На правах рукописи

hains

МАЙОРОВ ПАВЕЛ АНДРЕЕВИЧ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +2

1.4.1 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель:	Асабина Елена Анатольевна	
	кандидат химических наук, доцент к	афедры химии
	твердого тела химического факультета	Федерального
	государственного автономного об	бразовательного
	учреждения высшего образования	«Национальный
	исследовательский Нижегородский го	осударственный
	университет им. Н.И. Лобачевского»	

Официальные оппоненты: Бубнова Римма Сергеевна доктор химических наук, главный научный сотрудник, и. о. заведующего лабораторией структурной химии оксидов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Вельмужов Александр Павлович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Защита диссертации состоится 17 мая 2022 года в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и на сайте https://diss.unn.ru/1206.

Автореферат разослан «____» ____ 2022 года

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

Cho

Е.Н. Буланов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Семейство сложных неорганических фосфатов со структурами, базирующимися на каркасе состава $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}$ из тетраэдров PO₄ и октаэдров LO₆ (где L – катион), привлекает внимание исследователей, благодаря высокой стойкости таких веществ к воздействию высоких температур и тепловых ударов, агрессивных химических сред. Среди известных структурных разновидностей этих соединений и твердых растворов наиболее распространены типы фосфата натрия-дициркония NaZr₂(PO₄)₃ (NZP/NASICON) и вольфрамата скандия Sc₂(WO₄)₃ (SW). NZP- и SW-структуры могут включать в свой состав ионы широкого диапазона степеней окисления (от +1 до +5 для известных фосфатов), радиусов (от 0.54 до 1.67 Å) и электроотрицательностей (от 0.8 до 2.0 по шкале Полинга).

Изоморфизм ионов в структурах сложных кристаллических фосфатов является одним из фундаментальных факторов для разработки на их основе новых высокотехнологичных конструкционных и функциональных керамических материалов с требуемым уровнем физико-химических характеристик. Разнообразие вариантов ионных замещений в различных структурных позициях при сохранении стабильности каркасной постройки позволяет изменять и плавно регулировать их практически важные свойства.

Одной из важных перспектив применения каркасных фосфатов является использование их в качестве керамик с высоким сопротивлением термоудару, напрямую связанное с теплофизическими свойствами этих веществ (тепловым расширением, температуро- и теплопроводностью). Для разработки материалов с низким значением среднего коэффициента теплового расширения при малой его анизотропии представляют значительный интерес сложные фосфаты циркония и металлов в степени окисления +2. Коэффициенты теплового расширения некоторых из них сопоставимы со значениями лучших из известных низкорасширяющихся керамик – циркона, кордиерита, кварцевого стекла (($(0.5-4.2)\cdot10^{-6}$ K⁻¹ в интервале температур 273–1273 K). Ограниченное число веществ, обладающих такими характеристиками, делает актуальной задачу их направленного поиска и прогноза их химических составов и структуры. Для разработки низкорасширяющихся материалов необходимо выявлять особенности фазообразования твердых растворов на основе каркасных фосфатов, выявления пределов их изоморфной смесимости и влияния катионного состава на свойства.

Такие характеристики, как теплоемкость и температуропроводность (теплопроводность) керамического материала, определяют скорость, с которой происходит изменение температуры в изделии при его нагреве/охлаждении в процессе производства или использования. Знание теплофизических свойств необходимо для прогнозов областей применимости керамик и совершенствования технологий их изготовления. Помимо этого, данные о термодинамических параметрах каркасных фосфатов необходимы для понимания роли структуры и динамики кристаллической решетки в объяснении теплофизических свойств.

Несмотря на то, что теплофизические (в том числе термодинамические) свойства являются фундаментальными материаловедческими характеристиками веществ, в литературе сведения о теплоемкости, термодинамических свойствах и теплопроводности фосфатов с октаэдро-тетраэдрическими каркасами ограничены несколькими представителями таких веществ, поэтому исследования этих характеристик требуются для решения как научных, так и прикладных задач.

Наличие в составе NZP- и SW-материалов групп, ответственных за кислотноосновные свойства поверхности (например, ионов Zr^{4+} и O²⁻), и возможность заселения кристаллографических позиций элементами переменной степени окисления, способными к окислительно-восстановительным взаимодействиям (в частности, d-переходными металлами M²⁺ – Mn²⁺, Ni²⁺ и др.), обуславливают их использование в катализе. Интерес для прикладных исследований представляет изучение каталитической активности каркасных фосфатов, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2, в реакциях дегидрирования и дегидратации спиртов с целью получения важнейших продуктов органического синтеза – альдегидов, простых эфиров, алкенов и др. Управляемое варьирование состава катализаторов с сохранением их структурного типа позволит осуществить регулирование их каталитической активности и селективности в нужном направлении процесса конверсии.

На основании изложенного материала актуальными задачами представляются синтез, изучение фазообразования, структуры, теплофизических и каталитических свойств сложных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2. В качестве модельного каталитического процесса выбрана конверсия этанола в промышленно значимые химические продукты, прежде всего в ацетальдегид.

<u>Цель работы</u>

Целью диссертационной работы является синтез, комплексное физико-химическое исследование каркасных фосфатов, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2, и прогноз областей их применения. Для достижения этой цели на разных этапах ее выполнения были поставлены следующие задачи:

- выбор объектов исследования, методов их синтеза и экспериментального изучения физико-химических свойств;
- синтез, выявление закономерностей фазообразования фосфатов состава M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M, M' – металлы в степени окисления +2), комплексная характеристика их состава и строения;
- экспериментальное исследование теплофизических характеристик (тепловое расширение, теплоемкость, температуро- и теплопроводность) синтезированных фосфатов;
- изучение каталитической активности каркасных фосфатов в процессе конверсии этанола;
- установление взаимосвязей между составом, строением каркасных фосфатов, а также их теплофизическими и каталитическими свойствами.

Научная новизна работы

- Впервые синтезированы фосфаты состава M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M, M' Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba), установлена их кристаллизация в структурных типах NZP и SW, выявлены концентрационно–температурные пределы их существования.
- Кристаллические структуры новых фосфатов CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄)₃, MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃, SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ изучены методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Показано, что катионы в степени окисления +2 занимают одновременно позиции каркаса и полостей их структур.
- Для фосфатов Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (299 K) и PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (286 K) впервые обнаружены полиморфные переходы, связанные с изменением позиционной упорядоченности катионов свинца в полостях NZP-структуры. Определены фундаментальные характеристики этих веществ: структурные данные, теплоемкость и стандартные термодинамические функции в широком интервале температур. Рассчитана стандартная энтропия образования Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ при *T* = 298.15 K.
- Выявлено влияние размерного фактора на коэффициенты теплового расширения в ряду фосфатов состава MM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (x = 0.5): CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, SrCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, PbCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃. Влияние заселенности полостей на тепловое расширение фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 проиллюстрировано для систем M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M Cd, Sr). На основании концентрационных зависимостей осевых термических коэффициентов линейного расширения ряда Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃ спрогнозирован и изучен твердый раствор

(x = 0.2) с близкой к нулю анизотропией расширения при малом среднем осевом коэффициенте расширения.

- Впервые исследована температуро- и теплопроводность керамических образцов каркасных фосфатов М_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M Cd, Sr, Pb; x = 0, 0.5) и установлена зависимость этих характеристик от ионного радиуса катиона, занимающего полости структуры, и числа атомов в элементарной ячейке фосфата.
- Каталитическая активность двойных M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (M Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb) и тройных фосфатов M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M – Mn, Ca) впервые изучена в модельных реакциях риформинга этанола. Охарактеризована зависимость степени конверсии спирта и селективности изученных катализаторов от их химического состава и параметров пористой структуры.

Практическая значимость работы

Проведена комплексная работа по исследованию фазо- и структурообразования и изучению физико-химических свойств сложных фосфатов вида $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba). Полученные сведения о концентрационно- температурных пределах реализации твердых растворов каркасного строения в изученных системах могут быть полезны при создании материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Установленные в работе зависимости коэффициентов теплового расширения каркасных фосфатов от размеров и химической природы образующих их ионов, а также от степени заселенности полостей структуры позволили выявить составы фосфатов, характеризующихся малым тепловым расширением. У отдельных представителей наблюдалась почти нулевая анизотропия теплового расширения, обуславливающая изотропные деформации керамики при действии перепадов температур и, следовательно, повышающая ее устойчивость к микрорастрескиванию. Температуро- и теплопроводность изученных фосфатных керамик оказались ниже, чем у широко распространенного применяемого футеровки теплоограждающих материала, для конструкций высокотемпературных печей, промышленного стабилизированного диоксида циркония. В целом, результаты комплексной характеристики теплофизических свойств (тепловое расширение, теплоемкость, температуро- и теплопроводность) новых фосфатных керамик, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2, позволяют рассматривать их как перспективные высокостойкие огнеупоры, не уступающие промышленным керамикам по способности противостоять тепловым ударам.

Исследование каталитических характеристик каркасных фосфатов позволило выявить состав высокоселективного катализатора получения ацетальдегида из этанола (Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃, степень конверсии спирта 70%, селективность 78% при 673 К) со структурой, устойчивой к действию высоких температур и тепловых ударов.

Данные о теплоемкости и энтропии образования каркасных фосфатов могут быть использованы как справочные сведения при термодинамических расчетах для процессов их синтеза и реакций с их участием. Полученные в работе результаты по фазообразованию, исследованию структуры и свойств неорганических фосфатов могут быть использованы в учебных курсах, методических разработках по неорганической химии и химии твердого тела, в качестве справочных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

– данные о синтезе, характеристике состава, строения и концентрационно-температурных полях реализации новых фосфатов NZP– и SW–структуры, образующихся в рядах M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M, M'–Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba);

– результаты структурного исследования сложных фосфатов CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄)₃, MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃, SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ при T = 298.15 K, а также Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ при T = 173 и 473 K; – результаты комплексной характеристики теплофизических свойств (теплового расширения, температуро- и теплопроводности, теплоемкости) каркасных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 в зависимости от химического состава.

 сведения о каталитических характеристиках двойных и тройных фосфатов в процессе конверсии этанола в зависимости от типа структуры катализатора, химического состава и морфологии поверхности.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены на V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2021), международной научной конференции «Catalysis for a Sustainable World» (Москва, 2020 г.), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019 г.), Global Chemistry Congress (Рим, Италия, 2019 г.), научных чтениях «Кристаллохимия в пространстве и времени» (Москва, 2019 г.), 12th International Conference Solid State Chemistry (Прага, Чехия 2016 г.), 15 European conference on solid state chemistry (Вена, Австрия, 2015 г.), Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021, 2019, 2018, 2017, 2016 и 2014 г.г.).

По теме диссертации опубликовано 7 статей в Pure and Applied Chemistry, Research on Chemical Intermediates, International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, Журнале неорганической химии, Неорганические материалы и тезисы 13 докладов в сборниках международных и Всероссийских конференций.

<u>Личный вклад соискателя</u> заключается в его непосредственном участии во всех этапах исследования: сборе и критическом анализе теоретического материала, постановке задач исследования, определения способов их реализации, проведении основного объема описанных в работе экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученного эмпирического материала, обсуждении всех полученных результатов, апробации результатов исследования на международных и Всероссийских конференциях, написании публикаций по выполненной работе для представления их в ведущих научных изданиях.

Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью и достигнута применением совокупности физикохимических методов исследования с использованием современного оборудования: порошковой рентгенографии (включая исследования методом Ритвельда и съемки в широком интервале температур), ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и микрозондового анализа, электронного парамагнитного резонанса, метода лазерной вспышки измерения температуропроводности, адиабатической вакуумной И дифференциально-сканирующей калориметрии, низкотемпературной адсорбции азота, газовой хроматографии.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы и 1 приложения. Работа содержит 44 таблицы и 52 рисунка. Список литературы включает 134 наименования.

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 1.4.1 – Неорганическая химия.

Благодарности

Экспериментальная работа по синтезу и исследованию веществ выполнена на кафедре тела химического факультета ΦΓΑΟΥ BO ХИМИИ твердого «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 ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов» (г. Москва), ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (г. Москва), Центре точных калориметрических исследований НИИ химии при ННГУ, ФГБУН «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН». Автор искренне благодарит В.И. Петькова, А.И. Пылинину, А.М. Ковальского, Н.Н. Смирнову, А.В. Маркина, А.В. Пискунова, оказавших содействие в выполнении исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 19-33-90075_Аспиранты, 18-33-00248_мол_а, 18-29-12063 мк).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы диссертации, приведены цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. Фосфаты каркасного строения, включающие d-переходные металлы IVB группы и элементы в степени окисления +2

Глава 1 посвящена обзору имеющихся в литературе данных по строению и свойствам фосфатов, кристаллизующихся в топологически близких друг к другу структурных типах NZP и SW. Обе рассматриваемые структуры базируются на каркасе, построенном из октаэдрических и тетраэдрических фрагментов, но различаются между собой укладкой полиэдрических колонок, что приводит к различиям в размерах, форме и количестве возникающих полостей.

Каркасные фосфаты, включающие металлы в степени окисления +2, представляют интерес как материалы с повышенными теплофизическими характеристиками (в частности, малым тепловым расширением). Среди них в литературе достаточно подробно охарактеризованы NZP- и SW-фосфаты, включающие в полости структуры металлы в степени окисления +2, а в каркас – катионы в степенях окисления +4 и +3. Сведения же о фосфатах, где катионы в степени окисления +2 совместно с высокозарядными ионами образуют каркас структуры, носят фрагментарный характер. При этом, согласно имеющимся данным, среди каркасобразующих элементов именно цирконий обеспечивал наиболее широкие возможности адаптации структуры фосфата к катионному составу.

Состав возможных цирконийсодержащих NZP- и SW-фосфатов, включающих металлы в степени окисления +2 одновременно в позиции каркаса и полостей структуры, может быть спрогнозирован в виде формулы $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – металлы в степени окисления +2). Исходя из кристаллохимических принципов, изоморфное замещение Zr⁴⁺ на M'²⁺ возможно в широких пределах, если относительная разность радиусов взаимозамещающихся ионов не превышает 15%. Принимая во внимание размерный фактор, в качестве каркасобразующих элементов М' могут быть предложены Ni, Mg, Cu, Co, Mn.

Среди физико-химических свойств рассматриваемых веществ особое внимание привлекают их теплофизические и каталитические характеристики. Литературные данные о них также преимущественно относятся к фосфатам, включающим металлы в степени окисления +2 в полости структуры, а сведения об этих свойствах для фосфатов с каркасом, построенным на элементе в степени окисления +2, почти отсутствуют. При этом из теплофизических характеристик наиболее подробно изучено тепловое расширение фосфатов. Для отдельных образцов имеются также данные о теплоемкости и температуропроводности (теплопроводности).

В ряде работ изучена каталитическая активность фосфатов в реакциях превращения спиртов (чаще всего метанола) в важнейшие продукты органического синтеза, в частности альдегиды, простые эфиры и др. Анализ литературных источников свидетельствует, что, хотя многие каркасные фосфаты, включающие цирконий и металлы в степени окисления +2, можно охарактеризовать как перспективные катализаторы конверсии спиртов, имеющиеся сведения об их каталитических характеристиках разрознены и не отличаются систематичностью. Не выявлено влияние химического состава и строения фосфатов на их каталитические характеристики.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

В главе 2 приведены объекты исследования, описаны методика их синтеза и используемые реактивы, аппаратура и методы исследования полученных веществ.

Сложные фосфаты M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M, M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) синтезированы с использованием золь-гель метода. К стехиометрической смеси растворов солей металлов медленно при перемешивании добавляли раствор дигидрофосфата аммония. Реакционную смесь сушили при 363 K, затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при 873–1473 К. Фазовый состав реакционной смеси после каждой стадии отжига контролировали рентгенографически.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD– 6000. Для проведения рентгенофазового анализа порошковые рентгенограммы записывали в CuK_α-фильтрованном излучении ($\lambda = 1.54178$ Å) в диапазоне углов 2 θ от 10 до 60° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 1°/мин при температуре 298 К. Рентгенограммы для структурных исследований записывали в интервале 2 θ от 10 до 110° с экспозицией 12 с в точке. Обработку рентгенограмм и уточнение структуры проводили методом Ритвельда с помощью программы RIETAN-97. Для исследования теплового расширения рентгенограммы фосфатов снимали на том же приборе с использованием приставок TTK 450 Anton Paar (173–473 K) и HA-1001 Shimadzu (293–1073 K).

Функциональный состав образцов определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре FTIR-8400S с приставкой ATR. Образцы фосфатов приготовлены для съемки прессованием в форме цилиндров с КВг. Запись ИК-спектров производилась в диапазоне волновых чисел 400-1400 см⁻¹ при температуре 298 К.

Контроль химического состава и однородности синтезированных фосфатов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки), оснащенного энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium).

Спектры ЭПР исследуемых фосфатов регистрировали на спектрометре Bruker Magnettech ESR 5000 (рабочая частота 9.5 ГГц) при температуре 298 К.

Теплоемкость фосфатов в области температур 8–300 К измерена с помощью полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3.07. Аппаратура и методика измерений позволяли получать значения теплоемкости веществ с погрешностью не более 2% при температурах до 15 К, 0.5% в интервале 15–40 К и 0.2% в области 40–300 К. Теплоемкость в интервале температур 195–660 К изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC204F1 Phoenix. Погрешность определения теплоемкости указанным методом не превышала 2%, температур фазовых превращений – 0.5 К, энтальпий переходов – 1%. Исследование температуропроводности выполнено на керамических образцах в интервале 298–473 К на приборе LFA447 NanoFlash. Погрешность измерения не превышала 2%.

Изученные фосфатные катализаторы охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции азота для измерения удельной поверхности порошков (методом БЭТ – Брунауэра-Эммета-Теллера) и параметров пористой структуры (методом Баррета–

Джойнера–Халенда). Анализ проводился на автоматизированной сорбционной установке Micromeritics TriStar-3020 при температуре 78 К в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.0 до 1.0. Исследование каталитических свойств фосфатов в реакциях риформинга этанола проводили на установке проточного типа с последующим газохроматографическим анализом продуктов. Каталитический опыт проводился в интервале температур 523–673 К при условии достижения при каждой температуре гетерогенного равновесия. Для проверки стабильности работы катализатора каждый эксперимент проводился в два цикла нагрева и охлаждения каталитической ячейки. Продукты реакции анализировались на газовом хроматографе Хроматэк–Кристалл 5000, с пламенно–ионизационным детектором и детектором по теплопроводности с насадочной колонкой, заполненной Порапаком Q.

ГЛАВА 3. Синтез и комплексное исследование каркасных фосфатов, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2

Согласно результатам проведенного комплексного исследования, фосфаты $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Co, Mn; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn), включающие в полости каркаса небольшие по размеру катионы в степени окисления +2, кристаллизовались в структуре SW-типа пр. гр. $P2_1/n$ (рис. 1). Образцы представляли собой белые или окрашенные поликристаллические порошки. Финальные температуры их отжига составили 923–1023 К, а верхние пределы термической устойчивости – (1023–1273 К).

Рентгенограммы указанных фосфатов проиндицированы в моноклинной сингонии с пр. гр. $P2_1/n$. Образцы изученных систем при значениях *x*, превышающих пределы образования твердых растворов, представляли собой смеси фаз SW-строения, а также фосфатов металлов M и M' (кобальта, марганца, никеля, магния и меди).

В ИК-спектрах монофазных образцов проявились валентные (1280–900 см⁻¹) и деформационные (≤650 см⁻¹) колебания РО₄-группировок, искаженных по сравнению с симметрией идеального тетраэдра.



Рис. 1. Рентгенограммы реакционной смеси для синтеза образца состава $MnNi_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, отожженной при различных температурах (*a*). Рентгенограммы (б) и ИК-спектры (*в*) фосфатов $Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

В рядах M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M – Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; M' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn) получены фосфаты структурного типа NZP (рис. 2). На рентгенограммах образцов, отожженных при низких температурах, помимо рефлексов целевой фазы, присутствовали рефлексы пирофосфата циркония, который при дальнейшем отжиге реагировал с образованием NZPфосфата. Остальные промежуточные фазы, присутствующие в образцах при низких температурах, по-видимому, были аморфны. Температуры синтеза NZP-фосфатов варьировались от 873 до 1473 К, а отдельные образцы были устойчивы до 1973 К.

Рентгенограммы всех полученных NZP-фосфатов проиндицированы в тригональной сингонии с пр. гр. $R\overline{3}$. Данные ИК-спектроскопии подтверждают принадлежность исследованных соединений и твердых растворов к классу ортофосфатов NZP-строения.



Рис. 2. Рентгенограммы реакционной смеси для синтеза образца состава $Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$, отожженной при различных температурах (*a*, знаком + обозначена примесь). Рентгенограммы (б) и ИК-спектры (*в*) фосфатов $Sr_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

Однородность синтезированных SW- и NZP-фосфатов (в пределах однофазных составов) подтверждена данными электронной микроскопии и микрозондового анализа. Их химический состав по результатам элементного анализа соответствовал теоретическим.

Степень окисления марганца в структурах синтезированных фосфатов подтверждена методом спектроскопии ЭПР на примере образцов $MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (SW), $Cd_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (NZP), $Ca_{0.53}Mn_{0.03}Zr_{1.97}(PO_4)_3$ (NZP), $Ca_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (NZP), $Sr_{0.55}Mn_{0.05}Zr_{1.95}(PO_4)_3$ (NZP). Приведенный на рис. 3 ЭПР-спектр изученного NZP-фосфата

представляет собой наложение двух секстетов от компонент И g_{xv} g_z , возникающих вследствие аксиальной симметрии д-тензора для ионов марганца, занимающих октаэдрически координированные позиции структуры. Рассчитанные значения компонент дфактора для всех исследованных образцов соответствовали ионам Mn²⁺.



Рис. 4. Фрагменты структур фосфатов CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*a*), Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄) (*б*) и SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (*b*).



300 320 340 360 *В*, мТл Рис. 3. Спектр ЭПР фосфата Са_{0.53}Mn_{0.03}Zr_{1.97}(PO₄)₃ (NZP, *x* = 0.03).

Для	выявления	распр	оеделения
катионов	M^{2+}	и М	ľ' ²⁺ в
кристаллогра	афических	позиция	к SW-и
NZP-структу	р проведе	ено иссл	іедование
строения	тройны	IX	фосфатов
$CoMn_{0.5}Zr_{1.5}($	(PO ₄) ₃		(SW),
$Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.1}$	$_{3}(PO_{4})_{3}$		(SW),
$MnMg_{0.5}Zr_{1.5}$	$(PO_4)_3$		(SW),
CaCo _{0.5} Zr _{1.5} (1	$PO_4)_3$		(NZP),
Sr _{0.9} Ni _{0.4} Zr _{1.6}	$(PO_4)_3$		(NZP),
SrMg _{0.5} Zr _{1.5} (1	PO ₄) ₃		(NZP),
Sr _{0.9} Cu _{0.4} Zr _{1.6}	5(PO ₄)3	(NZP)	методом
Ритвельда	по данн	ым пор	ошковой
рентгеногра	вии.		

Основу структур обоих типов составляет каркас, в котором можно выделить группировки из двух разных видов октаэдров и трех РО₄-тетраэдров (рис. 4). В SW-структуре колонки каркасобразующих полиэдров ориентированы в двух непересекающихся направлениях, а оставшиеся катионы металлов заселяют тетраэдрически координированные полости между ними. В NZPструктуре колонки полиэдров вытянуты вдоль одного направления – оси с ячейки, а внутри колонок возникает два вида октаэдрически координированных полостей.

Согласно результатам уточнения, в структурах исследованных фосфатов один тип каркаобразующих октаэдров заселен катионами Zr⁴⁺, а в другом статистически распределяются катионы Zr^{4+} и металла в степени окисления +2, сопоставимого с Zr^{4+} по размерам (Ni²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ или Co²⁺). При этом в SW-структуре CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ каркас образован октаэлрами ZrO₆ и (Co/Zr)O₆ (совместно с PO₄-тетраэлрами), а в полостях находятся Co^{2+} и Mn²⁺. Позиции полостей в структурах SW-фосфатов Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄)₃ и MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ заняты наиболее крупными катионами Mn²⁺. В структурах NZP- ϕ oc ϕ atobe CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃, SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ более крупные катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} занимали полости структуры внутри колонок полиэдров, катионы меньшего радиуса встраивались в каркас.

результатам индицирования По рентгенограмм образцов рассчитаны их кристаллографические характеристики. Для SW-фосфатов $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ (М – Co, Mn; M'-Ni, Mg, Cu, Co, Mn) (рис. 5) их концентрационные зависимости в значительной мере определялись радиусом замещающих Zr⁴⁺ ионов. в позициях каркаса. Так, при введении в каркас наименьших по размеру (срели рассматриваемых) ионов Ni²⁺ наблюдалось уменьшение всех линейных (a, b, c) и углового (β) параметра ячейки. Если же в каркас входят несколько более крупные ионы Mg²⁺ при одновременном заполнении полостей Mn²⁺, происходит увеличение размера ячейки в направлении а, хотя оставшиеся линейные параметры при этом уменьшаются вследствие структурных искажений.



 $Mn_{0.5+x}Mg_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}(\delta)$ ot *x*.

сравнительно

размера

приводит

рост

Концентрационные зависимости кристаллографических характеристик NZP-твердых растворов M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ для рядов с различными M²⁺, M'²⁺ имели вид, приведенный на рис. 6*а*, б или в. В системах, где в каркас и полости NZP-структуры входят катионы



сжатию ячейки вдоль оси с с ростом х вследствие замены электростатического отталкивания ионов кислорода в вакантной полости притяжение «небольшой катион кислород» в заполненной. Ширина ячейки а растет с увеличением заселенности полостей структуры. При увеличении размера катионов, заселяющих полости структуры

к

небольшого

небольшому

на

 $(Cd_{0.5+x}Ni_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}),$

заселенности полостей

11

до Sr²⁺ в Sr_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃, высота ячейки *с* тоже начинает расти с ростом содержания этих ионов. Введение в NZP-полости еще более крупных катионов Pb²⁺ в Pb_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ приводит уже не только к увеличению параметра *с* с ростом *x*, но и к деформациям и разворотам PO₄-тетраэдров, связывающих вертикальные колонки полиэдров вдоль оси *c*, в результате чего параметр *a* уменьшается.

Итак, согласно результатам проведенного исследования, в изученных фосфатах катионы в степени окисления +2 занимают одновременно позиции как каркаса, так и полостей структуры типа SW или NZP.

В приведенных рядах каркасных фосфатов наблюдается достаточно общая тенденция (табл. 1): фосфаты, включающие в полости структуры катионы небольших ионных радиусов $(Co^{2+}$ и $Mn^{2+})$, кристаллизуются в структурном типе вольфрамата скандия; фосфаты со сравнительно крупными ионами в полостях каркаса $(Cd^{2+}, Ca, Sr^{2+}, Pb^{2+})$ формируют структуру NZP-типа. При этом даже SW-структура становится более устойчивой случае В фосфатов, включающих в полости более крупные марганца, соизмеримые ионы по размеру с каркасобразующими ионами.

В результате плотной упаковки колонок полиэдров структура SW характеризуется довольно низкой толерантностью изоморфным к замещениям каркасе, поскольку В введение катиона в степени окисления +2дестабилизировало в каркас структуру. Исключение составляют ряды, в которых цирконий замещен на магний. Вероятной причиной этого является близость не только раличсов. но И электроотрицательностей ионов: разность замещаемых электроотрицательностей Zr^{4+} и Mg^{2+} по Л. Полингу составляет 0.02, а Zr^{4+} и остальных M²⁺ – от 0.22 до 0.58. Помимо этого. для марганецсодержащих фосфатов достаточно широкие пределы твердых растворов получены при введении в

Таблица	1.	Концент	рационные	;	пределы
существова	ания	твердых	растворов	В	системах
$M_{0.5+x}M'_{x}Zr$	2-x(P	$(J_4)_{3.}$			

$M_{0.5+x}M_xZ_1$	$f_{2-x}(PO_4)_3.$		
М	Стр.	Μ'	Пределы х
$(r, \text{\AA})^*$	ТИП	(<i>r</i> , Å)	
		Ni (0.69)	$0 \le x \le 0.1$
Co		Mg (0.72)	$0 \le x \le 1.0$
	SW	Cu (0.73)	$0 \le x \le 0.1$
(0.38)		Co (0.745)	x = 0
		Mn (0.83)	$0 \le x \le 0.5$
		Ni	$0 \le x \le 0.7$
Mn	SW	Mg	$0 \le x \le 1.0$
(0.66)	5 W	Cu	$0 \le x \le 0.2$
		Co	x = 0
		Ni	$0 \le x \le 0.2$
		Mg	$0 \le x \le 0.6$
(0,05)	NZP	Cu	x = 0
(0.95)		Co	$0 \le x \le 0.3$
		Mn	$0 \le x \le 0.3$
		Ni	$0 \le x \le 0.4$
C		Mg	$0 \le x \le 1.0$
	NZP	Cu	$0 \le x \le 0.4$
(1.00)		Co	$0 \le x \le 1.0$
		Mn	$0 \le x \le 1.0$
		Ni	$0 \le x \le 0.4$
C		Mg	$0 \le x \le 0.5$
Sr	NZP	Cu	$0 \le x \le 0.5$
(1.18)		Со	$0 \le x \le 0.5$
		Mn	$0 \le x \le 0.3$
		Ni	$0 \le x \le 0.5$
DI		Mg	$0 \le x \le 0.7$
Pb	NZP	Cu	$0 \le x \le 0.5$
(1.19)		Co	$0 \le x \le 0.6$
		Mn	$0 \le x \le 0.7$
Ra		Ni Ma Cu	
(1.25)	NZP	C_0 Mn	x = 0
(1.33)		CO, WIII	
[^] ионный	радиус	катиона	металла с

nombin	Радпус	Kuino	ine natina	v
координа	ционным	числом,	соответствующ	ИМ
данной ст	груктурной	й позиции	ſ.	

каркас ионов никеля, поскольку это приводит к уменьшению среднего размера каркасобразующих ионов, а следовательно, увеличению соотношения размеров ионов в полостях (M^{2+}) и каркасе структуры (Zr^{4+}/M^{2+}). Среди кобальтсодержащих фосфатов твердые растворы в заметных пределах получены также в ряду Со_{0.5+x}Mn_xZr_{2-x}(PO₄)₃, однако

структурное исследование, проведенное в предыдущей главе, свидетельствует, что в их ячейке более крупные (по сравнению с Co²⁺) ионы Mn²⁺ занимают позиции полостей.

Структура NZP характеризуется большей прочностью и пластичностью каркасной постройки и, следовательно, изоморфной емкостью по сравнению со структурой фосфатов SW типа. При этом радиус катиона, занимающего полости, оказывает заметное влияние на деформации каркаса структуры и возможности изоморфных замещений в нем. Так, в кадмийсодержащих системах пределы изоморфной смесимости были невелики. Размер и электронное строение ионов Ca²⁺, по-видимому, являются оптимальными для NZP-полостей и заметно стабилизируют структуру, увеличивая пределы твердых растворов в большинстве систем. Однако в рядах Ca_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M' – Ni, Cu) смесимости Zr⁴⁺ и M'²⁺ может препятствовать ян-теллеровское искажение медь- и никельсодержащих октаэдров. Дальнейшее увеличение радиуса иона в полостях до размеров Sr²⁺ и Pb²⁺ несколько снижает устойчивость тройных NZP-фосфатов, при этом пределы смесимости в различных системах становятся близки.

В целом, в большинстве NZP-систем $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ соблюдается общая для NZPсоединений тенденция, когда оптимальными условиями структурообразования являются включение в полости сравнительно крупных элементов, склонных образовывать ионный тип связи, а в каркас – элементов небольших размеров со значительной долей ковалентности связи металл – кислород. Однако самые крупные ионы бария входят в NZPполости только в небольших пределах в составе образцов с x = 0.

ГЛАВА 4. Физико-химические свойства каркасных фосфатов, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2 4.1. Теплофизические характеристики

Возможность образования твердых растворов в рядах каркасных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 открывает широкие возможности регулирования их теплового расширения. Для этого важно выявить влияние различных факторов на деформируемость структуры при нагревании, в том числе, размерного фактора и заселенности полостей в конкретных системах фосфатов.

Для выявления влияние размерного фактора на термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) NZP-фосфатов, в структуре которых полости внутри колонок полиэдров полностью заняты катионами в степени окисления +2, проведено исследование фосфатов $MM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (x = 0.5): Ca $Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, SrCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃, Pb $Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, Pb $Cu_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ методом терморентгенографии.

Коэффициенты теплового расширения тройных NZPфосфатов в изученных интервалах температур приведены в табл. 2. Все перечисленные образцы относятся к среднерасширяющимся материалам (средний ТКЛР находится в интервале от 2 до 8 К⁻¹). Наиболее значительны термические деформации анизотропия И расширения фосфата

Таблица 2. Коэффициенты теплового расширения фосфатов MM'0.5Zr_{1.5}(PO₄)₃.

φοεφαιού μποι 0.5211.5(1 04)3.				
		ТК	ЛР •1	$0^{6}, \mathrm{K}^{-1}$
Состав	a	$a \alpha_c$	0	анизотропия
	u_a		u_{av}	$ \alpha_a - \alpha_c $
$CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	-0.3	7.7	2.3	8.0
SrCu _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	6.9	3.4	5.7	3.5
PbMg _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	1.9	2.6	2.1	0.7
PbCu _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	4.9	7.3	5.7	2.4

CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ со сравнительно небольшими катионами в NZP-полостях. Увеличение размера катиона, занимающего полости, до Sr²⁺ и Pb²⁺ деформирует ячейку при комнатной температуре, что при нагревании нивелирует различия между направлениями в ячейке и значительно понижает анизотропию расширения. При этом на абсолютные значения осевых ТКЛР и, следовательно, α_{av} , влияет также и каркасобразующий катион. Из сравнения данных по фосфатам PbM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (M' – Mg, Cu) видно, что введение в каркас ионов меди усиливает структурные деформации при нагревании (возможно,

вследствие ян-теллеровского искажения медьсодержащих полиэдров). Значения ТКЛР PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ близки к малорасширяющимся соединениям.

Влияние заселенности полостей на тепловое расширение NZP-фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 охарактеризовано для систем $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr). Различный размер катионов, занимающих полости структуры, обуславливал различный характер термических деформаций фосфатов в изученных рядах. Для фосфата Cd_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (x = 0) при нагревании наблюдалось значительное расширение структуры вдоль оси c и небольшое уменьшение параметра a ($\alpha_a = -2.26 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, $\alpha_c = 7.16 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹). Он характеризуется небольшим значением среднего ТКЛР ($\alpha_{av} = 0.88 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹), однако анизотропия его расширения достаточно велика ($|\alpha_a - \alpha_c| = 9.42 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹). В системе Cd_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃ с ростом x постепенное заполнение полостей структуры небольшими катионами лишь незначительно увеличивало оба значения осевых ТКЛР фосфатов до $\alpha_a = -1.02 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, $\alpha_c = 10.80 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ ($\alpha_{av} = 2.92 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ и | $\alpha_a - \alpha_c$ | = 11.82 \cdot 10^{-6} K⁻¹) для Cd_{1.1}Mg_{0.6}Zr_{1.4}(PO₄)₃ (x = 0.6).

Для крайнего члена ряда Sr_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (x = 0) наблюдалось увеличение обоих параметров ячейки *а* и *с* с ростом температуры ($\alpha_a = 4.60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 0.85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что также соответствует небольшому значению $\alpha_{av} = 3.35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), но заметной (хотя и меньшей по сравнению с фосфатами кадмия) анизотропии

 α_c $3.75 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹). $(|\alpha_a|$ = В ряду $Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с ростом x наблюдалось увеличение коэффициента α_c и уменьшение α_a (рис. 7). Такие зависимости ТКЛР от состава позволяют спрогнозировать состав фосфата с близкой к нулю анизотропией теплового расширения при сохранении малого среднего коэффициента расширения. При x = 0.18 в точке пересечения концентрационных зависимостей ТКЛР лостигается нулевая анизотропия Коэффициенты расширения. теплового расширения ближайшего к этой точке изученного фосфата $Sr_{0.7}Mg_{0.2}Zr_{1.8}(PO_4)_3$ (x = 0.2) составили: $\alpha_a = 3.73 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, $\alpha_c = 4.28 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, $\alpha_{av} = 3.92 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, |\alpha_a - \alpha_c| = 0.55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$



Небольшие значения средних коэффициентов теплового расширения и малая анизотропия расширения изученных NZP-фосфатов позволяют надеяться на успех в разработке на их основе керамик, устойчивых к тепловым ударам.

Измерена температурная зависимость теплоемкости фосфатов $Pb_{0.5+x}Mg_{x}Zr_{2-x}(PO_{4})_{3}$ (x = 0, 0.5) (рис. 8). Согласно данным ДСК, вблизи комнатной температуры фосфаты исследованные обратимые претерпевают фазовые переходы, которые можно отнести к переходам G-типа по термодинамической

классификации Мак-Каллафа.



Рb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (*a*) и PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO4)3 (б).

Для изучения природы этих фазовых превращений проведено структурное исследование Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ при температурах 173 и 473 К методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии (рис. 9). Обе полиморфные модификации фосфата относятся к NZP-типу структуры, и в обоих случаях уточнение проведено в рамках пр. гр. *R*3, которая характеризуется расщеплением кристаллографических позиций (6*a*) в полостях внутри колонок полиэдров на два типа неэквивалентных позиций (3*a* и 3*b*). В структурах большинства NZP-соединений состава M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ позиции полостей одного типа (3*а* или 3b) заняты катионами M²⁺, а другой тип остается вакантным. При этом катионы M²⁺ характеризуются октаэдрическим окружением с шестью связями металл-кислород одинаковой длины. Однако в случае Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ катионы Pb²⁺, занимающие полости структуры, обладают стереоактивной 6s² электронной парой, как правило, приводящей к искажению свинец-кислородных полиэдров [1, 2]. Вследствие этого, ионы Pb²⁺ смещены из центров октаэдрически координированных оказываются полостей (разупорядочены), и симметрия их позиций понижается до 18*f*. С повышением температуры наблюдается увеличение степени разупорядочения катионов свинца, сопровождающееся бо́льшим искажением октаэдров PbO₆ (рис. 9б). Таким образом, полиморфные переходы на теплоемкости изученных фосфатов обусловлены ростом позиционной кривых разупорядоченности катионов свинца в полостях NZP-структуры.

Отметим, что переход на кривой теплоемкости PbMg0.5Zr1.5(PO4)3 происходил при

более низких температурах, чем для Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃, а скачок теплоемкости при был менее этом выраженным (рис. 8). Это можно объяснить тем, что в структуре $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ катионы Pb²⁺ полностью заселяют полости внутри колонок каркасобразующих полиэдров и, следовательно, возможности структурных деформаций за счет смещения этих ионов ограничены.

исключением

За



Рис. 9. Фрагмент кристаллической структуры Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ при 173 К (*a*), искажение октаэдров PbO₆ при 173 К и 473 К (б). Длины связей приведены в Å.

областей переходов, теплоемкость обоих фосфатов не имеет особенностей и плавно возрастает во всем изученном интервале температур, а при высоких температурах приближается к значениям, оцененным по правилу Дюлонга и Пти: $C_p^{0} = 3RN$, где R – универсальная газовая постоянная, N – число атомов в формульной единице. Рассчитанные и экспериментальные (при 660 K) значения теплоемкости составили 436 и 388 Дж/(моль·K) для Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃, 449 и 416 Дж/(моль·K) для PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃. Таким образом, отклонение экспериментальной теплоемкости NZP-фосфатов от предсказанной по правилу Дюлонга и Пти при высоких температурах не превышает 13%.

По величинам абсолютных энтропий кристаллического фосфата $S^{0}(Pb_{0.5}Zr_{2}(PO_{4})_{3}, \kappa, 298.15 \text{ K}) = 328.2(1.0) Дж/(моль·K) и соответствующих простых веществ: <math>S^{0}(Pb, \kappa, 298.15 \text{ K}) = 64.80(30) Дж/(моль·K), S^{0}(Zr, \kappa, 298.15 \text{ K}) = 38.994(167) Дж/(моль·K), S^{0}(P, \kappa, 298.15 \text{ K}) = 41.09(25) Дж/(моль·K), S^{0}(O_{2}, r, 298.15 \text{ K}) = 205.152(5) Дж/(моль·K) рассчитана стандартная энтропия образования изученного соединения <math>\Delta_{f}S^{0}(Pb_{0.5}Zr_{2}(PO_{4})_{3}, \kappa, 298.15 \text{ K}) = -1136.4(1.3) Дж/(моль·K). Полученная величина соответствует процессу:$

$$0.5Pb(\kappa) + 2Zr(\kappa) + 3P(\kappa, 6елый) + 6O_2(\Gamma) = Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$$
 (к).

Температурные зависимости измеренной температуропроводности NZP-керамик состава $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr, Pb; x = 0, 0.5) показаны на рис. 10. Для изученных образцов наблюдалось монотонное уменьшение коэффициента температуропроводности с ростом температуры.



фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

Граничные значения температуропроводности и рассчитанные по ним значения теплопроводности фосфатов приведены в табл. 3. Можно проследить тенденцию увеличения температуро- и теплопроводности NZPкерамик $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с ростом радиуса катиона, занимающего полости структуры, что вероятно обусловлено более эффективной передачей тепла крупными ионами с бо́льшими амплитудами тепловых колебаний. Наибольшие значения температуро-И теплопроводности свинецсодержащих фосфатов также могут обусловлены разупорядочением быть катионов Pb^{2+} , как было ранее показано структурными исследованиями. Увеличение числа атомов в элементарной ячейке фосфатов (при изменении x от 0 до 0.5) также повышало их температуро- и теплопроводность.

В целом, значения теплопроводности изученных фосфатов хорошо согласуются с литературными данными о теплопроводности других NZP-керамик (0.6–1.4 Вт/(м·К) при температурах 298–873 К [3-7]). Температуро- и теплопроводность изученных каркасных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 ниже, чем у промышленного стабилизированного диоксида циркония ZrO₂ ($a = 0.82 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\lambda = 1.60 \text{ Вт/(м·K)}$ при 473 К [8, 9]) – известного огнеупора, являющегося, в частности, главным керамикообразующим компонентом теплоограждающих конструкций высокотемпературных печей.

Высокая термическая устойчивость изученных керамик на каркасных фосфатов основе В сочетании с ИХ малым тепловым расширением (при его низкой анизотропии), низкой а также температуро-И теплопроводностью позволяют рассматривать ИХ как перспективные высокостойкие теплоизоляторы огнеупорные И материалы.

Таблица 3. Температуро- и теплопроводность керамик M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃.

$x c pamink 1 v 10.5 + x 1 v 1 g_x 2 x 2 x (1 0 4)3.$				
Состав	<i>а</i> , мм ² /с	λ, Вт/(м·К)		
	298–473 K	при 473 К		
$Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	0.22 - 0.18	0.44		
CdMg0.5Zr1.5(PO4)3	0.23 - 0.19	0.48		
Sr _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	0.24 - 0.20	0.49		
SrMg _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	0.25 - 0.22	0.55		
$Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	0.54 - 0.44	0.90		
$PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	0.65 - 0.52	1.05		

4.2. Каталитические характеристики

Перспективной областью применения каркасных фосфатов является использование их в качестве эффективных катализаторов конверсии спиртов для получения важных промышленных продуктов, в частности, альдегидов, олефинов, простых эфиров и др.

Перед проведением каталитических испытаний порошков каркасных фосфатов охарактеризована их удельная поверхность и параметры пористой структуры на примере катализаторов M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ с M – Mn (SW) и Ca (NZP). Согласно полученным

результатам, удельная площадь поверхности фосфатов варьировалась от 14 до 32 м²/г, а удельный объем пор в образцах составлял от 0.03 до 0.11 мл/г. В рядах $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с ростом *x* прослеживалась тенденция уменьшения площади поверхности, наиболее четко проявившаяся для фосфатов SW-строения. Это можно объяснить небольшим понижением температуры синтеза целевого фосфата при введении в его состав иона-допанта (никеля), что в случае отжига всего ряда фосфатов при одинаковой температуре приводит к улучшенному спеканию фосфатов с большим значением *x*.

Каталитическая активность двойных фосфатов M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ структурных типов SW (M – Mg, Co, Mn) и NZP (M – Cd, Ca, Sr, Pb) изучена в реакциях риформинга этанола в инертной атмосфере. На всех изученных катализаторах наблюдалось три основных направления конверсии этанола: внутри– и межмолекулярная дегидратация (с образованием этилена и диэтилового эфира, соответственно)

 $C_{2}H_{5}OH \leftrightarrow C_{2}H_{4} + H_{2}O,$ $2C_{2}H_{5}OH \leftrightarrow C_{2}H_{5}OC_{2}H_{5} + H_{2}O,$

а также дегидрирование до ацетальдегида

 $C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2.$

Температурные зависимости степени конверсии этанола на катализаторах M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ показаны на рис. 11. Для всех исследованных образцов наблюдалось увеличение степени конверсии с ростом температуры, и лишь для Mg_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ кривая приближалась к насыщению при высоких температурах. В большинстве рассмотренных случаев преимущественно шла реакция дегидрирования этанола с образованием ацетальдегида.

Конверсия этанола фосфатах на SW- $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ строения возрастала с уменьшением радиуса катиона M^{2+} от Mn до Mg, селективность однако катализаторов по ацетальдегиду при этом уменьшалась из-за возрастания роли конкурирующей реакции образования этилена. Ввиду совокупности этих факторов, наиболее



перспективным из SW-катализаторов получения ацетальдегида можно считать $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($W_{C_2H_5OH} = 42\%$, $S_{CH_3CHO} = 55\%$ при 673 K).

В ряду фосфатов $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ NZP-строения не наблюдалось четкой зависимости степени конверсии этанола от размерного фактора. Наилучшими характеристиками степени конверсии этанола и селективности по ацетальдегиду характеризовался фосфат $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($W_{C_2H_5OH} = 70\%$, $S_{CH_3CHO} = 78\%$ при 673 K).

Согласно результатам исследования фазообразования в рядах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – металлы в степени окисления +2), приведенным в главе 3, катионы Mn^{2+} и Ca^{2+} за счет своих оптимальных размеров и электронного строения оказывают стабилизирующее влияние на SW- и NZP-структуры. По-видимому, каркасные фосфаты с большей структурной стабильностью характеризуются и лучшими каталитическими характеристиками, прежде всего, показателями селективности.

Влияние замещения в каркасных позициях циркония металлом в степени окисления +2 на каталитические характеристики фосфатов изучено на примере рядов $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с M – Mn (SW) и Ca (NZP).

Для марганецсодержащих SW-катализаторов варьирование состава твердого раствора *x* практически не влияло на степень конверсии этанола, однако заметно меняло направление процесса (рис. 12*a*). Если для $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0) все три реакции (дегидрирования, межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации) шли с заметной селективностью, то с ростом *x* селективность катализатора по ацетальдегиду возрастала от 55% до 81% (при 673 K). Это позволяет предположить, что активными центрами реакции дегидрирования в структуре катализаторов $Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ являются ионы Mn^{2+} или Ni^{2+} .

Степень конверсии спирта на кальцийсодержащих NZP-катализаторах снижалась ростом с x, что преимущественно связано с уменьшением количества этанола, превращаемого В ацетальдегид (рис. 12б). Если увеличение х обуславливает снижение количества центров каталитических дегидрирования В составе фосфатов

 $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3,$ то, вероятно, такими центрами могут являться ионы Zr^{4+} , а ионы Ca^{2+} и Ni²⁺ не участвуют в процессе синтеза альдегида.

Совокупность данных по каталитическому

исследованию

рассматриваемых фосфатных систем позволяет заключить, что образование ацетальдегида из этанола происходит на активных



Рис. 12. Температурные зависимости селективности продуктов конверсии этанола на катализаторах $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с M - Mn(a), Са (б).

центрах, образованных катионами Zr^{4+} и Mn^{2+} (а также соседними ионами кислорода [10]). При этом на каталитические характеристики влияют и общие показатели стабильности структуры, вследствие чего наилучших характеристик по синтезу ацетальдегида удалось достичь для фосфата NZP-строения (Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃).

Итак, преимущественным направлением конверсии этанола на изученных фосфатных катализаторах было его дегидрирование, выход же продуктов дегидратации – диэтилового эфира и этилена – был невелик. Рассчитанные значения энергий активации межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации этанола хорошо согласуются с литературными данными по дегидратации метанола на других NZP-катализаторах (85–130 кДж/моль [11]) и свидетельствуют о различной природе активных центров протекания этих реакций.

В целом, результаты исследования свидетельствуют о том, что лучшей селективностью по ацетальдегиду характеризовались катализаторы $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ с М – Mn (x = 0.3, 0.5) и Ca (x = 0): $S_{CH_3CHO} = 78-81\%$ при 673 К. Однако из-за невысокой степени конверсии этанола на марганецсодержащих катализаторах выход ацетальдегида на них не превышал 34% от теоретически возможного. Кальцийсодержащий NZP-фосфат Са_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ является селективным катализатором синтеза ацетальдегида, по значению выхода (55% при 673 К) превосходящим известные цеолитные катализаторы (табл. 4), но уступающим катализаторам на основе благородных металлов (однако на них в большинстве случаев ацетальдегиду сопутствовал диэтиловый эфир).

	1		
Состав / Т, К	$S_{CH_3CHO},\%$	$A_{CH_3CHO},\%$	Литература
Ca _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃ /673	78	55	—
Mn _{0.8} Ni _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃ /673	81	34	_
MnNi _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃ /673	81	33	_
Mg-клиноптилолит/723	9	7	[12]
K-MgO/SiO ₂ /723	43	23	[12]
2%Au/MCM-41/673	90	86	[13]
1%Au/SiO ₂ /723	90	63	[13]
8%Mo-1%CeO _x /SnO ₂ /543	30	30	[13]

Таблица 4. Характеристики катализаторов дегидрирования этанола.

Устойчивость NZP-структуры к действию высоких температур, тепловых ударов и агрессивных сред в сочетании с относительно небольшой стоимостью производства Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ делает этот материал конкурентоспособным по сравнению с известными катализаторами получения ацетальдегида.

выводы

- 1. Фосфаты состава M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M, M' Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) синтезированы золь-гель методом и охарактеризованы методами порошковой рентгенографии, ИК–спектроскопии, электронной микроскопии и микрозондового анализа, электронного парамагнитного резонанса.
- 2. Исследованы закономерности фазообразования в изученных рядах фосфатов. Установлена кристаллизация образцов в структурных типах NaZr₂(PO₄)₃ (NZP) и Sc₂(WO₄)₃ (SW). Выявлены концентрационно-температурные пределы реализации твердых растворов. Прослежены корреляции между химическим составом фосфатов, их строением и кристаллографическими характеристиками.
- 3. Методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии изучены кристаллические структуры фосфатов CoMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (SW), Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO₄)₃ (SW), MnMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (SW), CaCo_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (NZP), Sr_{0.9}Ni_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ (NZP), SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (NZP), Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO₄)₃ (NZP) при T = 298.15 К. Установлены особенности распределения катионов в степени окисления +2 в позициях каркаса и полостей их структур.
- 4. Изучены теплофизические свойства представителей фосфатов $M_{0.5+x}M'_{x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$: расширение, теплоемкость, температуротепловое И теплопроводность. Результаты структурного исследования Pb_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (NZP) при T = 173 и 473 К позволили установить природу полиморфного превращения, обнаруженного на кривой теплоемкости этого соединения. Установлена взаимосвязь между химическим составом и теплофизическими свойствами каркасных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2. Отдельные фосфаты по уровню теплофизических характеристик превосходят известные промышленные огнеупоры и низкорасширяющиеся керамики.
- 5. Исследованы каталитические характеристики двойных M_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ (M Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb) и тройных M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M Mn, Ca) фосфатов в модельной реакции риформинга этанола. Проиллюстрирована зависимость степени конверсии спирта и селективности катализаторов от их химического состава и параметров пористой структуры. Фосфат Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ проявил себя перспективным селективным катализатором получения ацетальдегида.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Larregola S.A. The role of the Pb2+ 6s lone pair in the structure of the double perovskite Pb₂ScSbO₆. / Larregola S.A., Alonso J.A., Pedregosa J.C. et al. // Dalton Trans. – 2009. – Iss. 28. – P. 5453-5459.

2. Larregola S.A. Effect of the Pb2+ lone electron pair in the structure and properties of the double perovskites $Pb_2Sc(Ti_{0.5}Te_{0.5})O_6$ and $Pb_2Sc(Sc_{0.33}Te_{0.66})O_6$: relaxor state due to intrinsic partial disorder. / Larregola S.A., Alonso J.A., Alguero M. et al. // Dalton Transactions. – 2010. – V. 39. – Iss. 21. – P. 5159-5165.

3. Daniel J. Gregg. The thermophysical properties of calcium and barium zirconium phosphate. / Daniel J. Gregg, Inna Karatchevtseva, Gerry Triani, Gregory R. Lumpkin, Eric R. Vance. // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V. 441. – P. 203–210.

4. Dean-Mo Liu. Thermal diffusivity of porous $(Ca_{1-x}Mg_x)Zr_4(P0_4)_6$ ceramic. // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 36. – P. 350-353.

5. D.-M. Liu. Thermal conduction behaviour of $(Ca,X)Zr_4(PO_4)_6$ ceramic (X = Li, Mg, Zr). // J. Mater. Sci. Lett. – 1994. – V. 13. – P. 129–130.

6. J. Brown. Ceramic materials with low thermal conductivity and low coefficients of thermal expansion. / J. Brown, D. Hirschfeld, D.M. Liu, Y. Yang, T. Li, R.E. Swanson, S. Van Aken, J.M. Kim. // United States Patent. – 1992. – V. 102. – №5. – P. 836.

7. D.-M. Liu. Therman Expansion and Crystal Chemistry of (Sr_{1-x}, K_{2x})Zr₄(PO₄)₆ Ceramic. / D.-M. Liu, L.-J. Lin and C.-J. Chen. // J. Appl. Cryst. – 1995. – V. 28. – P. 508-512.

8. Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашпоров и др. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М., 1992. – 184 с.

9. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, – 1993. 187 с.

10. Lamia Saad / Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration-dehydrogenation of isobutanol. / Lamia Saad and Mary Riad. // J. Serb. Chem. Soc. $-2008. - V.73. - N_{\odot} 6. - P. 997-1009.$

11. Суханов, М. В. Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов со структурой NaZr₂(PO₄)₃ / М. В. Суханов, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, В. И. Петъков, Γ. Ф. Терещенко. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 4. – С. 622–626.

12. N. Godová Catalytic conversion of ethanol into alkenes and acetaldehyde / N. Godová, B. Horváth // Acta Chimica Slovaca – 2018. – V. 11. – P. 11.

13. T. Takei Synthesis of acetoaldehyde, acetic acid, and others by the dehydrogenation and oxidation of ethanol / T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta // Catalysis Surveys from Asia -2011. - V. 15. - P. 80.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Mayorov Pavel.** Catalytic properties of the framework-structured zirconium-containing phosphates in ethanol conversion / **Pavel Mayorov**, Elena Asabina, Anna Zhukova, Diana Osaulenko, Vladimir Pet'kov, Dmitry Lavrenov, Andrey Kovalskii, Alexander Fionov // Research on Chemical Intermediates. – 2021. – V. 47. – Is. 9. – P. 3645-3659.

2. Перова, Е.Р. Структурообразование и тепловое расширение фосфатов М_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO₄)₃ (M – Cd, Sr) / Е.Р. Перова, **П.А. Майоров**, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, А.М. Ковальский // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 7.– С. 776-782.

3. Майоров П.А. Строение и термодинамические свойства фосфатов $Pb_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0, 0.5) / П.А. Майоров, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, А.М. Ковальский // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 5. С. 660–668.

4. **Майоров П.А.** Сложные фосфаты со структурой типа NZP состава $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Cd, Sr, Pb; M' = Ni, Cu; 0 ≤ x ≤ 2) / **П.А. Майоров**, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, Е.Ю. Боровикова, А.М. Ковальский // Журнал неорганической химии. 2019. – Т. 64. – № 6. – С. 587-593.

5. Асабина Е.А. Синтез и строение фосфатов циркония и металлов (Ni, Cu, Co, Mn) в степени окисления +2 / Е.А. Асабина, **П.А. Майоров**, В.И. Петьков, А.М. Ковальский, Е.Ю. Боровикова // Журнал неорганической химии. 2019. – Т. 64. – № 6. – С. 237-242.

6. Asabina E.A. Synthesis, Structure and Properties of NZP/NASICON Structured Materials / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, **P.A. Mayorov**, A.V. Markin, N.N. Smirnova, A.M. Kovalyskii, A.A. Usenko // International Journal of Materials and Metallurgical Engineering. 2019. – V. 13. – N 12. – P. 576-583.

7. Asabina Elena, Synthesis, structure and thermal expansion of the phosphates $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M'– metals in oxidation state +2) / Elena Asabina, Vladimir Pet'kov, **Pavel Mayorov**, Dmitry Lavrenov, Igor Shchelokov, Andrey Kovalsky // Pure and Applied Chemistry. – 2017. – V. 89. – .Nº 4. – P. 523-534.

8. Жукова А.И. Каркасные фосфаты с d-металлами как катализаторы превращения этанола / А.И. Жукова, Д.А. Осауленко, **П.А. Майоров**, Е.А. Асабина, В.И. Петьков // Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 30 июня – 2 июля 2021, г. Иваново. С. 316-317.

9. Майоров П.А. Исследование каталитических свойств фосфатов d-переходных металлов. / П.А. Майоров, А.И. Пылинина, Е.А. Асабина // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) 20-22 апреля 2021 г., Нижний Новгород, С. 161.

10. Asabina E.A. Synthesis, Structure and Properties of NZP/NASICON Structured Materials / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, **P.A. Mayorov**, A.V. Markin, N.N. Smirnova, A.M. Kovalyskii, A.A. Usenko // ICCAM 2020: 22nd International Conference on Ceramics and Advanced Materials. January 20-21, 2020, London, United Kingdom. Part XI, P. 1260-1267.

11. **Maiorov P.A.** Calorimetric study of complex lead-containing phosphates / **P.A. Maiorov**, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, A.V. Markin, N.N. Smirnova, A.M. Kovalyskii // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020). Book of Abstracts. July 6th 2020, Moscow, Russia. P. 134.

12. Perova E.R. Synthesis and thermophysical properties of phosphates $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr) / E.R. Perova, **P.A. Maiorov**, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, A.M. Kovalysky // International conference "Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)". Abstracts. 17-18 November 2020, Nizhny Novgorod, P. 50.

13. **Mayorov P.A.** Catalytic properties of framework-structured phosphates, containing d-transition metals. / **P.A. Mayorov**, E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, L.S. Akhmedova, A.I. Zhukova

// International scientific conference «Catalysis for a sustainable World». Abstracts. December 15-18, 2020, Moscow, Russia. P. 51.

14. Asabina Elena. Synthesis, structure and thermal expansion of the mineral-like framework phosphates. / Elena Asabina, Vladimir Pet'kov, Aleksandr Shipilov, Irina Glukhova, **Pavel Maiorov**, Artem Alekseev // Global Chemistry Congress. June 10-12, 2019. Rome, Italy. P. 37.

15. Asabina E.A. Thermal expansion of the phosphates with kosnarite and langbeinite type structures. / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, A.S. Shipilov, A.A. Alekseev, **P.A. Mayorov**, I.O. Glukhova // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. Book of Abstracts. June 19-23, 2019, St. Petersburg, Russia. P. 58.

16. **Майоров П.А.** Структурообразование и тепловое расширение коснаритоподобных цирконийсодержащих фосфатов. / **П.А. Майоров**, Е.А. Асабина, В.И. Петьков // Сборник тезисов конференции «Кристаллохимия в пространстве и времени». Научные чтения, посвященные 70-летию кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ. 2019, Москва. С. 81-82.

17. Asabina E.A. Thermodynamic properties of the crystalline lead-containing NZP-phosphates. / E.A. Asabina, **P.A. Mayorov**, V.I. Pet'kov, A.V. Markin, N.N. Smirnova // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). Abstracts. June 26-30, 2017, Novosibirsk, Russia. P. 162.

18. Петьков В.И. NZP-керамика с регулируемыми и близкими к нулевому коэффициентами теплового расширения. / В.И. Петьков, Е.А. Асабина А.С. Шипилов, И.А. Щелоков, М.В. Суханов, А.С. Дмитриенко, А.А. Алексеев, Д.А. Лавренов, **П.А. Майоров** // Керамика и композиционные материалы: Доклады IX Всероссийской научной конференции. 23-26 мая 2016 г., г. Сыктывкар. С. 174-176.

19. Asabina E.A. Synthesis, structure and thermophysical properties of the phosphates $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' - metals in oxidation state +2) / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov, **P.A. Mayorov**, V.E. Shatunov, I.A. Shelokov, A.V. Markin, A.M. Kovalsky // 12th International Conference. Solid State Chemistry 2016. Book of Abstracts. 18th-23rd September 2016. Prague, Czech Republic. P. 44.

20. Asabina Elena. NZP-phosphates, containing metals in oxidation state +2, as new materials with regulated thermal expansion. / Elena Asabina, Vladimir Pet'kov, Igor Shchelokov, Vasily Shatunov, **Pavel Maiorov** // 15th Europian Conference on Solid State Chemistry (15th ECSSC). Book of Abstracts. August 23-26, 2015. Vienna, Austria. P. 115.