расширения NЗР–фосфатов, включающих элементы в степенях окисления +2, +3 и +4

Изучено тепловое расширение впервые синтезированных тройных фосфатов структурного типа NЗР: фосфат $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ исследован в интервале температур $T = (173–473)$ К, образец $MnFeTi(PO_4)_3$ – в области $T = (298–1073)$ К. По рентгенографическим данным рассчитаны параметры элементарных ячеек фосфатов $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ и $MnFeTi(PO_4)_3$ a и c при разных температурах (Рис. 45, 46).

О влиянии температуры на структурные искажения изученных веществ судили по коэффициентам линейного термического расширения (КЛТР) (Табл. 25).

В структуре $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (Рис. 45, Табл. 25) с ростом температуры происходит уменьшение параметра a и увеличение параметра c , что можно назвать характерным поведением NЗР–фосфатов с частично заполненными полостями структуры. Колонки полиэдров каркаса при нагревании расширяются вдоль оси c , но наличие вакантных полостей обуславливает скручивание этих колонок в перпендикулярном направлении, приводящее к уменьшению параметра a .

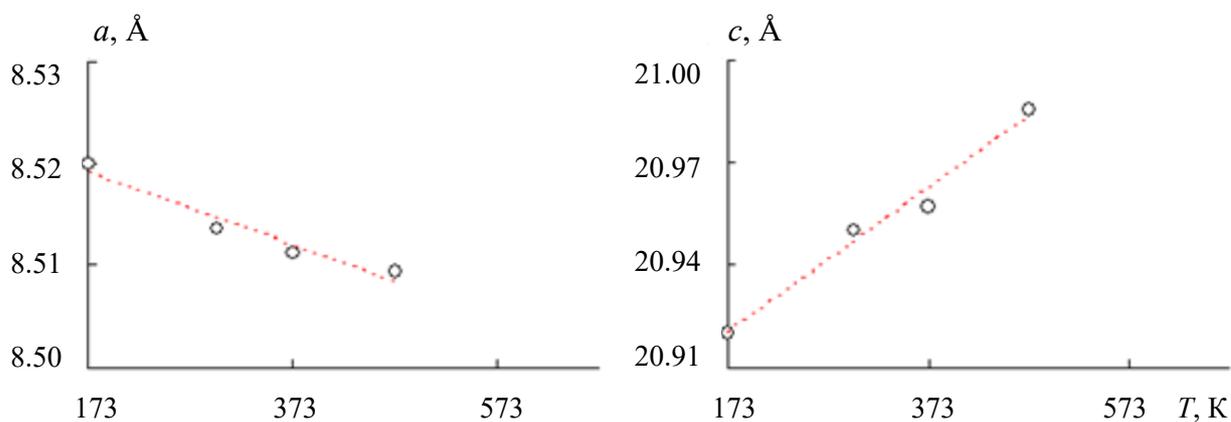


Рис. 45. Температурные зависимости параметров ячейки фосфата $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

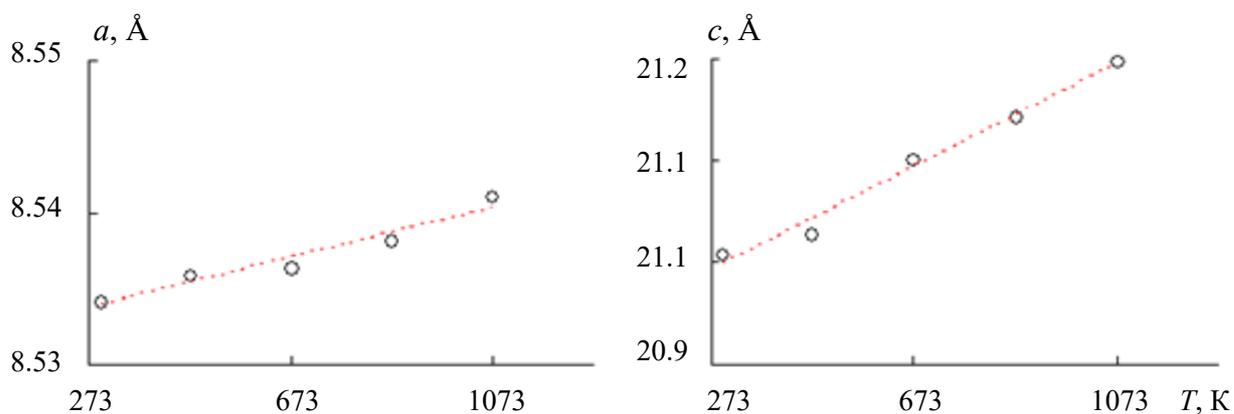


Рис. 46. Температурные зависимости параметров ячейки фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 25. Коэффициенты теплового расширения фосфатов $\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Соединение	$\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$
Интервал T , К	173–473	298–1073
$\alpha_a \cdot 10^6$, K^{-1}	-4.7 ± 0.3	1.1 ± 0.3
$\alpha_c \cdot 10^6$, K^{-1}	13.8 ± 0.5	12.3 ± 0.5
$ \alpha_a - \alpha_c \cdot 10^6$, K^{-1}	18.5 ± 0.5	11.2 ± 0.5
$\alpha_{av} \cdot 10^6$, K^{-1}	1.5	4.8

В структуре фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$ полностью заполненные позиции в полостях препятствуют сжатию ячейки вдоль оси a , и для этого вещества прослеживается тенденция незначительного изменения параметра a и заметного увеличения параметра c гексагональной ячейки с ростом

температуры. Подобным поведением при нагревании обладают и тройные фосфаты вида $MgFeTi(PO_4)_3$ ($M - Mg, Sr, Ba$) (Табл. 1).

По значению среднего линейного коэффициента теплового расширения (α_{av}) фосфат $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ относится к малорасширяющимся, $MnFeTi(PO_4)_3$ является среднерасширяющимся материалом. Небольшое значение α_{av} у алюминий–титан фосфата марганца связано с противоположными по знаку значениями его линейных коэффициентов расширения (α_a, α_c), однако анизотропия расширения этого вещества значительна (Табл. 25). В целом, результаты исследования теплового расширения NZP–фосфатов коррелируют с имеющимся литературными данными для веществ этой структуры.

Знание средних коэффициентов теплового расширения позволит прогнозировать поведение таких фосфатов при действии повышенных температур и оптимизировать условия их применения.

4.2.2 Характеристики теплового расширения SW–фосфатов, включающих элементы в степенях окисления +2, +3 и +4

Данные по тепловому расширению фосфатов структурного типа вольфрамата скандия до настоящего времени в литературе практически отсутствовали. В связи с этим в настоящей работе проведено терморентгенографическое исследование рядов твердых растворов SW–структуры в широком диапазоне составов.

Изучено тепловое расширение фосфатов $Cu_{0.5(1+x)}R_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$ для $R - Al$; $0 \leq x \leq 0.7$ для $R - Fe$) в диапазоне температур $T = (298-473)$ К (Рис. 47 и 48, Рис. 5 и 6 Приложения 2). Согласно полученным результатам, алюминий– и железосодержащие фосфаты проявляли сходное поведение при нагревании.

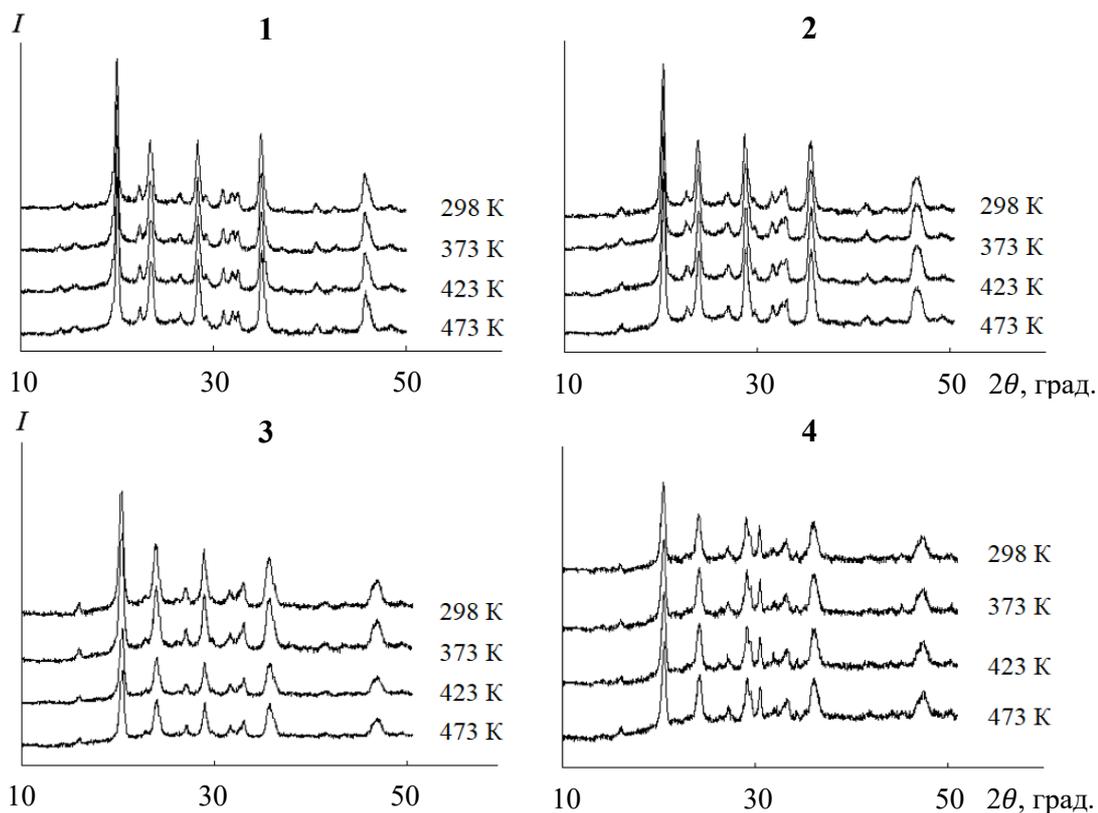


Рис. 47. Рентгенограммы образцов $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Cu}_{0.65}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{Cu}_{0.8}\text{Al}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (4) в интервале $T = (298\text{--}473)$ К.

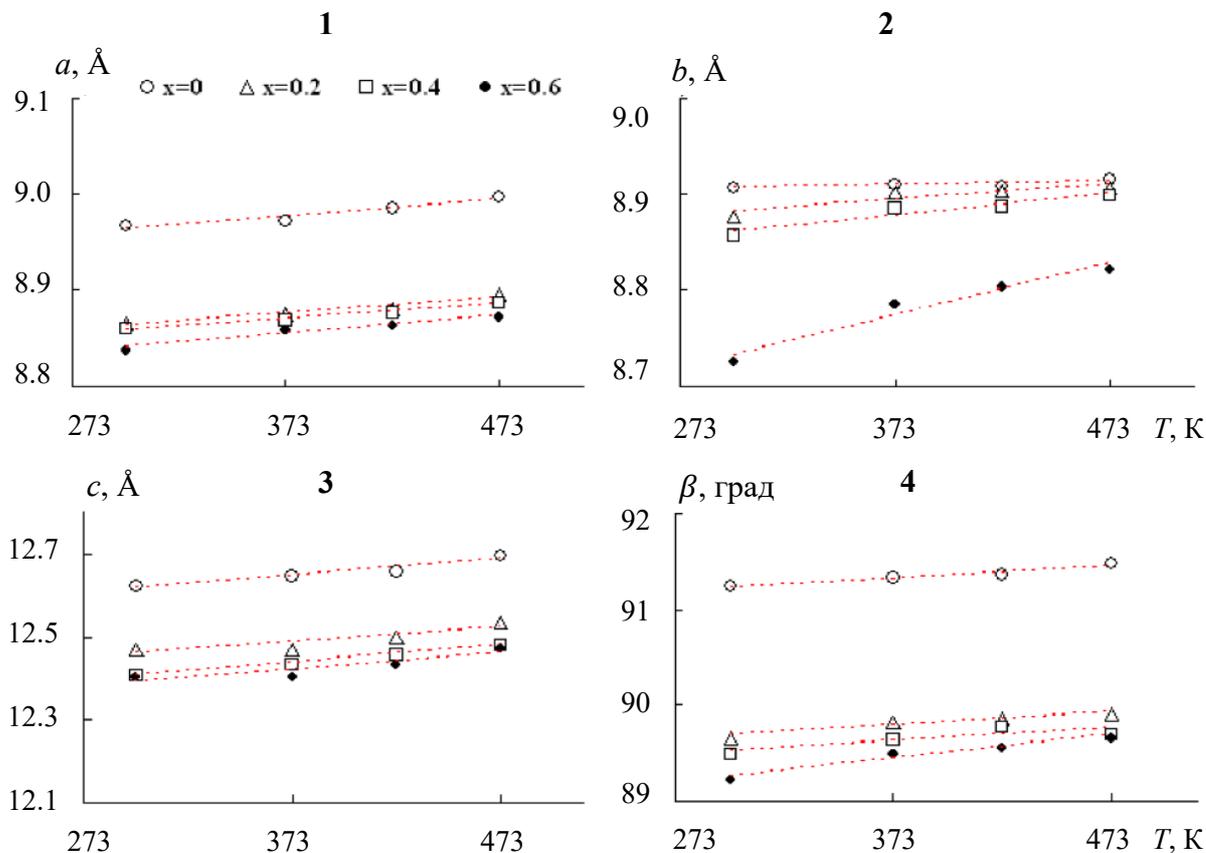


Рис. 48. Температурная зависимость кристаллографических характеристик фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$): a (1), b (2), c (3), β (4) в интервале $T = (298\text{--}473)$ К.

Изученные образцы характеризовались положительным тепловым расширением вдоль всех кристаллографических направлений (a , b , c) и увеличением угла моноклинности β при нагревании, однако анизотропия расширения их ячеек была значительна.

Рассчитанные значения коэффициентов объемного термического расширения (α_V) увеличивались с ростом x : от 4.7 до $12.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для Al-содержащей системы и от 4.7 до $11.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для Fe-содержащей (Рис. 49).

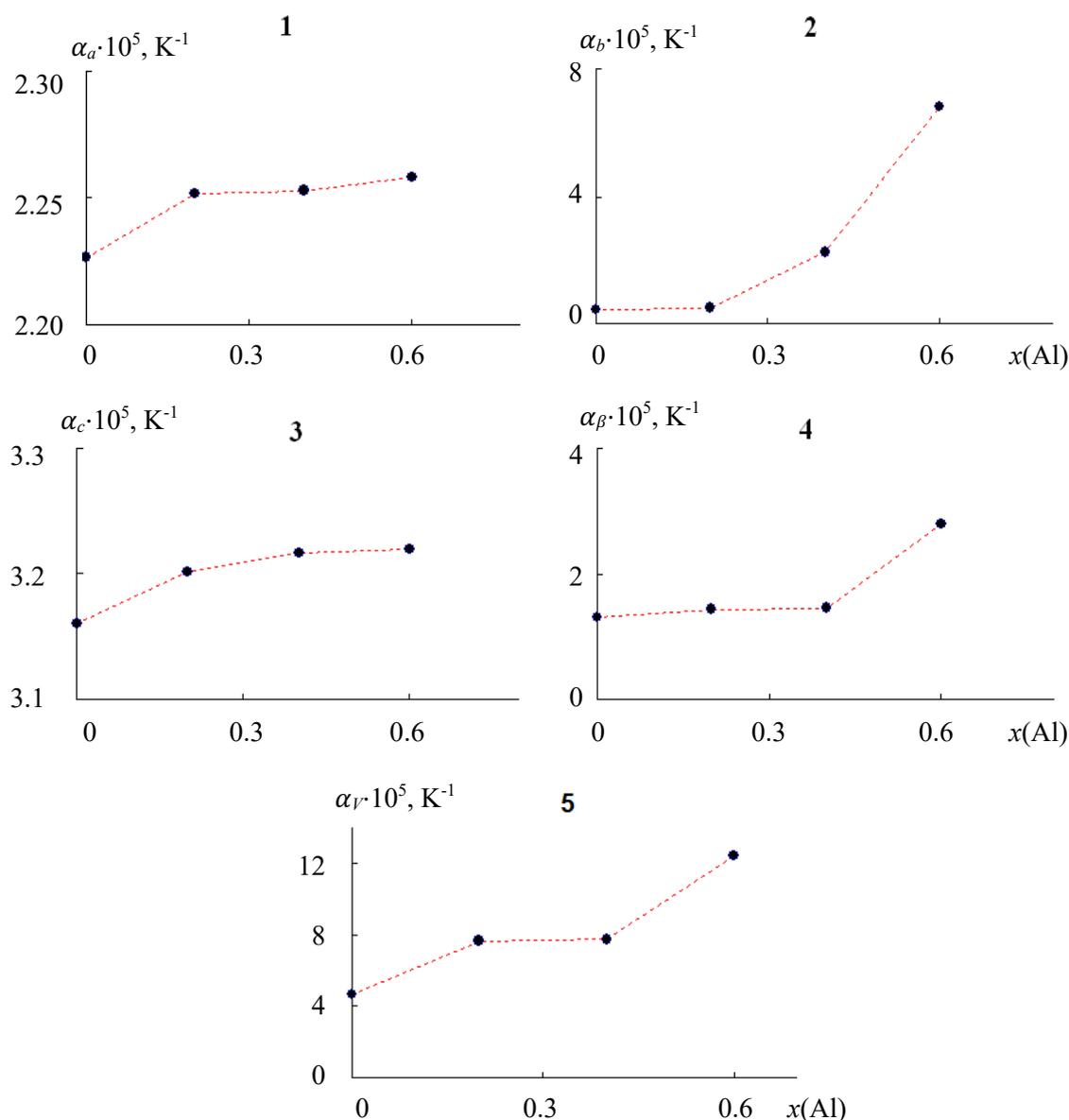


Рис. 49. Концентрационные зависимости термических коэффициентов линейного, углового и объемного расширения от содержания Al^{3+} фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$): α_a (1), α_b (2), α_c (3), α_β (4), α_V (5).

Такой эффект объясняется влиянием конкурирующих факторов уменьшения объема ячейки при замещении ионов циркония на R^{3+} и одновременного заполнения полостей структуры катионами меди.

В результате с ростом x наблюдается все большее искажение кристаллической решетки фосфатов, структура становится менее жесткой и, следовательно, менее устойчивой к действию температуры.

В целом, в структуре фосфатов, принадлежащих к структурному типу SW (моноклинная элементарная ячейка), имеется больше направлений для сжатия или расширения вследствие большего искажения каркаса по сравнению со структурой NZP. Различия в окружении полиэдров рассмотренных структур обуславливают разницу в поведении фосфатов при действии температур: соединения и твердые растворы со структурой SW склонны иметь менее жесткие межатомные связи, которые ответственны за большее растяжение вдоль всех кристаллографических направлений при нагревании, поэтому такие вещества характеризуются более высоким тепловым расширением по сравнению с NZP-фазами.

4.3. Термодинамические свойства фосфатов $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M – Ni, Zn)

Теплоемкость веществ является одной из их фундаментальных термических характеристик. Поскольку в настоящей работе двойные фосфаты $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (M – Ni, Zn; NZP) синтезированы впервые, поставлена задача – изучить их теплоемкость и термодинамические свойства в широком диапазоне температур.

Результаты экспериментальных измерений молярной теплоемкости фосфатов представлены в Таблицах 1 и 2 Приложения 2 и показаны на Рис. 50 вместе со сглаживающими кривыми вида $C_p^o = f(T)$. В ходе измерений на адиабатическом калориметре получены 132 экспериментальных значений теплоемкости C_p^o в диапазоне температур $T = (6.65–345.4)$ К для $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$

и 170 значений при $T = (7.79-348.88)$ К для $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. Теплоемкость образцов варьировалась в интервале от 13% до 30% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Теплоемкость фосфатов плавно возрастает с ростом температуры (Рис. 50) и не имеет особенностей в изученном температурном интервале. Отсутствие полиморфных переходов и фазовых превращений на кривых

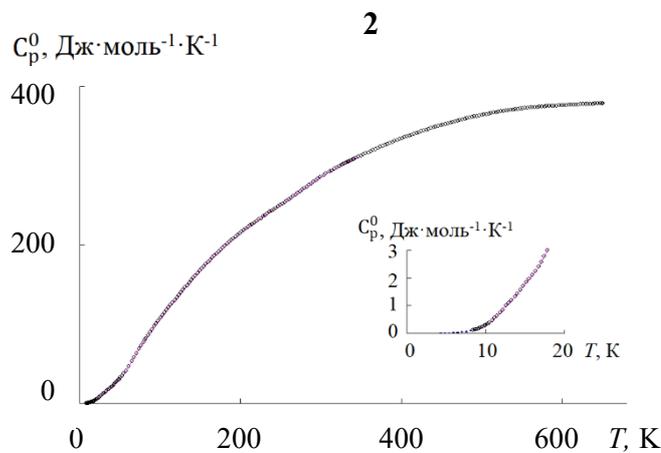
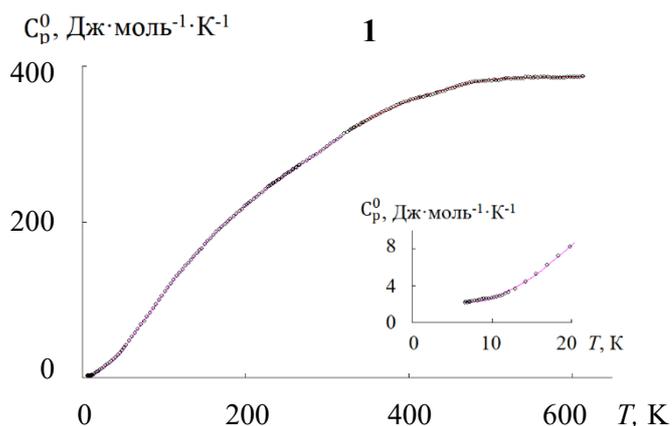


Рис. 50. Кривые теплоемкости $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (1) и $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (2).

$C_p^o = f(T)$ в изученном диапазоне температур обусловлено стабильностью структуры NZP.

Для сглаживания экспериментальных точек применен метод наименьших квадратов и использованы полиномиальные уравнения (10)–(12):

$$C_p^o = \sum_{i=0}^n A_i \left(\frac{T}{30}\right)^i \quad (10)$$

$$C_p^o = \sum_{i=0}^n A_i \cdot \ln \left(\frac{T}{30}\right)^i \quad (11)$$

$$\ln C_p^o = \sum_{i=0}^n A_i \cdot \ln \left(\frac{T}{30}\right)^i \quad (12)$$

Рассчитанные коэффициенты этих полиномов приведены в Таблицах 3 и 4 Приложения 2.

Относительные отклонения экспериментальных и сглаженных значений показаны на Рис. 51. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая утверждают, что теплоемкость стремится к нулю при гелиевых температурах в результате замораживания колебательных уровней (степеней свободы), а при нагреве эти степени свободы размораживаются.

Однако для $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (Рис. 50.1) кривая теплоемкости не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ К, что может быть вызвано неполным замораживанием колебательных уровней вследствие структурных дефектов, обусловленных невысокой температурой синтеза этого образца. Термическая стабильность фосфата невысока, и отжиг выше 1023 К приводил к разрушению его структуры.

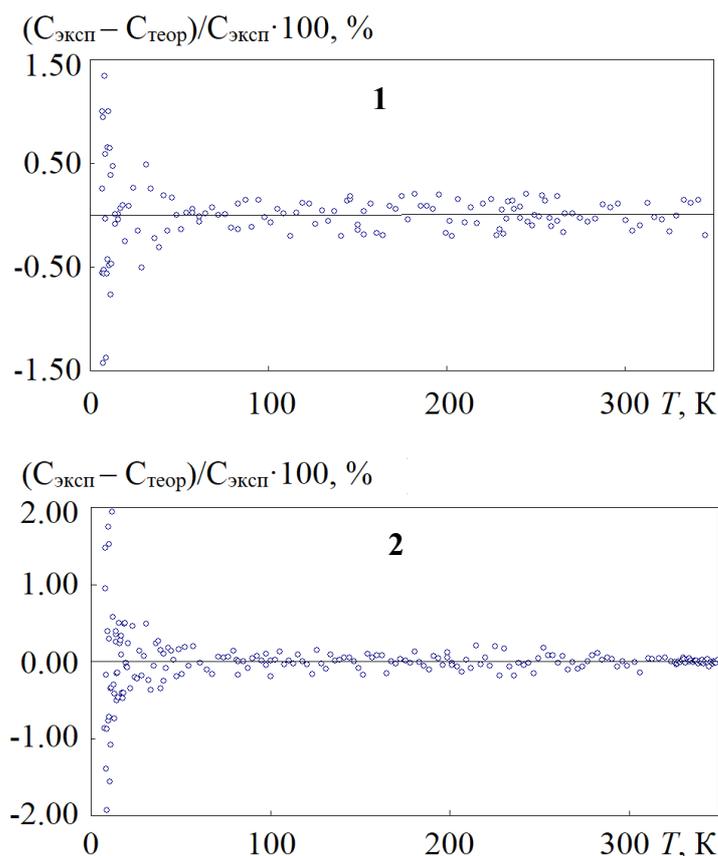


Рис. 51. Относительное отклонение измеренных и рассчитанных значений теплоемкости для фосфатов $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (2).

В литературе имеются данные по исследованию термодинамических свойств соединения с похожей формулой $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [93]. Согласно [93], финальная температура отжига составила $T = 1073$ К, и кривая теплоемкости не имела аномалий в области низких температур. Тем не менее, общий вид кривых теплоемкости фосфатов $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет схожий характер.

Кривая теплоемкости фосфата $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ стремится к нулю с

понижением температуры. Для обработки экспериментальных данных в интервале $T = (7.79-10)$ К и их экстраполяции к 0 К использована экспоненциальная функция (13):

$$C_p^0 = aT^b, \quad (13)$$

где a , b – подобранные параметры. При использовании уравнения (13) получены значения $a = 8.69 \cdot 10^{-7}$ и $b = 5.52$ для $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$. Таким образом,

введение параметров a , b в уравнение (13) позволило рассчитать значения теплоемкости $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ в температурном диапазоне $T = (0-7.79)$ К с относительным стандартным отклонением $u_r(T) = 0.015$. В последующих расчетах предполагалось, что уравнение (13) описывает теплоемкость в интервале $T = (0-7.79)$ К с аналогичной погрешностью.

Экспериментальные значения в интервале температур $T = (35-50)$ К использованы для описания теплоемкости с учетом мультифрактального характера атомных колебательных состояний и расчета его фрактальной размерности D . Согласно фрактальной теории, описанной в работе [145], значение параметра D иллюстрирует характер гетеродинамичности структуры ($D = 1$ для цепочечных, 2 для слоистых и 3 для трехмерных структур) и может быть рассчитано согласно уравнению (14):

$$C_v = 3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)\left(\frac{T}{\theta_{max}}\right)^D \quad (14)$$

где $\gamma(D + 1)$ – γ -функция, $\xi(D + 1)$ – ξ -функция Римана, θ_{max} – характеристическая температура в мультифрактальной модели при полностью возбужденных колебательных уровнях, N – число атомов в формульной единице, k – константа Больцмана.

Без внесения существенной погрешности можно предположить, что при низких температурах ($T < 50$ К) $C_p^o = C_v$. Такое предположение и набор экспериментальных точек по измерению теплоемкости в температурном интервале $T = (35-50)$ К позволили рассчитать значение $D = 3$ для изученных образцов (погрешность определения $\pm 2.0\%$ для $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ и $\pm 1.3\%$ для $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$), что отвечает трехмерной каркасной структуре. Это заключение подтверждается и структурными данными для этих фосфатов, рассмотренными в Главе 3. Рассчитанные значения θ_{max} равны 210 и 230 К для $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ и $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, соответственно.

Согласно правилу Дюлонга–Пти при относительно высоких температурах теплоемкость на 1 атом или 1 моль приблизительно равна для всех элементов. Рассчитанная по этому правилу теплоемкость

$C_p^o = 436.7 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ хорошо согласуется с экспериментальными значениями (Рис. 50).

Вычисление функций ΔH^o и ΔS^o выполнено численным интегрированием кривых $C_p^o = f(T)$ и $C_p^o = \ln f(T)$, соответственно. Функции Гиббса ΔG^o рассчитаны по соответствующим значениям ΔH^o и ΔS^o с использованием уравнения (15):

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (15)$$

Процедура расчетов детально рассмотрена в работе [146].

Сглаженная кривая теплоемкости C_p^o и вычисленные термодинамические функции (энтальпия $H^o(T) - H^o(6.65)$, энтропия $S^o(T) - S^o(6.65)$, функция $-\Phi^o(T)$ фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ с начальной температуры измерений приведены в Табл. 5 Приложения 2. Значения вычисленных термодинамических функций (энтальпия $H^o(T) - H^o(0)$, энтропия $S^o(T)$, функция Гиббса ($-[G^o(T) - H^o(0)]$)) образца $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ приведены в Табл. 6 Приложения 2.

Стандартная энтропия образования $\Delta_f S^o$ двойного фосфата $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ рассчитана по закону Гесса по значению $S^o(T)$ (Табл. 6 Приложения 2) и абсолютным энтропиям простых веществ $\text{Zn}(тв.)$, $\text{Ti}(тв.)$, $\text{O}_2(г.)$, $\text{P}(тв., \text{ бел.})$ при $T = 298.15 \text{ К}$ [147] (Табл. 26).

Таблица 26. Известные значения энтальпий образования некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f S^o$ при $T = 298.15 \text{ К}$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Литература
$\text{Zn}(тв.)$	47.72(15)	[147]
$\text{Ti}(тв.)$	30.76(10)	
$\text{P}(тв., \text{ бел.})$	41.08(25)	
$\text{O}_2(г.)$	205.152(5)	

Рассчитанное значение стандартной абсолютной энтропии образования фосфата цинка–титана составило $\Delta_f S^o = -1166(9) \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. Полученная величина соответствует протеканию следующей реакции:



где *тв.* – твердое состояние, *г.* – газообразное состояние реагента.

Представлялось интересным сравнить полученные результаты с данными для известных изоформульных фосфатов. Из Табл. 2 видно, что полученные в настоящей работе значения изобарной теплоемкости $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($M - Ni, Zn$) при $T = 298.15$ К близки к ранее опубликованным данным ([89–92]) для фосфатов $M_{0.5}E_2(PO_4)_3$ ($M -$ металл в степени окисления +2, $E -$ металл в степени окисления +4) со структурой NЗР и SW (Табл. 2). Высокие значения удельной теплоемкости подтверждают наличие сильных межатомных связей и термическую стабильность таких соединений.

Данные мультифрактальной обработки для некоторых изоформульных соединений структурных типов NЗР и SW представлены в Табл. 27. На основе значений характеристических температур θ_{max} можно сделать вывод, что жесткость структуры $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ и $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ близка к структурной жесткости известных каркасных фосфатов (Табл. 27).

Таблица 27. Характеристические температуры (θ_{max}) для некоторых фосфатов структурных типов NЗР и SW.

Фосфат	Структура	$\Delta T, K$	θ_{max}, K	$\delta, \%$	Литература
$Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	NЗР	35–50	210.1	2.0	Настоящая работа
$Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	NЗР	35–50	230.4	1.3	Настоящая работа
$Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	SW	30–50	207.8	0.6	[93]
$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	NЗР	30–50	218.6	0.5	[90]
$Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	NЗР	30–50	193.9	1.7	[91]
$Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	NЗР	25–50	207.7	0.9	[92]

На кривых теплоемкости ранее исследованных NЗР– и SW–фосфатов аномалии в низкотемпературной области $T < 50$ К не обнаружены. Причиной такого поведения может быть стабильность структур изученных соединений. Только некоторые представители данных семейств претерпевают фазовые превращения в широком интервале температур: например, $Na_5Zr(PO_4)_3$ имеет обратимый изоструктурный фазовый переход при $T = (389–424)$ К [84, 99], $LiZr_2(PO_4)_3$ меняет моноклинную модификацию структуры на ромбоэдрическую и интервале температур $T = (290–338)$ К [7]. Отметим, что

кривые теплоемкости соединений $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NЗР) [90], $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NЗР) [91], $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (SW) [93], $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NЗР) [92] не имеют особенностей во всем изученном диапазоне $T = (6\text{--}670)$ К.

Полученные данные по термодинамическим характеристикам и тепловому расширению NЗР и SW фосфатов являются фундаментальными характеристиками этих веществ и имеют практическую важность при использовании катализаторов на их основе при повышенных температурах. В частности, двойной фосфат никеля–титана и ряд других двойных и тройных фосфатов показали высокую каталитическую активность в реакциях превращения метанола и этанола, поэтому знание их теплофизических свойств представляется необходимым для выбора наилучших условий эксплуатации.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы золь–гель методом фосфаты состава $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ ($M - Mn, Co, Ni, Cu, Zn; R - Al, Fe; E - Ti, Zr$). Образцы исследованы методами рентгенографии, ИК–спектроскопии, электронной микроскопии и микрозондового анализа.
2. В изученных рядах фосфатов установлены концентрационно–температурные пределы реализации твердых растворов структурных типов $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW), и выявлены зависимости их кристаллографических характеристик от химического состава.
3. Проведено структурное исследование (метод Ритвельда) новых фосфатов $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (NZP), $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (NZP), $MnFeTi(PO_4)_3$ (NZP), $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ (SW), $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (NZP). Показано, что в рассмотренных структурах позиции каркаса занимают высокозарядные катионы титана и циркония совместно с ионами алюминия и железа. Катионы M^{2+} частично или полностью заселяют полости этих структур.
4. Изучены каталитические характеристики фосфатов $M_{0.5(1+x)}R_xE_{2-x}(PO_4)_3$ в модельных реакциях риформинга метанола и этанола. Некоторые фосфатные катализаторы по значению выхода целевого продукта конкурентоспособны с промышленными катализаторами синтеза формальдегида, ацетальдегида и диметилового эфира. Выявлены оптимальные условия получения этих продуктов.
5. Исследовано тепловое расширение фосфатов $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (NZP), $MnFeTi(PO_4)_3$ (NZP) и $Cu_{0.5(1+x)}R_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($R - Al, Fe; SW$), охарактеризована зависимость коэффициентов теплового расширения от состава и структуры этих веществ. Показана возможность регулирования теплового расширения фосфатов путем изменения химического состава твердых растворов.
6. Охарактеризована теплоемкость и стандартные термодинамические функции новых соединений $M_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($M - Ni, Zn$) в интервале температур $T = (6-650)$ К. Для $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ определена стандартная

энтропия образования при $T = 298.15$ К. Полученные данные по теплофизическим свойствам фосфатов каркасного строения являются фундаментальными характеристиками этих веществ и имеют практическую важность при выборе условий эксплуатации катализаторов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagh, S. A. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics* / A. S. Wagh. – Second Edition. – Elsevier, 2016. – 422 p.
2. Петьков, В. И. Кристаллохимический подход к прогнозированию теплового расширения соединений со структурой фосфата натрия–дициркония / В. И. Петьков, А. И. Орлова // *Неорганические материалы*. – 2003. – Т. 39. – № 10. – С.1177–1188.
3. Hagman, L. – O. The Crystal Structure of $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ / L.– O. Hagman, P. Kierkegaard // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1968. – V. 22. – P. 1822–1832.
4. Сандомирский, П. А. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов / П. А. Сандомирский, Н. В. Белов – М. : Наука, 1984. – 205 с.
5. Лазорьяк, Б. И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами / Б. И. Лазорьяк // *Успехи химии*. – 1996. – Т.65. – №4. – С.307–325.
6. Abrachams, S.C. Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. II. Diamagnetic $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ / Abrachams S.C., Bernstein J.L. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1966. – V. 45. – P. 2745–2752.
7. Sudreau, F. Dimorphism, phase transitions, and transport properties in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / F. Sudreau, D. Petit, J.P. Boilot // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1989. – V. 83. – № 1. – P. 78–90.
8. Крюкова, А. И. Кристаллические фосфаты семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Радиационная стабильность / А. И. Крюкова, И. А. Куликов, Г. Ю. Артемьева, В. Т. Демарин, О. В. Печеневская, В. А. Алферов // *Радиохимия*. – 1992. – Т. 34. – №. 6. – С. 82–88.
9. Орлова, А. И. Синтез и радиационная стабильность фосфатов со структурой NZP, содержащих f–элементы / А. И. Орлова, Ю. Волков, Р. Ф. Мелкая, Л. Мастерова, И. А. Куликова, В. А. Алферов // *Радиохимия*. – 1994. – Т. 36. – №. 4. – С. 295–298.
10. Орлова, А. И. Керамические фосфатные матрицы для высокоактивных отходов. Поведение в гидротермальных условиях / А. И. Орлова, В. Н. Зырянов, А. Р. Котельников, Т. В. Демарин, Е. В. Ракитина // *Радиохимия*. – 1993. – Т. 35. – №. 6. – С. 120–126.
11. Орлова, А. И. Длительные гидротермальные испытания кристаллических фосфатов семейства NZP / А. И. Орлова, В. Н. Зырянов, О. В. Егорькова, В. Т. Демарин // *Радиохимия*. – 1996. – Т. 38. – №. 61– С. 23–26.
12. Крюкова, А. И. Термическая стабильность фосфатов титана, циркония, гафния и растворимость в щелочных хлоридных расплавах / А. И. Крюкова, Г. Ю. Артемьева, И. А. Коршунов, О. В. Скиба, Ю. П. Клапшин, М. С. Денисова // *Журнал неорганической химии*. – 1986. – Т. 31. – №. 1. – С. 193–197.
13. Крюкова, А. И. Двойные фосфаты щелочных и редкоземельных элементов, титана, циркония и гафния в расплавах хлоридов щелочных металлов / А. И. Крюкова, И. А. Коршунов, Н. В. Воробьева, В. А. Митрофанова, О. В. Скиба, Г. Н. Казанцев, Г. А. Захарова // *Радиохимия*. – 1978. – Т. 20. – №. 6. – С. 818–822.
14. Сысоева, Т. С. Синтез и исследование сложных ортофосфатов щелочных (щелочноземельных) металлов, алюминия и титана / Т. С. Сысоева, Е. А. Асабина, В. И. Петьков, В. С. Куражковская // *Журнал неорганической химии*. – 2009. – Т. 54. – № 6. – С. 894–904.
15. Ермилова, М. М. Превращения метанола на ванадат–фосфатах лития–циркония каркасной структуры / М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, Е. Ю. Миронова, А. А. Лыткина, В. И. Петьков, А. С. Шипилов, А. Б. Ярославцев // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 8. – С. 987– 992.

16. Суханов, М. В. Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / М. В. Суханов, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, В. И. Петьков, Г. Ф. Терещенко // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 4. – С. 622–626.
17. Ziyad, M. Activity in hydrotreatment processes of Ni–Mo loaded zirconium phosphate $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ / M. Ziyad, M. Rouimi, J. – L. Portefaix // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 183. – № 1. – P. 93–105.
18. Ramos, F. S. Role of dehydration catalyst acid properties on one–step DME synthesis over physical mixtures / F. S. Ramos, A. M. Duarte de Farias, L. E. P. Borges, J. L. Monteiro, M. A. Fraga, E. F. Sousa–Aguiar, L. G. Appel // Catalysis Today. – 2005. – V. 101. – № 1. – P. 39–44.
19. Суханов, М. В. Каталитические свойства натрий–цирконий–молибдат–фосфатов в реакциях превращения метанола / М. В. Суханов, И. А. Щелоков, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, В. И. Паньков, Г. Ф. Терещенко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 1. – С. 19–24.
20. Суханов, М. В. Каталитические свойства цирконийсодержащих фосфатов каркасного строения в дегидратации метанола / М. В. Суханов, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, Г. Ф. Терещенко, В. И. Петьков, И. А. Щелоков // Вестник Нижегородского государственного университета. – 2007. – № 1. – С. 89–94.
21. Tereshchenko, G. F. Nanostructured phosphorus–oxide–containing composite membrane catalysts / G. F. Tereshchenko, N. V. Orekhova, M. M. Ermilova, A. A. Malygin, A. I. Orlova // Catalysis Today. – 2006. – V. 118. – №.1–2. – P. 85–89.
22. Петьков, В. И. Синтез, строение и каталитические свойства фосфатов $\text{Mo}_{0.5(1+x)}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ / В. И. Петьков, И. А. Щелоков, В. С. Куражковская, Н. В. Орехова, М. М. Ермилова, Г. Ф. Терещенко // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 7. – С. 1073–1080.
23. Sukhanov, M. Synthesis of the Ni–containing phosphates with framework structures and their catalytic properties in the conversion of methanol / M. Sukhanov, V. Pet'kov, M. Ermilova, N. Orekhova, G. Tereshchenko // Phosphorus Research Bulletin. – 2005. – V. 19. – P. 90–98.
24. Shchelokov, I. Synthesis, surface properties and catalytic activity of phosphates $\text{Cu}_{0.5(1+y)}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ in methanol conversion / I. Shchelokov, E. Asabina, M. Sukhanov, M. Ermilova, N. Orekhova, V. Pet'kov, G. Tereshchenko // Solid State Sciences. – 2008. – V. 10. – № 4. – P. 513–517.
25. Лыткина, А. А. Исследование парового риформинга метанола и конверсии этанола в проточном и мембранном реакторах / А. А. Лыткина, А. Б. Ильин, А. Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. 2016. – Т. 6. – № 4. – С. 397–405.
26. Ильин, А. Б. Синтез каркасных молибдат–фосфатов лития–циркония и их каталитические свойства в превращениях этанола / А. Б. Ильин, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 7. – С. 778–784.
27. Новикова, С. А. Каталитическая активность материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON в реакциях конверсии этанола / С. А. Новикова, А. Б. Ильин, Н. А. Жилиева, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 7. – С. 713–720.
28. Ильин, А. Б. Каталитическая активность фосфатов со структурой NASICON при дегидратации и дегидрировании этанола / А. Б. Ильин, С. А. Новикова, М. В. Суханов,

- М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 466–472.
29. Ermilova, M. M. Synthesis of the new framework phosphates and their catalytic activity in ethanol conversion into hydrocarbons / M. M. Ermilova, M. V. Sukhanov, R.S. Borisov, N. V. Orekhova, V. I. Pet'kov, S. A. Novikova, A.B. Il'in, A. B. Yaroslavtsev // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 193. – № 1. – P. 37–41.
30. Ilin, A.B. Conversion of aliphatic C₁–C₂ alcohols on In, Nb, Mo–doped complex lithium phosphates and HZr₂(PO₄)₃ with NASICON–type structure / A. B. Ilin, M. M. Ermilova, N. V. Orekhova, M. Cretin, A. B. Yaroslavtsev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 748. — P. 583–590.
31. Мошарева, М. А. Каталитическая активность материалов на основе сложных фосфатов гафния со структурой NASICON в реакциях конверсии этанола / М. А. Мошарева, А. Б. Ильин, Н. А. Жилиева, С. А. Новикова, А. Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*. – 2017. – Т. 12. – № 9–10. – С. 48–53.
32. Поварова, Е. И. Каталитическое дегидрирование пропанола–2 на Cu, Co, Ni–содержащих Na–Zr–фосфатах / Е. И. Поварова, А. И. Пылинина, И. И. Михаленко // *Журнал физической химии*. – 2012. – Т. 86. – № 6. – С. 1041–1047.
33. Serghini, A. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of Cu_{0.5}M₂(PO₄)₃ (M = Zr, Sn, Ti) / A. Serghini, R. Brochu, M. Ziyad, J.C. Vedrine // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – V. 188. –P. 60–64.
34. Serghini, A. Behaviour of copper–zirconium nasicon–type phosphate, Cu¹Zr₂(PO₄)₃, in the decomposition of isopropyl alcohol / A. Serghini, R. Brochu, M. Ziyad, M. Loukah, J. C. Védrine // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – V. 87. – № 15. – P. 2487–2491.
35. Пылинина, А. И. Дегидрирование бутиловых спиртов на твердых электролитах NASICON–типа состава Na_{1-2x}Cu_xZr₂(PO₄)₃ / А. И. Пылинина, И. И. Михаленко // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85. – № 12. – С. 2260–2266.
36. Kohler, H. NASICON solid electrolytes Part II – X–ray diffraction experiments on sodium–zirconium–phosphate single crystals at 295 K and at 993 K / H. Kohler, H. Schulz // *Materials Research Bulletin*. – 1986. – V. 21. – № 1. – P. 23–31.
37. Стенина, И. А. Фазовые превращения и катионная подвижность в двойных фосфатах лития–циркония со структурой НАСИКОН (Li_{1+x}Zr_{2-x}M_x(PO₄)₃, M = Sc, Y, In, Nb, Ta) / И. А. Стенина, М. Н. Кислицын, И. Ю. Пинус, И. В. Архангельский, Н. А. Журавлев, А. Б. Ярославцев // *Журнал неорганической химии*. – 2005. – Т. 50. – № 6. – С. 985–990.
38. Пылинина, А. И. Дегидратация изобутанола на Cs–Co–содержащих катализаторах типа NASICON / А. И. Пылинина, М. Н. Чернышева, Н. Н. Лобанов, С. В. Савилов, Е. М. Касаткин // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 46–50.
39. Pavlova, S. N. Catalysts based on zirconium phosphates for selective methane oxidation to synthesis gas / S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, E. A. Paukshtis, E. B. Burgina, S. P. Degtyarev, D. I. Kochubei, A. V. Kalinkin, N. F. Saputina, R. I. Maximovskaya, V. I. Zaikovskii, R. Roy, D. Agrawal // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1998. – V. 119. – P. 759–764.
40. Arsalane, S. Oscillatory catalytic activity of polycrystalline silver in propylene oxidation / S. Arsalane, R. Brochu, M. Ziyad // *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II. Mechanics. Physics. Chemistry. Space sciences. Earth sciences*. – 1990. – V. 311. – № 11. – P. 1303–1308.

41. Schüth, F. Oscillatory Reactions in Heterogeneous Catalysis / F. Schüth, B. E. Henry, L. D. Schmidt // *Advances in Catalysis*. – 1993. – V. 39. – P. 51–127.
42. Agaskar, P. A. Structural and catalytic aspects of some NASICON-based mixed metal phosphates / P. A. Agaskar, R. K. Grasselli, D. J. Buttrey, B. White // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1997. – V. 110. – P. 219–226.
43. Pavlova, S. N. The novel acid catalysts – framework zirconium phosphates: the bulk and surface structure / S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, G. V. Zabolotnaya, D. I. Kochubey, R. I. Maximovskaya, V. I. Zaikovskii, V. V. Kriventsov, S.V. Tsybulya, E. B. Burgina, A. M. Volodin, M. V. Chaikina, N. N. Kuznetsova, V. V. Lunin, D. Agrawal, R. Roy // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – V. 158. – № 1. – P. 319–323.
44. Pavlova, S. N. Highly dispersed framework zirconium phosphates – acid catalysts for pentane and hexane isomerization / S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, G. V. Zabolotnaya, D. I. Kochubey, R. I. Maximovskaya, V. I. Zaikovskii, V. V. Kriventsov, S. V. Tsybulya, E. B. Burgina, A. M. Volodin, N. M. Ostrovskii, A. V. Simakov, T. A. Nikoro, V. B. Fenelonov, M. V. Chaikina, N. N. Kuznetsova, V. V. Lunin, D. Agrawal, R. Roy // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2000. – V. 130. – P. 2399–2404.
45. Safaei-Ghomi, J. Synthesis of pyrazolopyridines catalyzed by nano-CdZr₄(PO₄)₆ as a reusable catalyst / J. Safaei-Ghomi, H. Shahbazi-Alavi, R. Sadeghzadeh, A. Ziarati // *Research on Chemical Intermediates*. – 2016. – V. 42. – № 12. – P. 8143–8156.
46. Safaei-Ghomi, J. A comparative screening of the catalytic activity of nanocrystalline M^{II}Zr₄(PO₄)₆ ceramics in the one-pot synthesis of 1,6-diamino-4-aryl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile derivatives / J. Safaei-Ghomi, H. Shahbazi-Alavi, A. Ziarati // *Research on Chemical Intermediates*. – 2017. – V. 43. – № 1. – P. 91–101.
47. Safaei-Ghomi, J. Synthesis of bis-thiazolidinones catalyzed by nano-NiZr₄(PO₄)₆ under microwave irradiation / J. Safaei-Ghomi, H. Shahbazi-Alavi, S. H. Nazemzadeh // *Iranian Journal of Catalysis*. – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 9–16.
48. Shahbazi-Alavi, H. Nano-NiZr₄(PO₄)₆ as a superior catalyst for the synthesis of propargylamines under ultrasound irradiation / H. Shahbazi-Alavi, S. H. Nazemzadeh, A. Ziarati, J. Safaei-Ghomi // *Zeitschrift fur Naturforschung – Section B Journal of Chemical Sciences*. – 2018. – V. 73. – № 3–4. – P. 185–189.
49. Safaei-Ghomi, J. A concise synthesis of furo[3,2-c]coumarins catalyzed by nanocrystalline ZnZr₄(PO₄)₆ ceramics under microwave irradiation / J. Safaei-Ghomi, P. Babaei, H. Shahbazi-Alavi, S. G. Pyne, A.C. Willis // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2016. – V. 13. – № 8. – P. 1439–1448.
50. Новикова, С. И. Тепловое расширение твердых тел / С. И. Новикова. – М. : Наука, 1974. – 294 с.
51. Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия / С. К. Филатов. – Л. : Недра. – 1990. – 288 с.
52. Roy, R. [CTP]: A new structural family of near-zero expansion ceramics / R. Roy, D. K. Agrawal, J. Alamo, R. A. Roy // *Materials Research Bulletin*. – 1984. – V. 19. – № 4. – P. 471–477.
53. Oota, T. Thermal Expansion Behavior of NaZr₂(PO₄)₃-Type Compounds / T. Oota, I. Yamai // *Journal of American Ceramic Society*. – 1986. – V. 69. – № 1. – P. 1–6.
54. Woodcock, D.A. Mechanism of Low Thermal Expansion in the Cation-Ordered Nasicon Structure // D. A. Woodcock, P. Lightfoot, C. Ritter // *Chemical Communications*. – 1998. – № 1. – P. 107–108.

55. Pet'kov, V. I. Thermal Expansion in the Zr and 1-, 2-Valent Complex Phosphates of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZIP) Structure / V. I. Pet'kov, A. I. Orlova, G. N. Kazantsev, S. G. Samoilov, M. L. Spiridonova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2001. – V. 66. – № 2. – P. 623–632.
56. Brochu, R. Structure and thermal expansion of $\text{KGe}_2(\text{PO}_4)_3$ / R. Brochu, M. Louër, M. Alami, M. Alqaraoui, D. Louër // *Materials Research Bulletin*. – 1997. – V. 32. – № 1. – P. 113–122.
57. Breval, E. Thermal Expansion Characteristics of [NZIP], $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Type Materials: A Review / E. Breval, D. K. Agrawal, // *British Ceramic Transactions*. – 1995. – V. 94. – № 1. – P. 27–32.
58. Samoilov, S. G. Thermal Expansion of Alkali-Metal Hafnium Phosphates / S. G. Samoilov, A. I. Kryukova, G. N. Kazantsev, G. Yu. Artem'eva // *Neorganic Materials*. – 1992. – V. 28. – № 10–11. – P. 2197–2202.
59. Woodcock, D.A. Comparison of the Structural Behavior of the Low-Thermal Expansion NZIP Phases $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Li, Na, K) / D.A. Woodcock, P. Lightfoot // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – № 11. – P. 2907–2911.
60. Kutty, G. K. V. Thermal Expansion Studies on the Sodium Zirconium Phosphate Family of Compounds $\text{A}_{1/2}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: Effect of Interstitial and Framework Cations / G. K. V. Kutty, R. Asuvathraman, R. Sridharan // *Journal of Materials Science*. – 1998. – V. 33. – № 15. – P. 4007–4013.
61. Alami Talbi, M. The New Phosphates $\text{Ln}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Ln = Rare Earth) / M. Alami Talbi, R. Brochu, C. Parent, L. Rabardel, G. Le Flem // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. – V. 110. – № 2. – P. 350–355.
62. Савиных, Д. О. Получение и тепловое расширение сложных фосфатов Ca, Fe, Zr со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / Д.О. Савиных, С. А. Хайнаков, А. И. Орлова, С. Гарсия-Гранда // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 6. – С. 622–627.
63. Петьков, В. И. Тепловое расширение материалов со структурой NASICON / В. И. Петьков, Е. А. Асабина, И. А. Щёлоков // *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 528–533.
64. Shrivastava, O. P. Crystal chemistry of immobilization of trivalent Cr and Al on ceramic matrix of sodium zirconyl phosphates / O. P. Shrivastava, R. Chourasia, N. Kumar // *Annals of Nuclear Energy*. – 2008. – V. 35. – № 6. – P. 1147–1158.
65. Orlova, A. I. Ultralow Thermal Expansion in the Cs-Ln-Zr and M-Hf Phosphates (Ln = Pr, Sm, Gd; M = Na, K, Rb, Cs) / A. I. Orlova, G. N. Kazantsev, S. G. Samoilov // *High Temperatures-High Pressures*. – 1999. – V. 31. – № 1. – P. 105–111.
66. Limaye, S. Y. Synthesis and Thermal Expansion of $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) / S. Y. Limaye, D. K. Agrawal, H. A. McKinstry // *Journal of American Ceramic Society*. – 1987. – V. 70. – № 10. – P. 232–236.
67. Limaye, S. Y. Synthesis, Sintering, and Thermal Expansion of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ – an Ultra-Low Thermal Expansion Ceramic System / S. Y. Limaye, D. K. Agrawal, R. Roy, Y. Mehrotra // *Journal of Materials Science*. – 1991. – V. 26. – № 1. – P. 93–98.
68. Ota, T. Low Thermal Expansion and Low Thermal Expansion Anisotropy Ceramic of $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ System / T. Ota, P. Jin, I. Yamai // *Journal of Materials Science*. – 1989. – V. 24. – P. 4239–4245.

69. Lenain, G. E. Structural model for thermal expansion in $MZr_2P_3O_{12}$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) / G. E. Lenain, H. A. McKinstry, J. Alamo, D. K. Agrawal // *Journal of Materials Science*. – 1987. – V. 22. – № 1. – P. 17–22.
70. High stability transition metal NZP type phosphates // Patent USA № 6387832B1. 2002.05.14. / S. Komarneni, W. W. Gould.
71. Ringwood, A. E. Immobilization of high-level nuclear reactor wastes in SYNROC / A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, A. Major // *Nature*. – 1979. – V. 278. – P. 219–223.
72. Shrivastava, O. P. Crystal chemistry of sodium zirconium phosphate based simulated ceramic waste forms of effluent cations (Ba^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} and Si^{4+}) from light water reactor fuel reprocessing plants / O.P. Shrivastava, R. Chourasia // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 153. – № 1–2. – P. 285–292.
73. Chourasia, R. Crystal chemistry of immobilization of fast breeder reactor (FBR) simulated waste in sodium zirconium phosphate (NZP) ceramic matrix / R. Chourasia, O. P. Shrivastava, R. D. Ambashta, P. K. Wattal // *Annals of Nuclear Energy*. – 2010. – V. 37. – № 2. – P. 103–112.
74. Chourasia, R. Crystallographic evaluation of sodium zirconium phosphate as a host structure for immobilization of cesium / R. Chourasia, A. Bohre, R. D. Ambashta, O. P. Shrivastava, P. K. Wattal // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45. – № 2. – P. 533–545.
75. Shrivastava, O. P., Synthesis and Structure Refinement of Polycrystalline Solid Solution: $Na_{1+x}Zr_{2-x}Sb_xP_3O_{12}$ ($x = 0.1$) / O. P. Shrivastava, R. Chourasia // *Journal of Chemical Crystallography*. – 2008. – V. 38. – № 5. – P. 357–362.
76. Pratheep Kumar, S. Encapsulation of heterovalent ions of two simulated high-level nuclear wastes and crystallization into single-phase NZP-based wasteforms / S. Pratheep Kumar, G. Buvanewari, R. Raja Madhavan, K.V. Govindan Kutty // *Radiochemistry*. – 2011. – V. 53. – № 4. – P. 421–429.
77. Bohre, A. Crystal chemistry of immobilization of divalent Sr in ceramic matrix of sodium zirconium phosphates / A. Bohre, O. P. Shrivastava // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 433. – № 1–3. – P. 486–493.
78. Bohre, A. Crystallographic Evaluation of Sodium Zirconium Phosphate as a Host Structure for Immobilization of Cesium and Strontium / A. Bohre, O. P. Shrivastava // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2013. – V. 10. – № 3. – P. 552–563.
79. Orlova, A. Isomorphism in Crystalline Phosphates of the $NaZr_2(PO_4)_3$ Structural Type and Radiochemical Problems / Orlova, A. // *Radiochemistry*. – 2002. – V. 44. – № 5. – P. 423–445.
80. Pet'kov, V. I. Heat Capacity and Standard Thermodynamic Functions of $NaTi_2(PO_4)_3$ and $NaHf_2(PO_4)_3$ / V. I. Pet'kov, E. A. Asabina, A. V. Markin, N. N. Smirnova // *Journal of Chemical Engineering Data*. – 2010. – V. 55. – P. 856–863.
81. Пет'ков, В. И. Термодинамические свойства кристаллического фосфата $LiZr_2(PO_4)_3$ / В. И. Пет'ков, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – № 8. – С. 1279–1284.
82. Pet'kov, V. I. Thermodynamic data of the NZP compounds family / V. I. Pet'kov, E. A. Asabina, A. V. Markin, N. N. Smirnova, D. B. Kitaev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2005. – V. 80. – № 3. – P. 695–700.

83. Pet'kov, V. I. Thermodynamic properties of trizirconium tetraphosphate / V. I. Pet'kov, E. A. Asabina, K. V. Kir'yanov, A. V. Markin, N. N. Smirnova, D. B. Kitaev, A. M. Kovalsky // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2005. – V. 37. – № 5. – P. 467–476.
84. Asabina, E. Crystal chemistry of complex orthophosphates with framework structure containing group IV d–transition metals and sodium / E. Asabina, V. Pet'kov, E. Gobechiya, U. Kabalov // *Solid State Sciences*. – 2008. – V. 10. – P. 377–381.
85. Boilot, P. Evidence of a relation between structural defects and phase transitions in NASICON type compounds / P. Boilot, G. Collin, R. Comès // *Solid State Communications*. – 1983. – V. 45. – № 3. – P. 231–236.
86. Pet'kov, V. I. Thermodynamic properties of compounds with kosnarite–type structure / V. I. Pet'kov, E. A. Asabina // *Indian Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 52A. – P. 350–356.
87. Krishnaiah, M. Calorimetric study of selected NZP–type of ceramic materials / M. Krishnaiah, J. Joseph, G. Seenivasan, K. Govindan Kutty // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 351. – № 1–2. – P. 212–216.
88. Wang, J. Hafnia and hafnia–toughened ceramics / J. Wang, H. P. Li, R. Stevens // *Journal of Materials Science*. – 1992. – V. 27. – № 20. – P. 5397–5430.
89. Pet'kov, V. I. Thermodynamic properties of crystalline magnesium zirconium phosphate / V. I. Pet'kov, A. S. Shipilov, A. V. Markin, N. N. Smirnova // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2014. – V. 115. – № 2. – P. 1453–1463.
90. Петьков, В. И. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического фосфата $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области от $T \rightarrow 0$ до 650 К / В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Щелоков, Н. Н. Смирнова, М. В. Суханов // *Журнал физической химии*. – 2010. – Т. 84. – № 4. – С. 621–627.
91. Петьков, В. И. Термодинамические свойства кристаллического фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области от $T \rightarrow 0$ до 665 К // В. И. Петьков, А. В. Маркин, Т. А. Быкова, В. Н. Лошкарев, М. В. Суханов, Н. Н. Смирнова // *Журнал физической химии*. – 2007. – Т. 81. – № 8. – С. 1351–1357.
92. Pet'kov, V. I. Thermodynamic properties of crystalline phosphate $\text{Ba}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ over the temperature range from $T \rightarrow 0$ to 610 K / V. I. Pet'kov, I. A. Shchelokov, A. V. Markin, N. N. Smirnova, M. V. Sukhanov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – V. 102. – P. 1147–1154.
93. Петьков, В. И. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции кристаллического фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до 664 К / В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Щелоков, М. В. Суханов, Н. Н. Смирнова // *Журнал физической химии*. – 2007. – Т. 81. – № 11. – С. 1932–1937.
94. Петьков, В. И. Стандартные термодинамические функции кристаллического фосфата $\text{CaNi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до 640 К / В. И. Петьков, Е. А. Асабина, М. В. Суханов, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – № 12. – С. 2000–2008.
95. Abello, L. Heat capacity and Na^+ ion disorder in Nasicon–type solid electrolytes $\text{Na}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}_2 = \text{Fe}_2, \text{Cr}_2, \text{ZrMg}$) in the temperature range 10 to 300 K / L. Abello, K. Chhor, M. Barj, C. Pommier, C. Delmas // *Journal of Materials Science*. – V. 24. – № 9. – 1989. – P. 3380–3386.
96. Barj, M. Low temperature thermodynamic study on nasicon type solid electrolytes $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_3\text{ZrMgP}_3\text{O}_{12}$ / M. Barj, K. Chhor, L. Abello, C. Pommier, C. Delmas // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28–30. – Part 1. – P. 432–436.

97. Maier, J. Thermodynamic and electrochemical investigations of the Nasicon solid solution system / J. Maier, U. Warhus, E. Gmelin // *Solid State Ionics*. – 1986. – V. 18–19. – Part 2. – P. 969–973.
98. Warhus, U. Thermodynamics of NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) / U. Warhus, J. Maier, A. Rabenau // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 72. – № 1. – P. 113–125.
99. Pet'kov, V. I. Calorimetric study of sodium-rich zirconium phosphate / V. I. Pet'kov, E. A. Asabina, A. V. Markin, K. V. Kir'yanov // *Thermochimica Acta*. – 2003. – V. 403. – № 2. – P. 185–196.
100. Senbhagaram, S. Corrected spacegroup for $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ compounds / S. Senbhagaram, T. N. Guru Row, A. M. Umarji // *Solid State Communications*. – 1989. – V. 71. – № 7. – P. 609–611.
101. Mentre, O. Structural study and conductivity properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ solid solution / O. Mentre, F. Abraham, B. Deffontaines, P. Vast // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 72. – Part 2. – P. 293–299.
102. El Jazouli, A. Crystallochemistry and structural study of some nasicon-like phosphates / A. El Jazouli, A. El Bouari, H. Fakrane, A. Housni, M. Lamire, I. Mansouri, R. Olazcuaga, G. Le Flem // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – V. 262–263. – P. 49–53.
103. Pet'kov, V. I. Synthesis and crystal chemical characteristics of the structure of $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphates // V. I. Pet'kov, V. S. Kurazhkovskaya, A. I. Orlova, M. L. Spiridonova // *Crystallography Reports*. – 2002. – V. 47. – P. 736–743.
104. Srikari Tantri, P. Thermal expansion behaviour of barium and strontium zirconium phosphates / P. Srikari Tantri, K. Geetha, A. M. Umarji, S. Ramasesha // *Bulletin of Materials Science*. – 2012. – V. 23. – № 6. – P. 491–494.
105. Brochu, R. Crystal chemistry and thermal expansion of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Cd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramics / R. Brochu, M. El Yacoubi, M. Louër, A. Serghini, M. Alami, D. Louër // *Materials Research Bulletin*. – 1997. – V. 32. – № 1. – P. 15–23.
106. Ziyad, M. Synthesis and properties of a new copper(II)-hafnium phosphate $\text{Cu}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ / M. Ziyad, R. Ahmamouch, M. Rouimi, S. Gharbage, J. C. Védrine // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 110. – № 3–4. – P. 311–318.
107. Barj, M. Relations between sublattice disorder, phase transitions and conductivity in NASICON / M. Barj, H. Perthuis, Ph. Colomban // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9–10. – Part 2. – P. 845–850.
108. Alamo, J. Revision of crystalline phases in the system $\text{ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ / J. Alamo, R. Roy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – V. 67. – № 5. – P. 80–82.
109. Petkov, V. I. On the existence of phases with a structure of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ in series of binary orthophosphates with different alkaline element to zirconium ratios / V. I. Petkov, A. I. Orlova, O. V. Egorkova // *Journal of Structural Chemistry*. – 1996. – V. 37. – P. 933–940.
110. Мальшиков, А. Фазовые равновесия в системе $\text{HfO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ / А. Мальшиков, И. Бондарь // *Журнал неорганической химии*. – 1989. – Т. 34. – № 8. – С. 2122–2126.
111. Perret, R. Les phosphates triples $\text{M}^{\text{II}}\text{CrTi}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Ca, Sr, Ba}$) / R. Perret, A. Boudjada, // *Bulletin de Minéralogie*. – 1977. – V. 100. – № 1. – P. 5–8.
112. Sugantha, M. Synthesis and Characterization of NZP Phases, $\text{AM}^{3+}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_{12}$ / M. Sugantha, U. V. Varadaraju, G. V. Subba Rao // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. – V. 111. – № 1. – P. 33–40.

113. Berry, F. J. Synthesis and characterisation of Cr³⁺-containing NASICON-related phases / F. J. Berry, N. Costantini, L. E. Smart // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 33–34. – P. 2889–2896.
114. R. Píkl, Vibrational Spectra and Factor Group Analysis of Li_{2x}Mn_{0.5-x}Ti₂(PO₄)₃ (x = 0, 0.25, 0.50) / R. Píkl, D. de Waal, A. Aatiq, A. El Jazouli // *Materials Research Bulletin*. – 1998. – V. 33. – № 6. – P. 955–961.
115. Fakrane, H. Chemical, structural and magnetic studie of Mn_{0.50}Ti₂(PO₄)₃ and its solid solution with NaTi₂(PO₄)₃ // H. Fakrane, A. Aatiq, M. Lamire, A. El Jazouli, C. Delmas // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. – 1998. – V. 23. – № 1–2. – P. 81–84.
116. Aatiq, A. Structural and lithium intercalation studies of Mn_(0.5-x)Ca_xTi₂(PO₄)₃ phases (0 ≤ x ≤ 0.50) / A. Aatiq, M. Ménétrier, A. El Jazouli, C. Delmas // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 150. – № 3–4. – P. 391–405.
117. R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, K. Fejfarová, M. Dusek, Hydrothermal synthesis, structural and physico-chemical characterizations of two Nasicon phosphates: M_{0.50}Ti₂(PO₄)₃ (M = Mn, Co) / R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, K. Fejfarová, M. Dusek // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – V. 44. – № 7. – P. 1502–1510.
118. Olazcuaga, R. A New Nasicon-Type Phosphate Co_{0.5}Ti₂(PO₄)₃: I. Elaboration, Optical and Magnetic Properties / R. Olazcuaga, J. M. Dance, G. Le Flem, J. Derouet, L. Beaury, P. Porcher, A. El Bouari, A. El Jazouli // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 143. – № 2. – P. 224–229.
119. Olazcuaga, R. The Structure of the High Temperature Forms of Cu_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ and D_{0.5}Cu_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ / R. Olazcuaga, G. Le Flem, A. Boireau, J. L. Soubeyroux // *Advanced Materials Research*. – 1994. – № 1–2. – P. 177–188.
120. El Jazouli, A. The Nasicon-like copper (II) titanium phosphate Cu_{0.50}Ti₂(PO₄)₃ / A. El Jazouli, J. L. Soubeyroux, J. M. Dance, G. Le Flem // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1986. – V. 65. – № 3. – P. 351–355.
121. Benmokhtar, S. Synthesis, structure and characterisation of Fe_{0.50}Ti₂(PO₄)₃: A new material with Nasicon-like structure / S. Benmokhtar, A. El Jazouli, A. Aatiq, J. P. Chaminade, P. Gravereau, A. Wattiaux, L. Fournès, J. C. Grenier // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – № 7. – P. 2004–2012.
122. Schöneborn, M. Refinement of the Superstructure of FeTi₄(PO₄)₆ – An Example of a Highly Ordered Member of the NASICON Structure Family / M. Schöneborn, R. Glaum // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. – 2008. – V. 634. – № 11. – P. 1843–1850.
123. Петьков, В. И. Синтез и структура фосфатов циркония и 3d-переходных металлов M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / В. И. Петьков, А. И. Орлова, Г. И. Дорохова, Я. В. Федотова // *Кристаллография*. – 2000. – Т. 45. – № 1. – С. 36–40.
124. Петьков, В. И. Золь-гель синтез и формирование структур марганец-цирконий(титан) фосфатов / В. И. Петьков, Д. А. Лавренов, М. В. Суханов, А. М. Ковальский, Е. Ю. Боровикова // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64. – № 2. – С. 137–145.
125. Jouanneaux, A. How to distinguish between monoclinic distortions of Nasicon and Sc₂(WO₄)₃ structure types from X-ray powder patterns? Crystal structure of Ni_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ / A. Jouanneaux, A. Verbaere, Y. Piffard, A. N. Fitch, M. Kinoshita // *European journal of solid state and inorganic chemistry*. – 1991. – V. 28. – № 3–4. – P. 683–699.

126. Bussereau, I. Synthesis and properties of a new variety of $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ obtained by a sol-gel technique / I. Bussereau, R. Olazcuaga, G. Le Flem, P. Hagenmuller // *European journal of solid state and inorganic chemistry*. – 1989. – V. 26. – № 4. – P. 383–399.
127. Warner, T. E. New copper phosphates with the NASICON or alluaudite-type structures as ionic or mixed conductors / T. E. Warner, W. Milius, J. Maier // *Solid state ionics*. – 1994. – V. 74. – № 3–4. – P. 119–123.
128. László, E. Chapter 26 – Titanium – Ti – 47·90. *International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Gravimetric Analysis*. – Editor(s): E., László. – Pergamon, 1965. – V. 7. – P. 459–473.
129. Young, R. F. *The Rietveld Method* / Young, R. F. // Oxford Univ. Press. – New York, 1993.
130. Kim, Y. – I. Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN / Y. – I. Kim, F. Izumi // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1994. – V. 102. – № 1184. – P. 401–404.
131. El Jazouli, A. The Nasicon-like copper(II) titanium phosphate $\text{Cu}_{0.50}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ / A. El Jazouli, J. L. Soubeyroux, J. M. Dance, G. Le Flem // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1986. – V. 65. – № 3. – P. 351–355.
132. Menil, F. Systematic trends of the Fe^{57} Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T–X ($\rightarrow\text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) / F. Menil // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1985. – V. 7. – P. 763–789.
133. Asabina, E. Synthesis and crystal structure of phosphates $\text{Zn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M = Zr, Hf) / E. Asabina, I. Glukhova, O. Butrina, V. Pet'kov, A. Kovalsky // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 741. – P. 1229–1234.
134. Огородников, С. К. Формальдегид / Огородников, С. К. – Л. : Химия. – 1984. – 280 с.
135. Справочник нефтехимика. В двух томах / Под ред. Огородникова С. К. – Л. : Химия. – 1978.
136. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Мир. – 1973. – 184 с.
137. Mironova, E. Y. Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production / E. Y. Mironova, A. A. Lytkina, M. M. Ermilova, M. N. Efimov, L. M. Zemtsov, N. V. Orekhova, G. P. Karpacheva, G. N. Bondarenko, D. N. Muraviev, A. B. Yaroslavtsev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 8. – P. 3557–3565.
138. Yaripour, F. Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica-titania catalysts / F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard // *Catalysis Communications*. – 2005. – V. 6. – № 8. – P. 542–549.
139. Vishwanathan, V. Surface properties and catalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether / V. Vishwanathan, H. S. Roh, J. W. Kim, K. W. Jun // *Catalysis Letters*. – 2004. – V. 96. – № 1–2. – P. 23–28.
140. Abasov, S. I. Features of methanol and dimethyl ether conversion to hydrocarbons on modified zeolites Y and ZSM-5 / S. I. Abasov, F. A. Babaeva, B. B. Kuliev, N. N. Piriev, M. I. Rustamov // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2013. – V. 49. – № 1. – P. 55–59.
141. Khandan, N. Dehydration of methanol to dimethyl ether employing modified H-ZSM-5 catalysts / N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati // *Iranian journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2009. – V. 6. – № 1. – P. 3–11.

142. Raich B.A. Ethanol dehydrogenation with a palladium membrane reactor: an alternative to Wacker chemistry / Raich B.A., Foley Henry C. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1998. – V.37. – P. 3888–3895.
143. Патент RU 2 644 770 Катализатор и способ получения ацетальдегида с его использованием от 19.12.2016 г., Тарасов А. Л., Кустов Л. М. Патентообладатель ФГАУО ВО "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".
144. Патент RU 2 558 368 Катализатор переработки этанола и способ получения ацетальдегида и водорода из этанола с использованием этого катализатора от 28.06.2014 г. Мамонтов Г. В. Патентообладатель ФГАУО ВО "Национальный исследовательский Томский государственный университет" (ТГУ, НИ ТГУ).
145. Якубов, Т. С. По удельной теплоте твердых тел, имеющих фрактальный характер / Т. С. Якубов // *Доклады АН СССР*. – 1990. – Т. 310. – № 1. – С. 145–150.
146. McCullough, J. P. *Calorimetry of Non-Reacting Systems*. V. 1. / J. P. McCullough, D. W. Scott. – first ed. – Pergamon press: London. – 1968.
147. Chase, M. W. *NIST-JANAF Thermochemical Tables* / M. W. Chase // *Journal of Physical Chemistry Reference Data, Monograph №. 9*. – fourth ed. – 1998. – P. 1–1951.

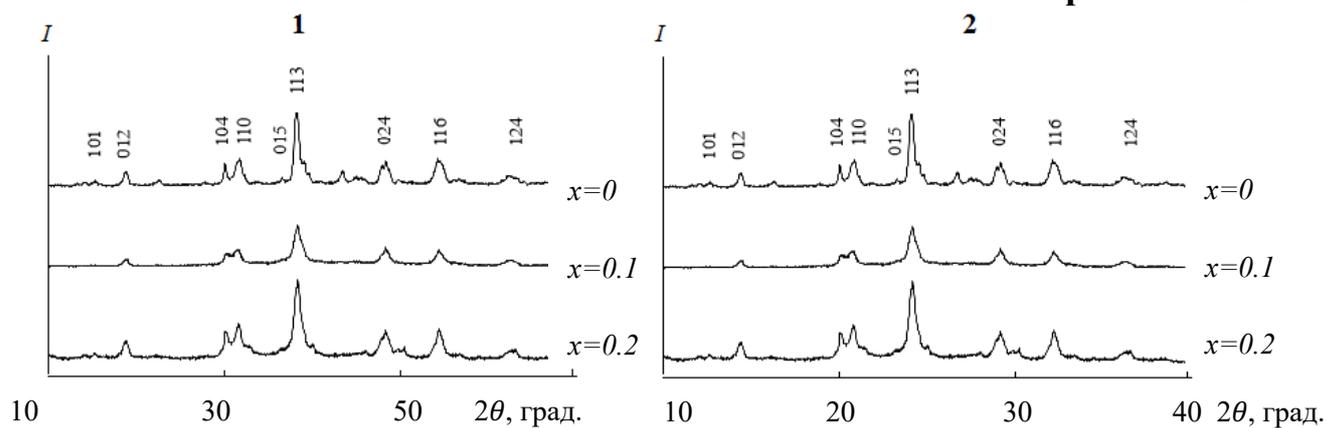


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (2).

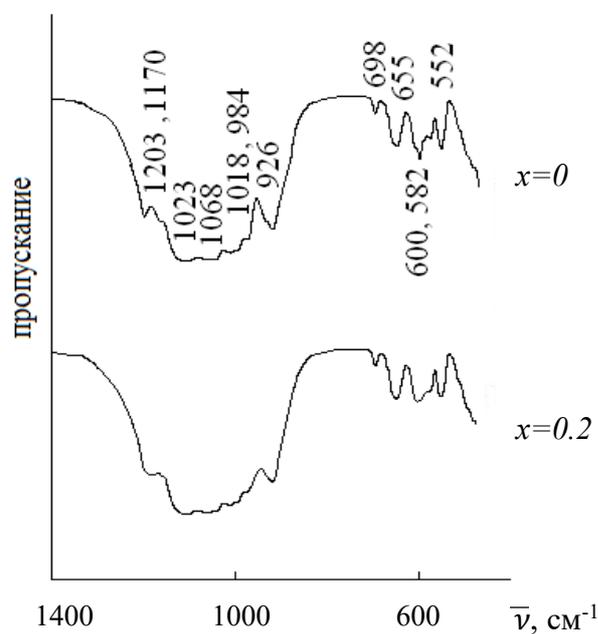


Рис. 2. ИК-спектры фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

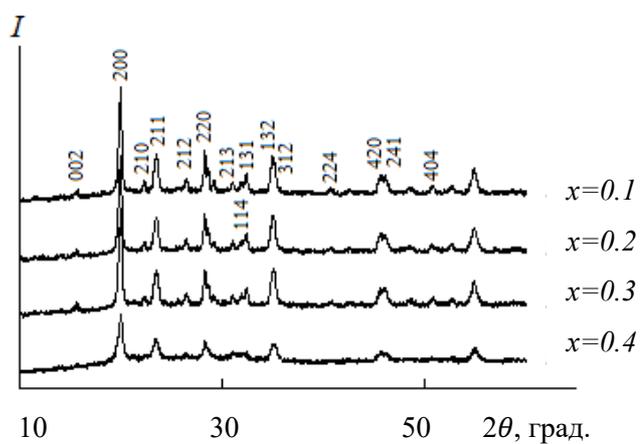


Рис. 3. Рентгенограммы фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

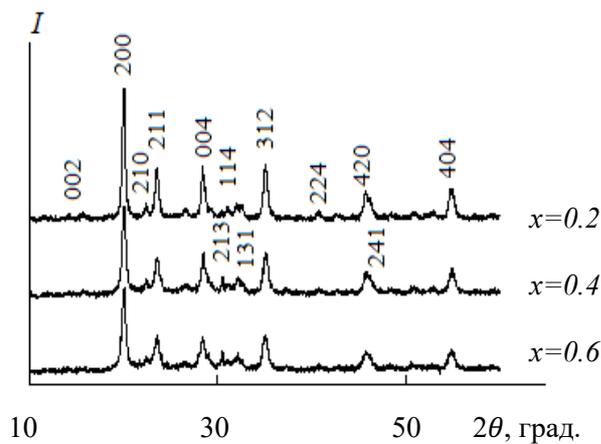


Рис. 4. Рентгенограммы фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$).

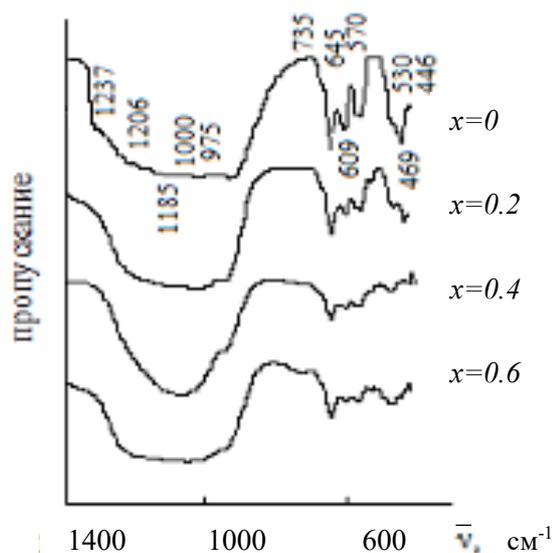


Рис. 5. ИК–спектры фосфатов $Ni_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

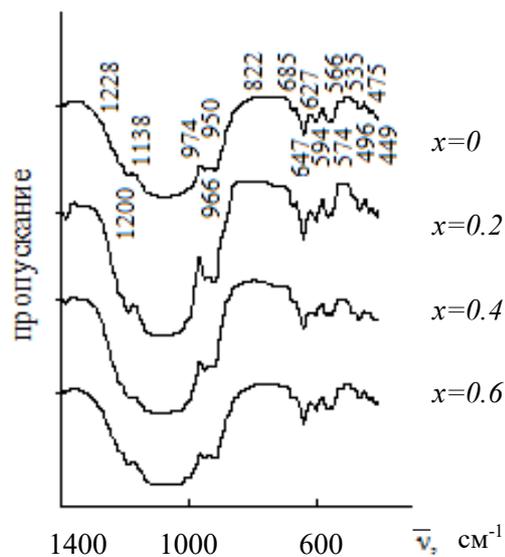


Рис. 6. ИК–спектры фосфатов $Cu_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

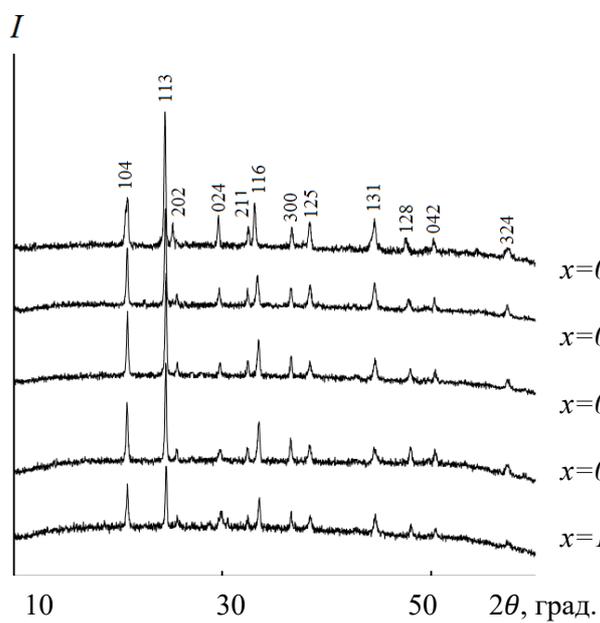


Рис. 7. Рентгенограммы фосфатов $Co_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

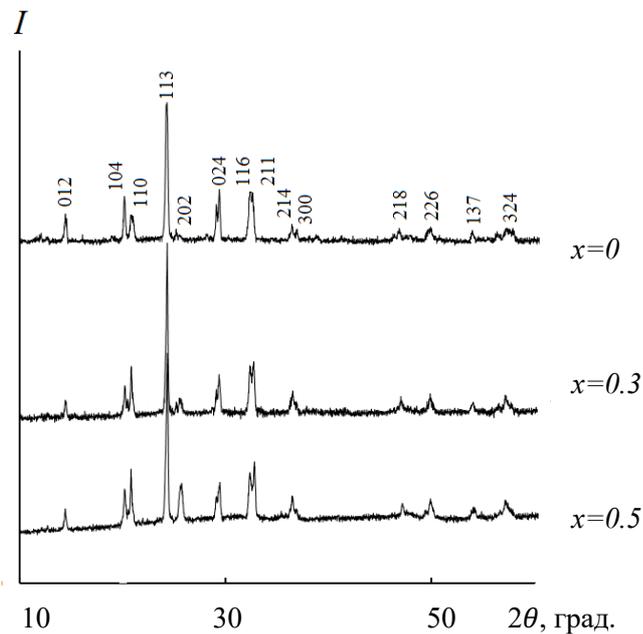


Рис. 8. Рентгенограммы фосфатов $Cu_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

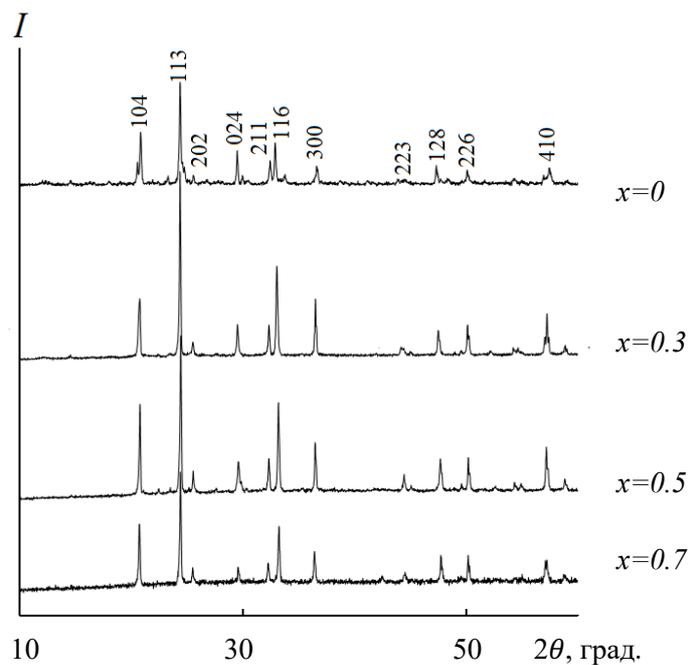


Рис. 9. Рентгенограммы фосфатов $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$.

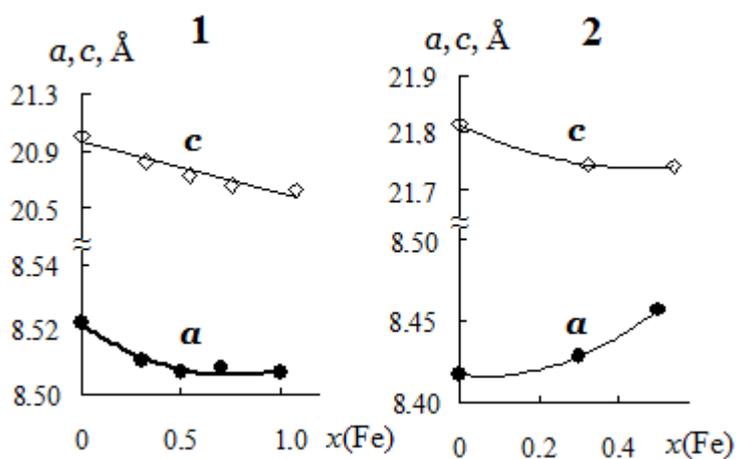


Рис. 10. Кристаллографические характеристики фосфатов $Co_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (1) и $Cu_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (2).

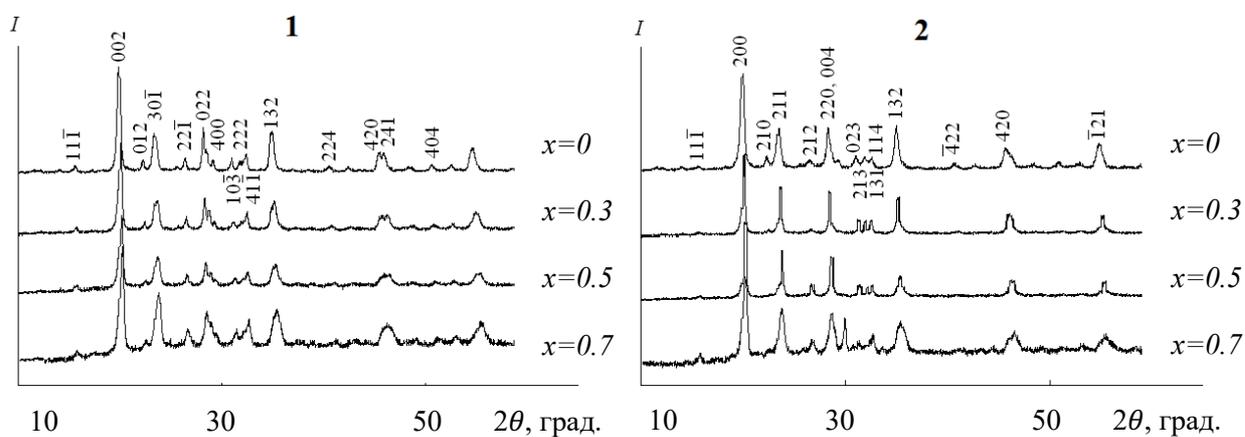


Рис. 11. Рентгенограммы фосфатов $Ni_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (1) и $Cu_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (2).

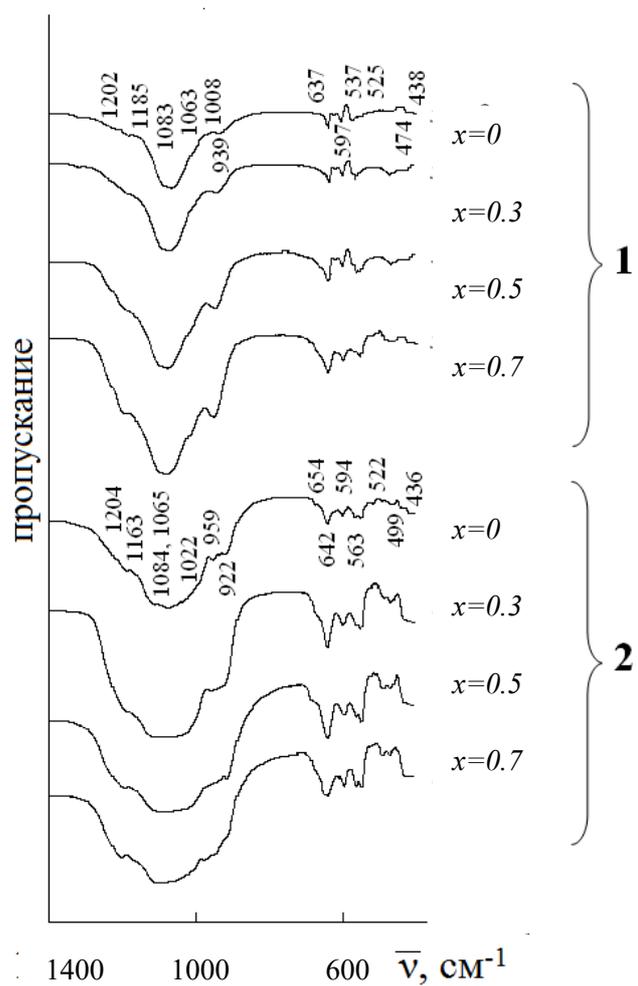


Рис. 12. ИК–спектры рядов $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (2).

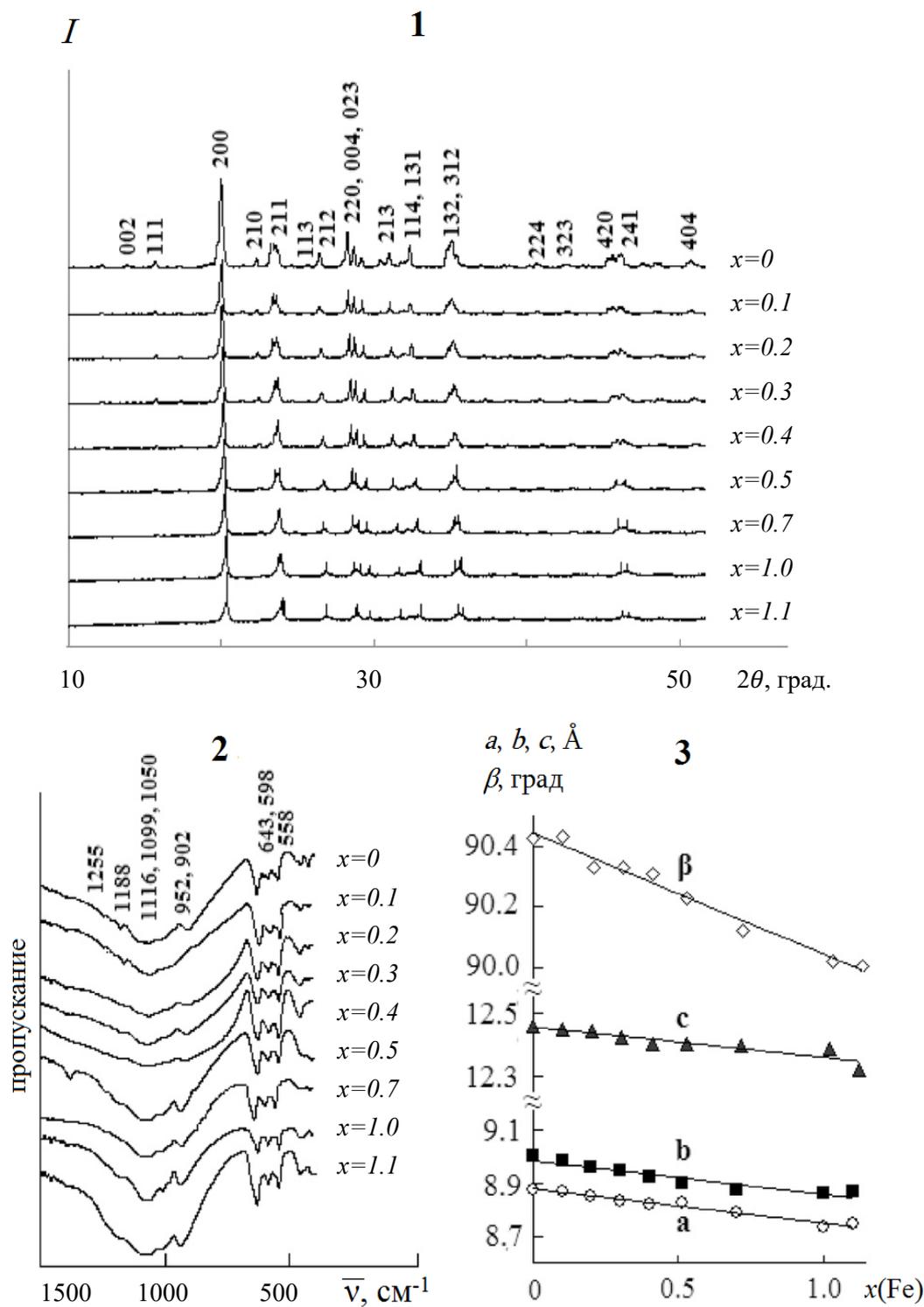


Рис. 13. Рентгенограммы (1), ИК–спектры (2) и кристаллографические характеристики (3) фосфатов $\text{Zn}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.1$).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики фосфатов $M_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) ($Z = 6$).

Состав		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
M	x		
Mn	0	8.515(4)	21.06(2)
	0.2	8.516(5)	21.05(3)
	0.3	8.518(3)	20.99(8)
	0.4	8.519(5)	20.98(5)
Co	0	8.522(4)	21.09(8)
	0.2	8.502(2)	21.07(3)
	0.3	8.491(2)	21.02(3)
Ni	0	8.478(5)	21.14(4)
	0.2	8.478(1)	20.97(8)
Cu	0	8.522(4)	22.26(6)
	0.1	8.687(4)	22.28(5)
	0.2	8.741(3)	22.41(9)
Zn	0	8.496(4)	21.26(6)
	0.3	8.481(2)	21.11(1)

Таблица 2. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата $Ni_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Ni	3a	0	0	0	1.6(6)
Ti1	6c	0	0	0.1369(5)	0.55(4)
Ti2	6c	0	0	0.3602(5)	0.62(5)
P	18e	0.2624(12)	-0.0217(16)	0.2507(7)	3.41(26)
O1	18f	0.1945(18)	0.1839(13)	0.0924(7)	3.18(22)
O2	18f	0.1558(15)	0.1958(9)	0.4147(8)	3.18(22)
O3	18f	0.1804(17)	-0.0424(18)	0.1822(8)	3.18(22)
O4	18f	0.9705(12)	0.1617(9)	0.3127(7)	3.18(22)

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Zn*	6b	0	0	0	0.73(8)
Ti	12c	0	0	0.14167(11)	0.73(5)
P	18e	0.7233(4)	0	0.25	2.36(13)
O1	36f	0.2026(6)	0.1787(5)	0.31228(25)	2.38(17)
O2	36f	0.4826(5)	0.3089(6)	0.25152(25)	2.62(16)

* Заселенность позиции 0.5.

Таблица 4. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $Mn_{0.65}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$.

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Mn*	16b	0	0	0	1.77(22)
Al/Ti**	12c	0	0	0.1461(24)	1.34(17)
P	18e	0.7100 (5)	0	0.25	1.33(6)
O(1)	36f	0.1765 (3)	0.1970 (5)	0.3089 (4)	0.30(8)
O(2)	36f	0.4787 (4)	0.3065 (6)	0.2549 (5)	0.30(8)

* Заселенность позиции $g(Mn) = 0.65$. ** Заселенности позиции: $g(Al) = 0.15$, $g(Ti) = 0.85$.

Таблица 5. Кристаллографические характеристики фосфатов $M_{0.5(1+x)}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) ($Z = 4$).

Состав		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$
M	x				
	0.1	8.901(7)	8.851(3)	12.59(2)	90.18(9)
Mn	0.2	8.902(7)	8.864(2)	12.60(1)	90.22(9)
	0.3	8.903(5)	8.879(2)	12.61(1)	90.23(7)
	0.4	8.902(5)	8.878(2)	12.61(7)	90.22(7)

Таблица 5. Окончание.

Состав		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град
M	<i>x</i>				
Mn	0.5	8.901(7)	8.939(3)	12.62(1)	90.24(9)
	0.6	8.901(6)	8.961(3)	12.61(1)	90.35(9)
	0.7	8.902(7)	8.971(3)	12.62(1)	90.41(9)
Co	0.1	8.892(4)	8.961(4)	12.49(7)	90.65(6)
	0.2	8.893(4)	8.966(5)	12.49(1)	90.67(1)
	0.3	8.896(3)	8.968(4)	12.49(1)	90.71(5)
	0.4	8.931(6)	8.771(7)	12.48(1)	90.73(9)
Ni	0.2	12.39(1)	8.932(8)	8.846(8)	90.38(9)
	0.4	12.38(2)	8.944(3)	8.846(9)	90.35(8)
	0.6	12.38(2)	8.951(3)	8.829(7)	90.29(9)
Cu	0.2	8.877(3)	8.870(3)	12.47(9)	89.86(7)
	0.4	8.869(2)	8.923(3)	12.41(8)	89.65(6)
	0.6	8.867(3)	8.924(4)	12.41(9)	89.51(9)
Zn	0.2	15.27(1)	8.852(2)	8.961(2)	125.6(1)
	0.4	15.29(1)	8.853(3)	8.960(3)	125.7(1)
	0.6	15.30(1)	8.857(2)	8.960(2)	125.9(1)

Таблица 6. Кристаллографические характеристики фосфатов $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) (*Z* = 6).

Состав		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
M	<i>x</i>		
	0	8.524(3)	21.11(9)
Mn	0.3	8.508(3)	21.05(8)
	0.5	8.503(1)	21.03(6)
	0.7	8.494(2)	21.02(7)

Таблица 6. Окончание.

М	Состав		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
	x			
Mn	1.0		8.493(1)	21.02(7)
	0		8.522(1)	21.00(8)
	0.3		8.510(4)	20.83(3)
Co	0.5		8.507(8)	20.72(5)
	0.7		8.504(4)	20.65(3)
	1.0		8.502(9)	20.62(6)
Ni	0		8.461(2)	20.98(1)
	0		8.418(3)	21.81(7)
Cu	0.3		8.428(4)	21.74(1)
	0.5		8.457(6)	21.73(1)
Zn	0		8.458(1)	21.16(2)

Таблица 7. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата $\text{MnFeTi}(\text{PO}_4)_3$.

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Mn	6b	0	0	0	0.894(1)
Ti/Fe	12c	0	0	0.1467(10)	0.627(5)
P	18e	0.7071(3)	0	0.2500(3)	0.518(8)
O1	36f	0.1973(6)	0.1829(3)	0.3065(4)	0.321(9)
O2	36f	0.4701(4)	0.2991(6)	0.2558(3)	0.321(4)

Таблица 8. Результаты микрозондового анализа для соединений $M_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}P_3O_{12}$ (M – Ni, Cu; $x = 0.3$)

M	Экспериментальные данные*					Средний состав
	№ точки	M	Fe	Zr	P	
Ni	1	0.66	0.31	1.72	2.99	$Ni_{0.65(2)}Fe_{0.30(1)}Zr_{1.69(3)}P_{3.01(8)}O_{12}$
	2	0.63	0.29	1.70	3.06	
	3	0.64	0.30	1.68	3.09	
	4	0.67	0.30	1.69	2.98	
	5	0.65	0.31	1.66	2.93	
Cu	1	0.64	0.28	1.68	3.02	$Cu_{0.65(1)}Fe_{0.29(1)}Zr_{1.71(5)}P_{2.99(6)}O_{12}$
	2	0.64	0.30	1.70	3.05	
	3	0.66	0.29	1.75	2.96	
	4	0.65	0.28	1.73	3.01	
	5	0.66	0.30	1.67	2.93	

* Представленные результаты рассчитаны на 12 атомов кислорода в формуле.

Таблица 9. Кристаллографические характеристики фосфатов $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) ($Z = 4$).

M	Состав x	a, Å	b, Å	c, Å	β , град
Mn	0	8.886(4)	8.987(6)	12.64(9)	89.03(9)
	0.3	8.875(1)	8.935(2)	12.58(1)	90.13(2)
	0.5	8.869(9)	8.935(9)	12.54(2)	90.25(9)
	0.7	8.854(5)	8.919(7)	12.54(9)	90.27(9)
Co	0	8.833(7)	8.925(7)	12.56(9)	89.75(8)
	0.3	8.889(3)	8.953(2)	12.61(8)	90.15(5)
Ni	0	12.45(5)	8.947(4)	8.873(2)	90.56(9)
	0.3	12.36(3)	8.925(3)	8.819(9)	90.35(9)
	0.5	12.32(8)	8.882(8)	8.766(8)	90.27(5)

Таблица 9. Окончание.

Состав		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град
М	<i>x</i>				
Ni	0.7	12.27(2)	8.871(5)	8.751(7)	90.22(7)
Cu	0	8.916(8)	8.906(8)	12.62(6)	91.25(7)
	0.3	8.842(9)	8.832(8)	12.54(2)	90.83(5)
	0.5	8.799(9)	8.824(7)	12.18(9)	89.28(9)
	0.7	8.792(9)	8.792(6)	12.12(4)	89.21(9)
Zn	0.4	8.826(1)	8.890(1)	12.44(1)	90.28(1)
	0.5	8.789(6)	8.898(7)	12.39(4)	90.22(4)
	0.7	8.788(9)	8.869(9)	12.36(2)	90.09(8)
	1.0	8.739(9)	8.865(7)	12.36(4)	89.94(5)
	1.1	8.635(5)	8.871(6)	11.97(6)	89.59(8)

Таблица 10. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$.

Атом	Позиция	Заселенность	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , Å ²
Mn(1)	4 <i>e</i>	0.65	0.6120(3)	0.2184(2)	0.1214(2)	3.12(4)
Fe/Zr(1)	4 <i>e</i>	0.2/0.8	0.2491(2)	0.0133(3)	0.1129(3)	0.45(6)
Fe/Zr(2)	4 <i>e</i>	0.1/0.9	0.7378(3)	0.0394(3)	0.3926(2)	0.96(8)
P(1)	4 <i>e</i>	1.0	0.4642(2)	0.2533(3)	0.5253(2)	0.39(8)
P(2)	4 <i>e</i>	1.0	0.3869(2)	0.4301(2)	0.1265(1)	0.39(8)
P(3)	4 <i>e</i>	1.0	0.8868(2)	0.3860(2)	0.3580(3)	0.39(8)
O(1)	4 <i>e</i>	1.0	0.565(2)	0.344(3)	0.607(1)	1.27(7)
O(2)	4 <i>e</i>	1.0	0.361(1)	0.153(2)	0.594(2)	1.27(7)

Таблица 10. Окончание.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
O(3)	$4e$	1.0	0.380(2)	0.333(1)	0.435(1)	1.27(7)
O(4)	$4e$	1.0	0.528(1)	0.124(2)	0.467(2)	1.27(7)
O(5)	$4e$	1.0	0.324(1)	0.266(2)	0.127(1)	1.27(7)
O(6)	$4e$	1.0	0.281(2)	0.495(2)	0.037(1)	1.27(7)
O(7)	$4e$	1.0	0.557(1)	0.425(2)	0.167(2)	1.27(7)
O(8)	$4e$	1.0	0.309(3)	0.492(1)	0.224(1)	1.27(7)
O(9)	$4e$	1.0	0.873(3)	0.219(2)	0.332(2)	1.27(7)
O(10)	$4e$	1.0	0.051(1)	0.404(2)	0.406(2)	1.27(7)
O(11)	$4e$	1.0	0.885(2)	0.356(3)	0.483(1)	1.27(7)
O(12)	$4e$	1.0	0.839(2)	0.515(3)	0.289(1)	1.27(7)

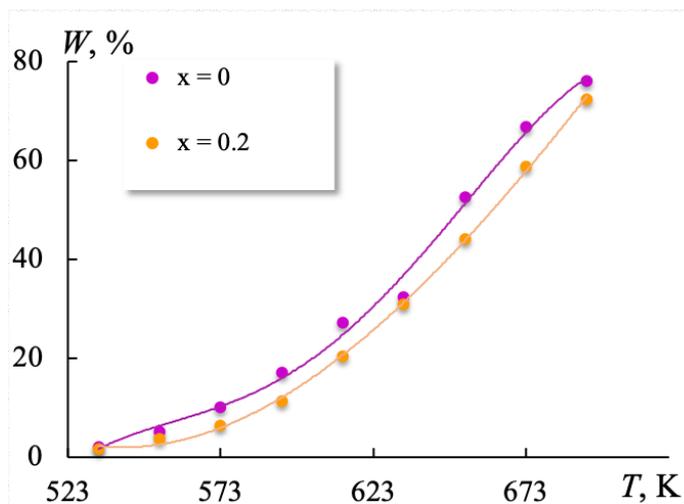


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии этанола на катализаторах $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (повторный опыт).

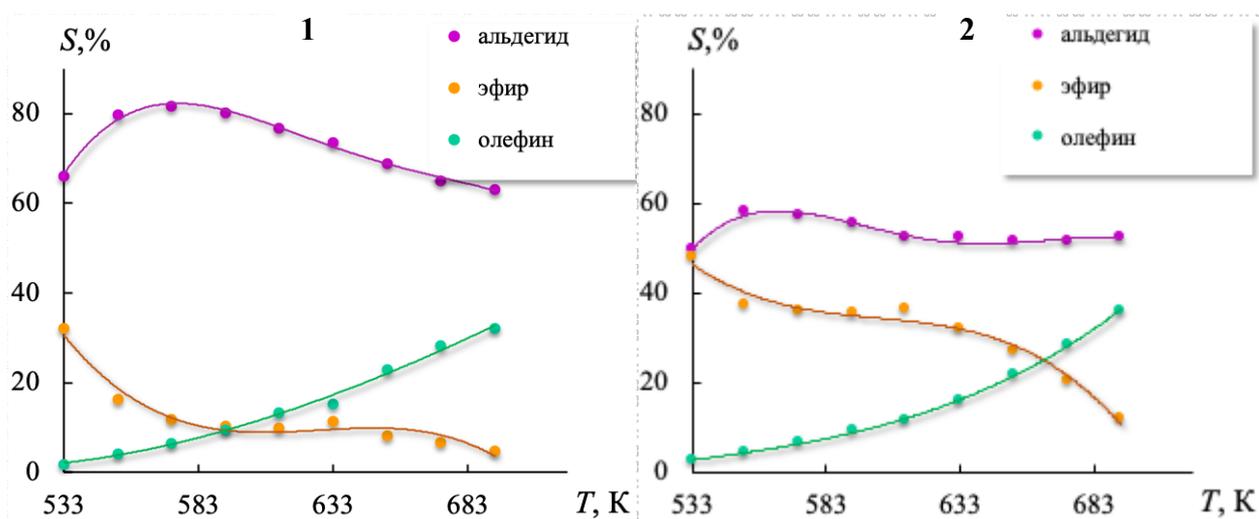


Рис. 2. Температурные зависимости селективности этанола $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0$ (1), $x = 0.2$ (2) (повторный опыт).

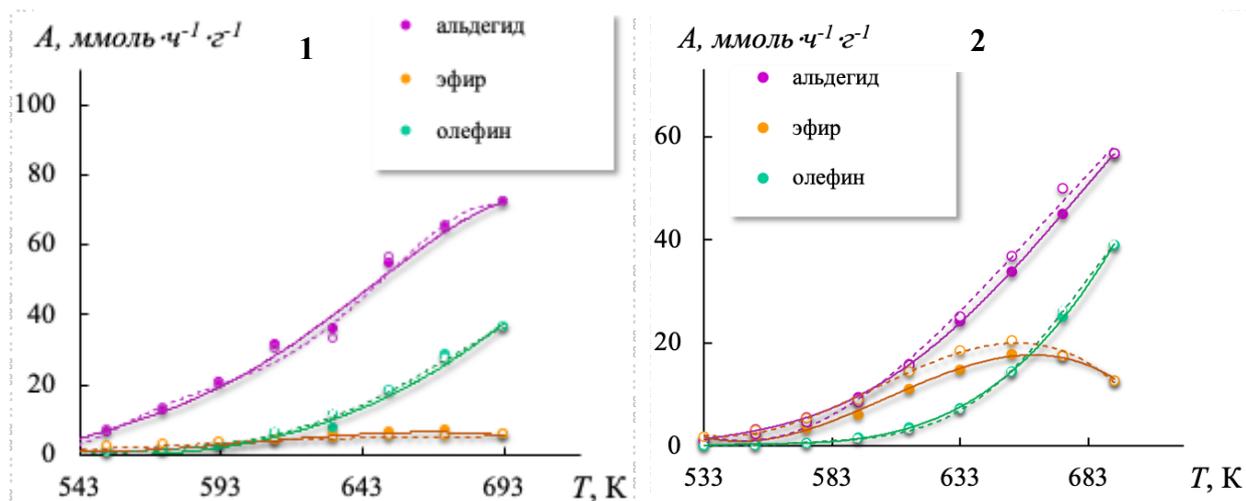


Рис. 3. Выход ацетальдегида, диэтилового эфира и этилена на катализаторах $\text{Ni}_{0.5(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0$ (1), $x = 0.2$ (2) (повторный опыт, тонкие линии – режим нагрева, пунктирные – режим охлаждения).

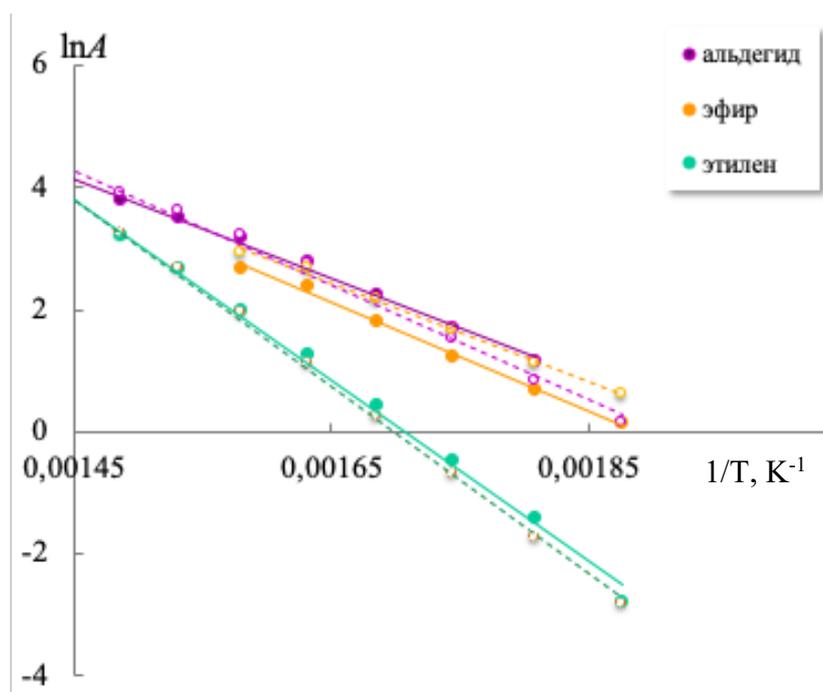


Рис. 4. Температурная зависимость выходов продуктов на $\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ (повторный опыт) в координатах Аррениуса (тонкие линии – режим нагрева, пунктирные – режим охлаждения).

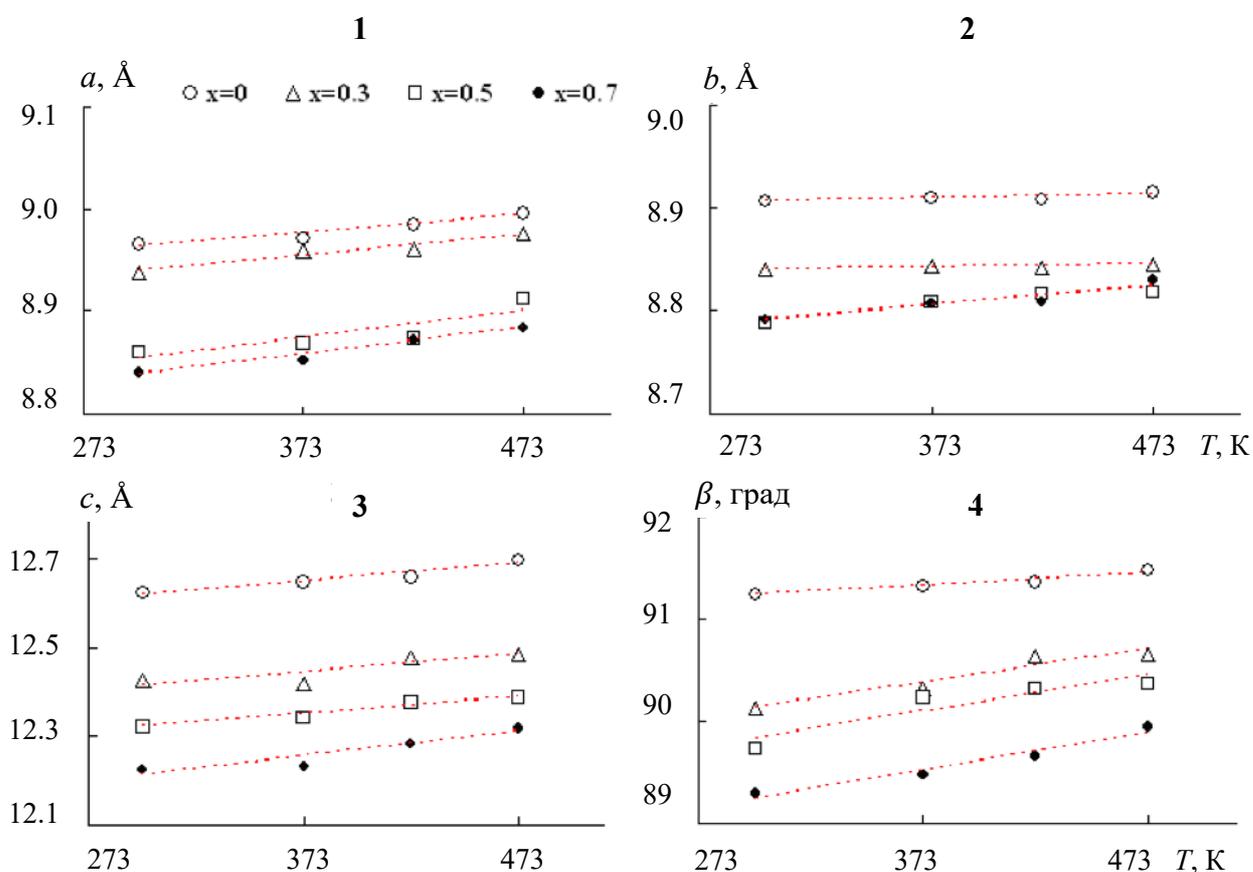


Рис. 5. Температурная зависимость кристаллографических характеристик фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$): a (1), b (2), c (3), β (4) в интервале $T = (298\text{--}473)$ К.

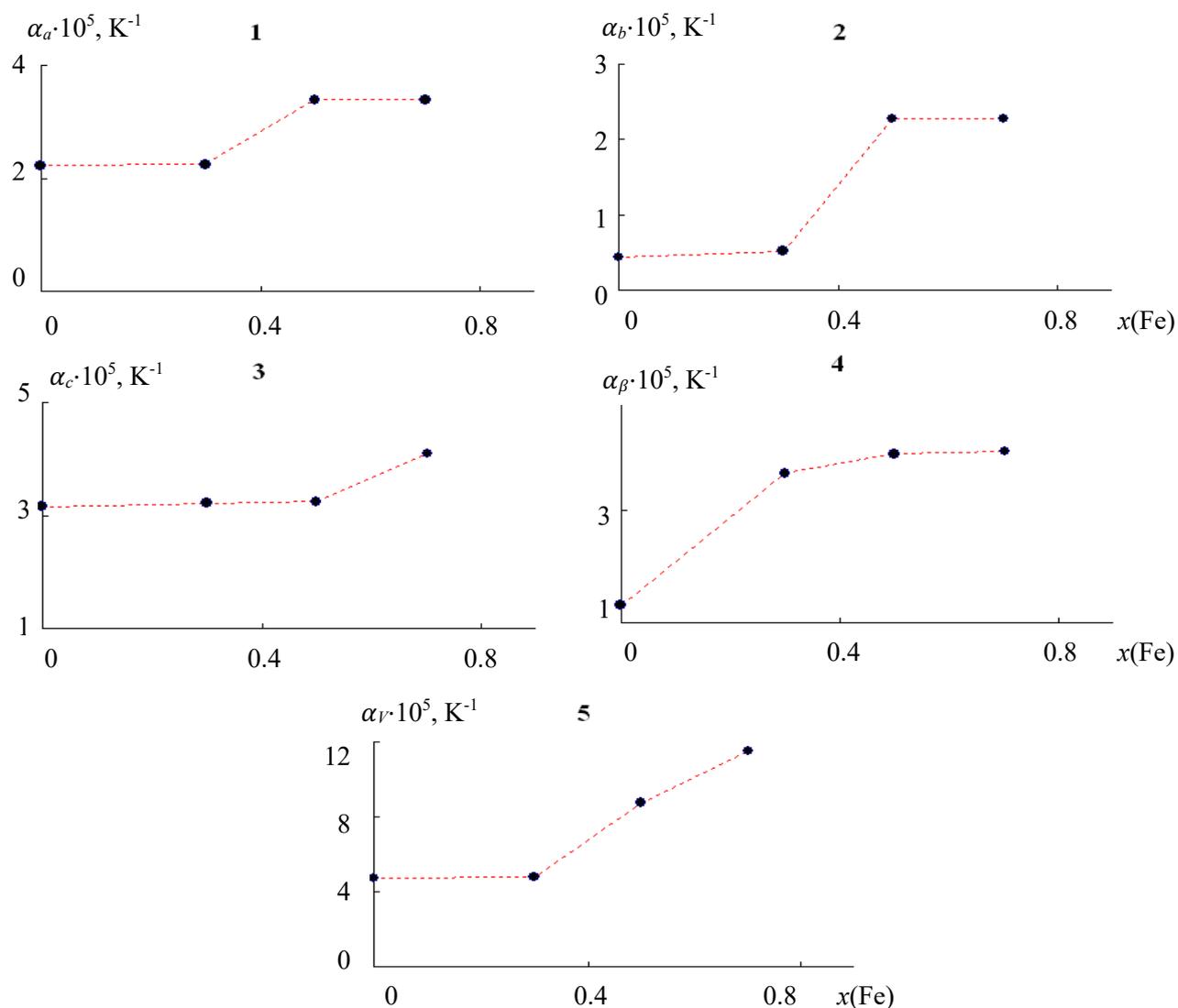


Рис. 6. Концентрационные зависимости термических коэффициентов линейного, углового и объемного расширения от содержания Al^{3+} фосфатов $\text{Cu}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$): α_a (1), α_b (2), α_c (3), α_β (4), α_γ (5).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости кристаллического фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = 409.9953$ г·моль⁻¹) при $p^0 = 0.1$ МПа¹.

T, K	$C_p^0, \text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	T, K	$C_p^0, \text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	T, K	$C_p^0, \text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
<i>Серия 1</i>					
6.65	2.18	10.94	2.88	36.36	21.33
6.81	2.22	11.30	2.99	38.78	23.62
6.96	2.21	11.67	3.15	41.20	25.97
7.10	2.29	12.05	3.28	43.63	28.74
7.25	2.26	12.90	3.64	46.07	31.45
7.52	2.34	14.23	4.42	48.51	34.56
7.84	2.39	15.55	5.300	50.96	37.84
8.13	2.40	16.91	6.261	53.97	41.99
8.43	2.45	18.30	7.249	57.56	47.45
8.72	2.51	19.72	8.262	61.17	52.61
9.20	2.59	21.92	9.771	64.83	57.77
9.32	2.61	24.34	11.54	68.44	62.77
9.63	2.62	26.72	13.45	72.06	67.78
9.95	2.70	29.12	15.41	75.71	72.74
10.27	2.72	31.53	17.15	79.36	77.85
10.60	2.83	33.94	19.15	83.00	82.78
<i>Серия 2</i>					
82.97	82.95	167.99	190.1	251.93	262.5
87.16	88.77	171.52	193.7	255.40	264.6
90.75	94.31	175.04	196.9	258.84	267.7
94.33	99.44	178.56	200.8	262.31	270.0
97.92	105.0	182.07	203.6	265.77	272.7
101.51	110.4	185.57	207.2	270.90	275.8
105.09	115.5	189.07	210.4	275.10	278.8
108.67	120.6	192.56	213.7	279.30	281.8
112.26	125.8	196.04	216.5	283.60	284.7
115.84	130.2	199.52	220.6	287.80	287.3
119.42	134.6	202.97	224.1	292.01	290.4
123.10	139.1	206.68	226.0	296.20	293.3
126.58	143.5	210.16	229.7	300.41	296.9
130.15	147.4	213.63	232.3	304.60	300.3
133.72	151.6	217.13	235.6	308.70	303.7
137.28	155.5	220.61	238.1	312.90	307.0
140.85	160.0	225.21	241.7	317.01	310.1
144.40	163.5	228.22	243.4	321.12	313.0
146.20	165.7	231.05	246.6	325.20	317.1
150.29	171.2	234.54	249.1	329.20	320.2
153.83	175.4	238.02	252.0	333.30	323.3
157.37	178.9	241.49	254.9	337.32	327.0
160.90	183.3	244.97	256.9	341.41	330.6
164.45	187.2	248.45	260.2	345.40	335.4

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	T, K	$C_p^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	T, K	$C_p^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$
275.10	278.8	300.41	296.9	325.20	317.1
279.30	281.8	304.60	300.3	329.20	320.2
283.60	284.7	308.70	303.4	333.30	323.3
287.80	287.3	312.90	306.0	337.32	327.0
292.01	290.4	317.01	309.8	341.41	330.6
296.20	293.3	321.12	313.3	345.40	335.4
<i>Серия 3 (ДСК)ⁱⁱ</i>					
327.9	317.3	426.9	362.7	525.9	383.7
330.9	319.2	429.9	363.6	528.9	384.5
333.9	321.0	432.9	364.8	531.9	384.1
336.9	323.3	435.9	365.7	534.9	384.3
339.9	324.7	438.9	366.8	537.9	384.4
342.9	326.5	441.9	367.6	540.9	384.5
345.9	328.2	444.9	368.5	543.9	385.5
348.9	330.0	447.9	369.7	546.9	385.6
351.9	331.7	450.9	370.8	549.9	385.2
354.9	333.4	453.9	371.9	552.9	385.2
358.2	335.1	456.9	372.8	555.9	385.7
360.9	336.6	459.9	374.1	558.9	385.3
363.9	338.3	462.9	374.8	561.9	385.7
366.9	340.0	465.9	375.6	564.9	385.8
369.9	341.5	468.9	376.4	567.9	385.7
372.9	343.1	471.9	377.5	570.9	385.9
375.9	344.6	474.9	378.2	573.9	385.4
378.9	346.1	477.9	379.3	576.9	385.3
381.9	347.7	480.9	379.8	579.9	385.1
384.9	349.0	483.9	380.1	582.9	384.7
387.9	351.1	486.9	380.3	585.9	384.9
390.9	351.6	489.9	380.8	588.9	385.4
393.9	353.0	492.9	380.8	591.9	385.1
396.9	354.5	495.9	380.8	594.9	385.6
399.9	355.1	498.9	381.5	597.9	385.6
402.9	356.9	501.9	381.3	600.9	385.9
405.9	357.4	504.9	382.2	603.9	386.0
408.9	358.0	507.9	381.8	606.9	386.0
411.9	358.9	510.9	381.7	609.9	386.2
414.9	360.2	513.9	382.7	612.9	386.7
417.9	360.3	516.9	383.4	613.9	386.7
420.7	361.3	519.9	384.5		
423.9	362.2	522.9	383.9		

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости фосфата $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($M = 413.3388$ г·моль⁻¹) при $p^o = 0.1$ МПаⁱⁱⁱ.

T, K	$C_p^o, Дж·K^{-1}·моль^{-1}$	T, K	$C_p^o, Дж·K^{-1}·моль^{-1}$	T, K	$C_p^o, Дж·K^{-1}·моль^{-1}$
<i>Серия 1</i>					
7.79	0.0740	15.18	1.848	34.90	16.91
7.98	0.0850	15.56	1.960	36.28	18.01
8.19	0.0980	15.93	2.103	37.68	19.17
8.40	0.113	16.31	2.249	39.09	20.50
8.60	0.129	16.74	2.422	40.50	21.63
8.81	0.145	17.07	2.576	41.90	22.98
9.20	0.165	17.46	2.780	43.13	24.19
9.21	0.181	17.85	2.989	44.78	25.96
9.41	0.201	18.24	3.208	46.22	27.50
9.61	0.227	18.63	3.407	47.93	29.39
9.87	0.274	19.02	3.651	49.12	30.59
9.98	0.287	19.42	3.940	50.59	32.53
10.42	0.384	19.81	4.218	52.37	34.49
10.83	0.480	20.20	4.505	54.42	37.32
11.14	0.559	20.92	5.034	57.26	41.21
11.43	0.642	22.05	5.969	60.74	46.66
11.84	0.745	23.24	6.894	64.58	52.81
12.16	0.852	24.44	7.967	67.70	57.95
12.63	1.20	25.68	9.040	70.86	63.05
12.98	1.11	26.88	10.06	74.06	68.38
13.28	1.20	28.21	11.26	76.66	72.71
13.76	1.34	29.52	12.38	79.48	77.29
14.04	1.43	30.85	13.45	81.25	80.25
14.42	1.58	32.19	14.69	82.17	81.72
14.80	1.71	33.53	15.84		
<i>Серия 2</i>					
81.87	81.40	120.67	133.4	159.56	178.4
85.10	86.28	123.26	136.8	162.16	181.1
87.61	90.10	125.84	139.5	164.80	184.3
90.13	93.56	128.42	142.9	167.41	186.6
92.65	97.01	131.00	146.2	170.03	189.2
95.17	100.5	133.59	149.0	172.64	191.7
97.71	104.2	136.17	152.3	175.25	194.2
100.24	108.0	138.76	155.3	177.86	196.7
102.77	111.2	141.36	158.3	180.48	198.8
105.31	114.3	143.95	161.3	183.09	201.4
107.86	117.7	146.55	164.4	185.70	203.8
110.42	120.8	149.14	167.4	188.32	206.1
112.97	124.0	151.74	170.5	190.94	208.0
115.54	126.9	154.35	172.8	193.56	210.2
118.10	130.2	156.95	175.7	196.17	212.5

Таблица 2. Продолжение

T, K	$C_p^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	T, K	$C_p^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	T, K	$C_p^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$
198.79	214.5	246.66	248.8	296.40	283.5
201.41	216.8	249.46	250.2	298.99	285.4
204.03	218.8	252.17	251.7	303.20	288.0
206.70	221.0	254.87	253.8	306.20	290.3
209.34	222.6	257.58	255.7	310.70	292.5
211.97	224.8	260.30	257.9	312.90	293.8
214.61	226.0	263.02	259.6	316.40	295.8
217.26	228.5	265.74	262.0	319.88	297.7
219.91	230.2	268.48	263.7	323.35	299.7
222.55	232.3	271.21	265.9	326.79	301.6
225.21	233.2	273.96	267.8	330.20	303.1
227.87	236.4	276.70	269.6	333.45	304.7
230.53	237.0	279.46	271.4	336.97	306.6
233.20	239.6	282.22	273.3	340.31	308.3
235.89	241.8	284.98	275.5	343.61	309.8
238.59	243.1	287.75	277.4	346.88	311.5
241.27	244.9	290.53	279.4		
243.80	246.6	293.45	281.7		
<i>Серия 3 (ДСК)^{iv}</i>					
325.5	300.9	415.5	340.2	505.5	365.2
328.5	302.4	418.5	341.2	508.5	365.9
331.5	304.0	421.5	342.3	511.5	366.4
334.5	305.4	424.5	343.3	514.5	366.9
337.5	306.8	427.5	344.4	517.5	367.6
340.5	308.3	430.5	345.4	520.5	368.1
343.5	309.8	433.5	346.3	523.5	368.5
346.5	311.4	436.5	347.3	526.5	369.0
349.5	312.7	439.5	348.2	529.5	369.4
352.5	314.3	442.5	349.2	532.5	369.9
355.5	315.7	445.5	350.2	535.5	370.3
358.5	316.9	448.5	351.0	538.5	370.9
361.5	318.4	451.5	351.9	541.5	371.2
364.5	319.7	454.5	352.8	544.5	371.6
367.5	320.9	457.5	353.6	547.5	372.1
370.5	322.3	460.5	354.5	550.5	372.4
373.5	323.6	463.5	355.4	553.5	372.7
376.5	325.0	466.5	356.1	556.5	373.0
379.5	326.2	469.5	356.9	559.5	373.5
382.5	327.6	472.5	357.7	562.5	373.6
385.5	328.6	475.5	358.4	565.5	373.9
388.5	329.9	478.5	359.3	568.5	374.2
391.5	331.1	481.5	360.0	571.5	374.4
394.5	332.3	484.5	360.7	574.5	374.7
397.5	333.4	487.5	361.4	577.5	374.9
400.5	334.6	490.5	362.1	580.3	375.1
403.5	335.8	493.5	362.7	583.5	375.3
406.5	337.0	496.5	363.4	586.5	375.5
409.5	338.0	499.5	364.1	589.5	375.7
412.5	339.1	502.5	364.7	592.5	375.9

Таблица 2. Окончание

T, K	$C_p^0, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	T, K	$C_p^0, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	T, K	$C_p^0, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
595.5	376.1	616.5	377.2	637.5	378.2
598.5	376.2	619.5	377.3	640.5	378.3
601.5	376.4	622.5	377.6	643.5	378.6
604.5	376.5	625.5	377.7	646.5	378.7
607.5	376.7	628.5	377.9	649.4	378.9
610.5	376.9	631.5	378.0	650.3	378.8
613.5	377.1	634.5	378.2		

Таблица 3. Коэффициенты полиномиальных зависимостей уравнений (1) – (3) для $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

$\Delta T, \text{K}$	6.5–15	14–60	57–150	147–345
№ уравнения	(1)	(3)	(2)	(1)
A_1	40.9730	2.77397	-2313.41	-1464.16
A_2	-716.131	1.48203	21216.7	1183.80
A_3	5278.26	-0.321905	-82298.6	-371.032
A_4	-19949.8	0.99650	177993	63.1683
A_5	40930.4	3.91612	-233148	-5.97964
A_6	-43183.2	-4.11848	187081	0.296510
A_7	18400.0	-17.2692	-85592.1	$-0.599713 \cdot 10^{-2}$
A_8	–	11.0139	15091.4	–
A_9	–	33.0792	4183.40	–
A_{10}	–	-10.2113	-2478.54	–
A_{11}	–	-23.6794	345.301	–

Таблица 4. Коэффициенты полиномиальных зависимостей уравнений (1) – (3) для $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

$\Delta T, K$	6–14	14–40	40–100	100–200	200–350	320–650
№ уравнения	(3)	(2)	(2)	(1)	(1)	(1)
A_1	-79.2039	12.7990	208.353	-7427.55	37082.6	112.474
A_2	-604.812	25.9063	-2732.84	10751.8	-29344.2	-15.2433
A_3	-1822.01	8.21590	16294.6	-6570.21	9868.86	10.4034
A_4	-2829.72	-11.2076	-52685.7	2215.50	-1820.77	-1.28137
A_5	-2404.15	43.4489	102526	-443.850	199.168	0.0780912
A_6	-1060.11	208.112	-123113	52.8623	-12.9179	$-0.243956 \cdot 10^{-2}$
A_7	$\frac{-}{189.915423}$	102.336907	89525.3043	-3.46850466	0.460057581	$3.07868859 \cdot 10^{-5}$
A_8	-	-820.010162	-36176.9905	0.0967851159	$-0.694243503 \cdot 10^{-2}$	-
A_9	-	-1481.82073	6234.86258	-	-	-
A_{10}	-	-733.544264	-	-	-	-

Таблица 5. Стандартные термодинамические функции фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = 409.9953 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) при $p^0 = 0.1 \text{ МПа}^v$.

$T, \text{ К}$	$C_p^0,$ $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$H^0(T) - H^0(6.65),$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S^0(T) - S^0(6.65),$ $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Phi^0(T),^6$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
6.65	2.18	0	0	0
10	2.70	0.00857	1.04	0.00182
15	4.93	0.0264	2.46	0.0105
20	8.436	0.06019	4.368	0.02716
25	12.08	0.1109	6.626	0.05471
30	16.02	0.1822	9.187	0.09343
35	20.09	0.2740	11.97	0.1450
40	24.77	0.3863	14.96	0.2120
45	30.28	0.5241	18.19	0.2944
50	36.49	0.6911	21.70	0.3936
60	51.12	1.128	29.61	0.6484
70	64.97	1.708	38.51	0.9878
80	78.65	2.426	48.07	1.420
90	93.10	3.284	58.16	1.950
100	108.1	4.295	68.75	2.581
110	122.4	5.456	79.74	3.316
120	135.5	6.745	90.95	4.169
130	147.3	8.159	102.3	5.134
140	158.7	9.689	113.6	6.214
150	170.6	11.33	124.9	7.406
160	181.9	13.10	136.3	8.712
170	192.3	14.97	147.6	10.13
180	202.1	16.94	158.9	11.67
190	211.5	19.01	170.1	13.31
200	220.6	21.17	181.2	15.07
210	229.4	23.42	192.1	16.93
220	237.8	25.75	203.0	18.91
230	245.9	28.17	213.8	20.99
240	253.7	30.67	224.4	23.19
250	261.1	33.24	234.9	25.48
260	268.2	35.89	245.3	27.88
270	275.2	38.61	255.5	30.39
280	282.1	41.39	265.7	33.00
290	289.1	44.25	275.7	35.70
298.15	295.0	46.63	283.8	37.98
300	296.4	47.18	285.6	38.51
310	304.1	50.18	295.5	41.41
320	311.2	53.26	305.2	44.42
330	318.5	56.39	314.9	47.53
340	324.9	59.64	324.5	50.68
350	330.9	62.89	334.0	54.02
360	336.4	66.25	343.4	57.36
370	341.4	69.62	352.7	60.89
380	346.1	73.08	361.8	64.41
390	350.6	76.54	370.9	68.12
400	354.8	80.09	379.8	71.83
410	358.7	83.63	388.7	75.72

Таблица 5. Окончание

T, K	$C_p^0,$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$H^0(T) - H^0(6.65),$ кДж·моль ⁻¹	$S^0(T) - S^0(6.65),$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\Phi^0(T),^6$ кДж·моль ⁻¹
420	362.3	87.26	397.3	79.61
430	365.6	90.88	405.9	83.67
440	368.6	94.56	414.3	87.73
450	371.4	98.25	422.7	91.95
460	374.1	101.9	430.8	96.18
470	376.6	105.7	438.9	100.6
480	378.9	109.5	446.8	104.9
490	380.8	113.3	454.7	109.5
500	382.2	117.1	462.4	114.1
510	383.2	120.9	470.0	118.8
520	383.9	124.8	477.4	123.5
530	384.4	128.6	484.8	128.3
540	384.8	132.5	491.9	133.2
550	385.2	136.3	499.0	138.1
560	385.6	140.2	505.9	143.1
570	385.9	144.0	512.8	148.3
580	386.2	147.9	519.5	153.4
590	386.5	151.8	526.1	158.7
600	386.7	155.6	532.6	163.9
610	386.9	159.5	539.0	169.3
614	387.1	161.0	541.5	171.5

Таблица 6. Стандартные термодинамические функции фосфата $Zn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($M = 413.3388$ г·моль⁻¹) при $p^o = 0.1$ МПа. ⁷

T, K	$C_p^o,$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$H^o(T) - H^o(0),$ кДж·моль ⁻¹	$S^o(T),$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-[G^o(T) - H^o(0)],$ кДж·моль ⁻¹
0	0	0	0	0
5	0.00630	0.00000480	0.00110	0.000000871
10	0.294	0.000447	0.0527	0.0000798
15	1.77	0.00532	0.428	0.00109
20	4.353	0.01979	1.241	0.005030
25	8.431	0.05140	2.638	0.01450
30	12.80	0.1045	4.560	0.03230
35	16.99	0.1791	6.851	0.06070
40	21.13	0.2744	9.392	0.1012
45	26.23	0.3925	12.17	0.1550
50	31.66	0.5370	15.21	0.2234
60	45.50	0.9198	22.14	0.4090
70	61.65	1.454	30.35	0.6701
80	78.25	2.154	39.67	1.020
90	93.42	3.014	49.79	1.467
100	107.6	4.018	60.35	2.017
110	120.3	5.158	71.21	2.675
120	132.5	6.423	82.20	3.442
130	144.8	7.809	93.29	4.319
140	156.8	9.318	104.5	5.308
150	168.2	10.94	115.7	6.409
160	179.0	12.68	126.9	7.621
170	189.1	14.52	138.0	8.946
180	198.6	16.46	149.1	10.38
190	207.3	18.49	160.1	11.93
200	215.6	20.61	170.9	13.58
210	223.1	22.80	181.7	15.35
220	230.4	25.07	192.2	17.22
230	237.2	27.41	202.6	19.19
240	243.9	29.81	212.8	21.27
250	250.7	32.29	222.9	23.45
260	257.6	34.83	232.9	25.73
270	264.8	37.44	242.8	28.10
280	272.0	40.12	252.5	30.58

Таблица 6. Продолжение

T, K	$C_p^0,$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$H^0(T) - H^0(0),$ кДж·моль ⁻¹	$S^0(T),$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-[G^0(T) - H^0(0)],$ кДж·моль ⁻¹
290	279.1	42.88	262.2	33.15
298.15	284.7	45.18	270.0	35.32
300	285.9	45.70	271.8	35.82
310	292.2	48.59	281.2	38.59
320	297.9	51.54	290.6	41.45
330	303.1	54.55	299.9	44.40
340	308.1	57.61	309.0	47.44
350	313.0	60.71	318.0	50.58
360	317.6	63.87	326.9	53.80
370	322.1	67.06	335.6	57.12
380	326.4	70.31	344.3	60.52
390	330.5	73.59	352.8	64.00
400	334.4	76.92	361.2	67.57
410	338.2	80.28	369.5	71.23
420	341.8	83.68	377.7	74.96
430	345.2	87.11	385.8	78.78
440	348.4	90.58	393.8	82.68
450	351.5	94.08	401.6	86.65
460	354.4	97.61	409.4	90.71
470	357.1	101.2	417.0	94.84
480	359.6	104.8	424.6	99.05
490	362.0	108.4	432.0	103.3
500	364.1	112.0	439.4	107.7
510	366.1	115.6	446.6	112.1
520	367.9	119.3	453.7	116.6
530	369.5	123.0	460.7	121.2
540	371.0	126.7	467.7	125.8
550	372.2	130.4	474.5	130.5
560	373.4	134.1	481.2	135.3
570	374.3	137.9	487.8	140.2
580	375.1	141.6	494.3	145.1
590	375.8	145.4	500.8	150.1
600	376.4	149.1	507.1	155.1

Таблица 6. Окончание

T, K	$C_p^0,$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$H^0(T) - H^0(0),$ кДж·моль ⁻¹	$S^0(T),$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-[G^0(T) - H^0(0)],$ кДж·моль ⁻¹
610	376.9	152.9	513.3	160.2
620	377.4	156.7	519.4	165.4
630	377.8	160.5	525.5	170.6
640	378.3	164.2	531.4	175.9
650	378.9	168.0	537.3	181.2

ⁱ Стандартная неопределенность для давления $u(p) = 10$ кПа. Стандартная неопределенность для температуры $u(T) = 0.02$ К в интервале температур $T = (6.65-345.38)$ К в Сериях 1–2 (адиабатическая калориметрия); $u(T) = 0.5$ К в интервале $T = (327.9-613.9)$ К в Серии 3 (ДСК). Расширенная относительная неопределенность для теплоемкости $U_{c,r}(C_p^0) = 0.02, 0.005$ и 0.002 в интервалах $T = (6.65-14.23)$ К, $T = (14.23-57.56)$ К, $T = (57.56-345.40)$ К в Сериях 1–2 (адиабатическая калориметрия), соответственно; $U_{c,r}(C_p^0) = 0.02$ в интервале $T = (327.9-613.9)$ К в Серии 3 (ДСК). Приведенные неопределенности соответствуют 0.95 уровню достоверности ($k \approx 2$).

ⁱⁱ Приведено каждое третье значение C_p^0 в Серии 3 (ДСК).

ⁱⁱⁱ Стандартная неопределенность для давления $u(p) = 10$ кПа. Стандартная неопределенность для температуры $u(T) = 0.02$ К в интервале температур $T = (7.79-346.88)$ К в Сериях 1–2 (адиабатическая калориметрия); $u(T) = 0.5$ К в интервале $T = (325.5-650.3)$ К в Серии 3 (ДСК). Расширенная относительная неопределенность для теплоемкости $U_{c,r}(C_p^0) = 0.02, 0.005,$ и 0.002 в интервалах $T = (7.79-14.80)$ К, $T = (14.80-52.37)$ К, $T = (52.37-346.88)$ в Сериях 1–2 (адиабатическая калориметрия), соответственно; $U_{c,r}(C_p^0) = 0.02$ in the range of $T = (325.5-650.3)$ К в Серии 3 (ДСК). Приведенные неопределенности соответствуют 0.95 уровню достоверности ($k \approx 2$).

^{iv} Приведено каждое третье значение C_p^0 в Серии 3 (ДСК).

^v Стандартная неопределенность для давления $u(p) = 10$ кПа. Стандартная неопределенность для температуры $u(T) = 0.02$ К в интервале температур $T = (6-350)$ К, $u(T) = 0.5$ К в интервале $T = (350-614)$ К. Расширенные относительные неопределенности $U_{c,r}(C_p^0) = 0.02, 0.005, 0.002,$ и 0.02 ; $U_{c,r}([H^0(T) - H^0(6.65)]) = 0.022, 0.007, 0.005,$ и 0.022 ; $U_{c,r}([S^0(T) - S^0(6.65)]) = 0.023, 0.008, 0.006,$ и 0.023 ; $U_{c,r}(\Phi^0(T)) = 0.03, 0.01, 0.009,$ и 0.03 в интервалах $T = (6-15)$ К, $T = (15-40)$ К, $T = (40-350)$ К, и $T = (350-614)$ К, соответственно. Приведенные неопределенности соответствуют 0.95 уровню достоверности ($k \approx 2$).

$$^6 \Phi^0(T) = [H^0(T) - H^0(6.65)] - T[S^0(T) - S^0(6.65)].$$

⁷ Стандартная неопределенность для давления $u(p) = 10$ кПа. Стандартная неопределенность для температуры $u(T) = 0.02$ К в интервале температур $T = (6-350)$ К, $u(T) = 0.5$ К в интервале $T = (350-650)$ К. Расширенные относительные неопределенности $U_{c,r}(C_p^0) = 0.02, 0.005, 0.002,$ и 0.02 ; $U_{c,r}([H^0(T) - H^0(0)]) = 0.022, 0.007, 0.005,$ и 0.022 ; $U_{c,r}([S^0(T) - S^0(0)]) = 0.023, 0.008, 0.006,$ и 0.023 ; $U_{c,r}([G^0(T) - H^0(0)]) = 0.03, 0.01, 0.009,$ и 0.03 в интервалах $T = (6-15)$ К, $T = (15-40)$ К, $T = (40-350)$ К, and $T = (350-650)$ К, соответственно. Приведенные неопределенности соответствуют 0.95 уровню достоверности ($k \approx 2$).